

2/83

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DES MINES ET DE LA METALLURGIE



15X

PROJET DE FIN D'ETUDES

EVOLUTION DE LA STRUCTURE DE SOLIDIFICATION DES
ALLIAGES EN FONCTION DE LA COMPOSITION ET DES
CONDITIONS DE REFROIDISSEMENT

— CAS DES ALLIAGES PLOMB-ETAIN —

Sujet propose par

M^E B SCHMIDT

Etudie par

M^E ALLEM-RAFIK

Dirige par

M^F M ZMUDA

à la mémoire de mon père

à ma chère mère

à mes chers frères

à ma chère soeur

à toute ma famille

à mes amis

- R E M E R C I E M E N T S -

J'adresse mes vifs et sincères remerciements à Monsieur SALHI, chef du département, pour toute l'aide qu'il m'a apportée durant la préparation de ce projet et pour m'avoir facilité toutes les démarches auprès des Sociétés Nationales pour la réalisation de mes expériences.

A cet égard, je remercie particulièrement Monsieur ZMUDA, mon promoteur, qui m'a fait profiter de son expérience de même des rapports cordiaux qu'il a su entretenir.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Messieurs SCHMITT et SATHYARAJ, chacun dans son domaine a beaucoup contribué à ma formation, et pour leurs précieux conseils.

Je remercie également tous les professeurs qui ont contribué à ma formation.

J'exprime ma vive gratitude à l'ensemble du personnel du Laboratoire de Mécanique et de la Fonderie du S.N.V.I de Rouiba, ainsi que le personnel du Laboratoire Central de la Base Logistique de Beni-Mered; pour m'avoir aidé à compléter mon travail expérimental.

- T A B L E D E S M A T I E R E S -

INTRODUCTION 3

PREMIERE PARTIE : EXPOSE THEORIQUE

I - MECANISME DE LA SOLIDIFICATION 5

1 - INTRODUCTION 5

2 - GERMINATION 5

2.1 - ETUDE QUALITATIVE 6

2.2 - GERMINATION HETEROGENE 7

2.3 - SURFUSION 8

2.4 - GROSSEUR DU GRAIN 9

3 - CROISSANCE ET FORME DES CRISTAUX 9

3.1 - FACIES CRISTALLIN 10

3.2 - CAS D'UN GRADIENT DE TEMPERATURE POSITIF DANS LE LIQUIDE: LA
SURFUSION DECROIT SI ON S'ELOIGNE DANS LE LIQUIDE 11

3.3 - CAS OU LA SURFUSION CROIT EN S'ELOIGNANT DANS LE LIQUIDE 11

3.3.1 - Surfusio n d'origine thermique, dans le cas d'un métal pur . 12

3.3.2 - Surfusio n constitutionnelle, dans le cas d'un alliage ... 12

3.3.3 - Cristallographie de la croissance dendritique 15

3.3.4 - Orientation préférentielle dans les métaux et alliages .. 17

3.3.5 - Structure obtenue après solidification 17

II - DIAGRAMME BINAIRE D'EQUILIBRE 19

1 - DESCRIPTION DU SYSTEME PLOMB-ETAIN 19

2 - SOLIDIFICATION DANS LES CONDITIONS REELLES 20

3 - SOLIDIFICATION EUTECTIQUE 21

III - HETEROGENEITES LORS DE LA SOLIDIFICATION DES LINGOTS OU PIECES
MOULEES, texture de solidification 23

1 - HETEROGENEITE STRUCTURALE 23

1.1 - TEXTURE APPARAISSANT LORS DE LA SOLIDIFICATION DES LINGOTS .. 23

1.1.1 - Zone de la peau 24

1.1.2 - Zone basaltique 24

1.1.3 - L'arrêt de la cristallisation basaltique 25

1.1.4 - Zone équiaxe 26

1.2 -	TEXTURE APPARAISSANT LORS DE LA SOLIDIFICATION DES PIECES MOULEES	26
1.2.1 -	Moulage en sable	26
1.2.2 -	Moulage en coquille	27
2 -	HETEROGENEITE DE COMPOSITION CHIMIQUE	27
2.1 -	HETEROGENEITE MINEURE, ou microségrégation	27
2.2 -	HETEROGENEITE MAJEURE, ou macroségrégation	28
3 -	TEXTURE D'IMPURETES	30
4 -	RETASSURE	30
4.1 -	RETASSURE DANS LES LINGOTS	30
4.2 -	RETASSURE DANS LES PIECES MOULEES	31
4.3 -	MICRORETASSURES	31
IV -	UTILISATIONS PRATIQUES DE LA THEORIE DE LA SOLIDIFICATION	32
1 -	LINGOTS	32
2 -	MOULAGE	32
3 -	APPLICATIONS SPECIALES	33

PLANCHES

I -	GRAPHIQUES	34
II -	MICROGRAPHIES	41

DEUXIEME PARTIE : MATERIAU ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I -	DONNEES GENERALES SUR LE PLOMB ET L'ETAIN	44
1 -	PLOMB	44
2 -	ETAIN	44
II -	APPAREILLAGE	45
1 -	CONFECTION DES FOURS	45
a -	Matériau de base	45
b -	Constitution du four	46
c -	Montage électrique	46
d -	Etalonnage du four	46
2 -	CONFECTION DES MOULES	47
3 -	DECOUPE DES ECHANTILLONS ET PREPARATION DES ALLIAGES	47

III - ELABORATION DES ALLIAGES	48
1 - FUSION	48
2 - COULEE	48
IV - ANALYSE THERMIQUE	49
1 - CONDITIONS OPERATOIRES	49
2 - RESULTATS	50
3 - DISCUSSION	50
V - MICROGRAPHIE	51
1 - CONDITIONS OPERATOIRES	52
- Enrobage	52
- Polissage/Attaque	52
2 - DISCUSSION DES RESULTATS	53
VI - MACROGRAPHIE	54
VII - ANALYSES COMPLEMENTAIRES	55
1 - ANALYSE CHIMIQUE	55
2 - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE ET DENSIMETRIQUE	56

TROISIEME PARTIE : ANNEXES

I.a - THEORIE CLASSIQUE DE LA GERMINATION HOMOGENE A PARTIR D'UN METAL LIQUIDE PUR, d'après VOLMER et WEBER.....	57
- CALCUL DE LA DISTRIBUTION DES TAILLES, càd le nombre d'embryons par unité de volume en fonction de leur taille	58
I.b - GERMINATION HETEROGENE PENDANT LA SOLIDIFICATION, extension directe de la théorie précédente; d'après TURNBULL.....	59
I.c - GERMINATION SUPERFICIELLE	60
II - PROFIL DE LA REPARTITION EN SOLUTE QUI EXISTE EN AVANT DE L'INTERFACE QUI SE DEPLACE	61
III - ANALYSE THERMIQUE CALORIMETRIQUE	66

QUATRIEME PARTIE : CONCLUSION

CONCLUSION	63
BIBLIOGRAPHIE.....	67

INTRODUCTION

Le problème universel posé par l'utilisation d'un métal est la production d'une forme déterminée. Dans certains cas, les propriétés ont une importance secondaire, mais on cherche en général à combiner la production économique de la forme désirée avec la modification des propriétés, dans un sens favorable.

La mise en forme des produits métallurgiques (métaux ou alliages) peut se faire par différentes méthodes: moulage ou fonderie, frittage, forgeage ou laminage. Parmi ces méthodes, la coulée est une opération très importante: c'est la naissance à l'état solide du métal ou de l'alliage. Suivant les circonstances de cette naissance, une certaine organisation des cristaux métalliques va apparaître: une texture se développera, qui se transmettra et marquera le métal héréditairement au cours des traitements mécaniques ou thermiques qu'il pourra subir par la suite.

La mise au point des procédés de solidification qui donnent des métaux homogènes en composition chimique, n'ayant pas de défauts importants et dont les propriétés physiques et mécaniques sont uniformes, ne pourra se faire que sur la base de connaissances approfondies du processus de solidification des alliages.

Pour cette raison, la première partie de cette étude est consacrée à esquisser une interprétation d'ensemble des divers processus qui se produisent au cours de la solidification de lingots ou pièces métalliques, à la lumière des travaux théoriques sur la solidification; travaux qui se sont multipliés ces dernières années sous l'impulsion donnée par le développement industriel des semi-conducteurs et des métaux pour l'industrie nucléaire.

La solidification résulte des échanges thermiques qui ont lieu entre l'alliage et le milieu qui le contient. Les conditions des échanges thermiques dépendent de nombreux facteurs: composition de l'alliage, nature du moule, épaisseur ou masse unitaire de la pièce coulée.

Lorsqu'un alliage est coulé dans un "moule en sable", la structure de coulée ne présente habituellement qu'un seul type de cristallisation; celle-ci est constituée de grains équiaxes.

Lorsque l'alliage est coulé dans un "moule métallique", on peut mettre en

évidence, par attaque macrographique, plusieurs régions dont la cristallisation est différente et qui se distinguent par le faciès des grains ou cristaux qui les composent. La cristallisation particulière de ces diverses zones est due aux conditions thermiques différentes dans lesquelles s'est effectuée la germination et la croissance des cristaux qui les composent, et on peut expliquer le mécanisme de leur formation à l'aide de notions développées dans l'exposé théorique: germination hétérogène, surfusion thermique et constitutionnelle, croissance suivant des directions cristallographiques préférentielles.

Dans cette étude, on s'est donc attaché à comprendre comment ces différentes structures apparaissent et évoluent en fonction des conditions de refroidissement. La compréhension de ces phénomènes permettra d'agir sur les conditions de refroidissement pour minimiser l'hétérogénéité structurale (ou cristalline) et par suite l'hétérogénéité de composition chimique qui en résulte. Ces hétérogénéités sont en général indésirables à cause de leurs effets néfastes sur les propriétés mécaniques et physiques des métaux.

Bien que dans la pratique courante, les conditions de refroidissement des métaux et alliages soient très variées, on a choisi de prendre pour variables:

- la vitesse de refroidissement des alliages; en les coulant dans des moules de nature et de dimension différentes
- la massivité de la pièce
- et la composition chimique des alliages

qui sont autant de facteurs permettant de fixer différentes valeurs du gradient thermique et de la vitesse de solidification. Ces deux derniers paramètres déterminent les "conditions de refroidissement".

Comme cas d'application pratique à cette étude, le choix d'un alliage de plomb a été fixé par la nécessité de disposer d'un métal industriel de pureté convenable présentant un point de fusion suffisamment bas pour que la réalisation expérimentale des essais en soit facilitée; le choix de l'étain comme élément d'alliage présentait l'avantage de former un eutectique à une basse température et de posséder un coefficient de partage entre les phases solide et liquide assez faible (environ 0,4 d'après le diagramme d'équilibre) ce qui exagérerait le phénomène de ségrégation que l'on voulait mettre en évidence.



PREMIERE PARTIE

- EXPOSE THEORIQUE -

I - MECANISME DE LA SOLIDIFICATION -

1 - INTRODUCTION

Lorsqu'on considère le mécanisme de la solidification, il ne faut pas oublier que ce phénomène, comme la plupart des transformations de phase, se fait par un double processus: la germination des cristaux, puis la croissance de ces derniers. Le deuxième de ces processus est exothermique et se produit, par conséquent, spontanément dès que le métal peut céder des calories au milieu extérieur; par contre la germination nécessite qu'une certaine quantité d'énergie libre soit disponible au sein de la phase liquide et elle ne peut avoir lieu que si cette phase se trouve dans un état de déséquilibre thermodynamique.

Autrement dit, un métal pur chauffé au dessus de son point de fusion ne peut exister qu'à l'état liquide; mais il peut subsister au dessous de cette température, soit à l'état solide (état stable), soit à l'état liquide (état métastable).

En fait, tous les métaux et alliages industriels contiennent des impuretés qui favorisent la germination des cristaux (germination hétérogène), et la surfusion y dépasse rarement quelques degrés; mais si faible que soit cette surfusion, elle existe nécessairement, même dans les métaux et alliages où on a pas eu l'occasion de l'observer, car seul un déséquilibre thermodynamique peut provoquer le passage de l'état liquide à l'état solide.

Les premiers germes solides se forment par conséquent à une température inférieur au point de fusion, la chaleur dégagée ensuite par la croissance de ces germes relève la température du métal jusqu'à sa température de fusion, température du liquidus dans le cas des alliages.

Pour que la solidification puisse continuer, il faut que la température de l'interface soit maintenue au dessous de la température d'équilibre. La chaleur libérée à l'interface doit donc être évacuée en permanence, par conduction dans le solide ou dans le liquide, sinon l'interface atteint rapidement la température d'équilibre et reste stationnaire. La vitesse de solidification est donc réglée par la vitesse d'évacuation de la chaleur latente de fusion et, si l'on compare des métaux différents, par la valeur de cette chaleur latente.

2.1 - ETUDE QUALITATIVE

Comme on le sait, l'état solide est caractérisé par une organisation des atomes en des empilements réguliers, où chacun d'entre-eux occupe une place déterminée. L'agitation thermique a seulement pour effet de permettre à chaque atome d'osciller autour de sa position d'équilibre, et occasionnellement de se déplacer pour venir occuper une nouvelle position d'équilibre (c'est le phénomène de diffusion, lequel dépend d'ailleurs de l'existence de "défauts" à l'intérieur du réseau cristallin). Chaque atome est donc soumis à des forces de liaison à courte distance qui le maintiennent dans une certaine position par rapport à ses proches voisins, et à des forces de liaison à longue distance qui provoquent l'ordonnance de l'ensemble des atomes suivant cette régularité caractéristique de l'état cristallin.

A l'état liquide, les forces de liaison à courte distance existent encore: les atomes sont donc encore maintenus proches les uns des autres, ce qui explique que l'état liquide soit comme l'état solide un état de condensation de la matière. Mais les forces de liaison à longue distance ont disparu et les atomes ne se placent plus les uns par rapport aux autres suivant une disposition régulière. Cependant, les forces de liaison à courte distance peuvent provoquer l'assemblage local et momentané d'un petit nombre d'atomes suivant une disposition sensiblement régulière qui préfigure l'ordonnance de l'état solide. Mais, par suite de l'influence de l'agitation thermique, ces petits groupements d'atomes n'ont qu'une existence éphémère; ils disparaissent aussi rapidement qu'ils se sont formés.

Pour que la phase solide puisse prendre naissance, il faut qu'un petit groupement d'atomes se forme dans les conditions telles, que non seulement il ne soit pas détruit l'instant suivant, mais qu'au contraire il ait la possibilité de se développer.

Le passage de l'état désordonné du liquide à l'état ordonné du solide, se fait avec une diminution d'énergie interne, qui apparaît sous forme de chaleur latente de solidification. La variation d'énergie libre correspondant à la formation de cet embryon comprend à la fois l'énergie libre de l'interface et la différence entre les énergies libres spécifiques des deux phases liquide et solide.

Lorsque l'embryon est gros, on peut négliger l'énergie libre de l'interface devant l'énergie libre de la matière, mais ce n'est pas le cas lorsque l'em-

-bryon est petit. D'un point de vue cinétique, on arrive à la même conclusion en remarquant que les atomes situés à la surface d'un petit cristal ont une énergie supérieure à celle des atomes situés à la surface d'un gros cristal parce qu'une plus grande proportion d'entre-eux occupent les arêtes et les sommets du cristal.

A toute température inférieure à la température d'équilibre T_E , l'embryon est en équilibre avec la phase liquide pour une valeur particulière de son rayon de courbure appelée "rayon critique". Toutefois cet équilibre est instable, car l'embryon a tendance à grossir, lorsqu'il dépasse la taille critique, et à diminuer, lorsque sa taille est inférieure à la taille critique. Le rayon critique diminue avec la température car l'augmentation de la différence d'énergie libre des deux phases compense l'énergie libre superficielle. Le rayon critique est infini à la température T_E (figure 4).

La germination a lieu lorsque l'écart par rapport à la température d'équilibre (surfusion) est tel que la taille de certains embryons excède la taille critique. Ces embryons ont alors plus de chances de croître que de retourner à la phase mère.

La présence d'une surface solide sur laquelle un embryon peut se former aisément réduit l'écart à l'équilibre nécessaire pour qu'un embryon dépasse la taille critique. Ce phénomène se nomme "germination hétérogène", par opposition à la "germination homogène" qui se produit sans l'aide d'un support.

L'évaluation quantitative de la taille critique et la distribution des tailles, d'après la théorie classique de la germination homogène, est donnée dans l'ANNEXE I.a .

2.2 - GERMINATION HETEROGENE

La germination spontanée (homogène) sur la base des fluctuations de phase et d'énergie ne peut se produire que dans un métal liquide très pur surfondu de plusieurs centaines de degrés au dessous de sa température de fusion. Des mesures de température effectuées à l'échelle du laboratoire, ou dans les lingots industriels, indiquent que la surfusion réelle des alliages est très faible et ne dépasse pas quelques degrés. Les cristaux se forment donc normalement par germination hétérogène à partir de particules cristallines, déjà présentes dans le liquide.

Il est logique de penser que plus le réseau cristallin étranger est semblable au réseau du germe, plus il a de chances de stabiliser ses atomes. Ce sont des relations d'épitaxie que l'on a remarquées dans certains cas. D'une

manière générale, on peut dire que toutes particules solides qui n'ont pas absorbé certains composés inhibiteurs de germination, peuvent servir d'amorce à la germination. C'est le cas de certaines inclusions, d'une éventuelle couche d'oxydation et des matériaux constituant les creusets et les moules.

L'efficacité des germes diminue avec la surchauffe du métal avant coulée. Cela peut être dû, soit à leur transformation chimique, soit à leur disparition par fusion, soit simplement par modification de leur forme. On aura alors une germination mixte.

La germination peut être, enfin, activée par vibrations. Les cristaux métalliques se développent habituellement suivant des formes ramifiées que l'on appelle les dendrites. Selon les travaux récents de l'École Américaine, des branches de dendrites en cours de croissance seraient susceptibles de se séparer du corps principal, soit à la suite de la refusion de la partie amincie par laquelle elles se rattachent à ce corps, soit par un effet mécanique sous l'influence des courants de convection. Ces branches entraînés dans le liquide qui est en état de légère surfusion provoqueraient, par ensemencement, la formation de nouveaux cristaux.

On trouvera dans l'ANNEXE I.b, la théorie quantitative de la germination hétérogène.

2.3 - SURFUSION

Au dessous de la température de fusion où l'état stable est l'état solide, les atomes ont une énergie libre plus faible lorsqu'ils sont liés à l'intérieur de la phase solide, que lorsqu'ils se trouvent libre au sein de la phase liquide considérée à la même température.

A mesure que le degré de surfusion augmente, la différence entre les énergies libres du liquide et du solide croît, alors que la tension superficielle à l'interface change d'une façon négligeable. Il en résulte que la taille critique d'un germe devient plus petite, ainsi que le travail nécessaire à sa formation. Le nombre de germes (centres) de cristallisation ou la vitesse de germination augmente donc fortement.

Le degré de surfusion croît avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement. Il est déterminé par la nature et la pureté du métal. Plus le métal liquide est pur, plus le niveau de surfusion ΔT est élevé: exemple, pour l'étain $\Delta T = 118^\circ$ et pour le plomb $\Delta T = 80^\circ C$.

2.4 - GROSSEUR DU GRAIN

La grosseur de grain finale dépend de la cinétique de germination, c'est-à-dire le nombre de germes (NG) apparus par unité de temps et de volume et de la cinétique de croissance (VC), c'est-à-dire l'augmentation des dimensions linéaires du cristal par unité de temps.

Avec l'augmentation du degré de surfusion, NG et VC augmentent pour atteindre le maximum à une certaine valeur de surfusion et diminuer ensuite (figure 6). En effet, à mesure que le degré de surfusion augmente, la différence entre les énergies libres du métal liquide et solide croît, ce qui contribue à l'augmentation de la vitesse de cristallisation. Or, la germination et la croissance des germes résultent de l'agitation sous l'effet de la diffusion des atomes du métal liquide. C'est pourquoi, lorsque les degrés de surfusion sont élevés (aux basses températures), la diminution de la vitesse de diffusion fait que la germination et la croissance des germes sont rendus plus difficiles. Il en résulte que le nombre de germes et la vitesse de leur croissance diminuent.

La grosseur du grain de métal exerce une action importante sur ses propriétés mécaniques. Sa ductilité et sa plasticité, sont plus prononcées lorsque le grain est petit.

La surchauffe du métal à une température sensiblement supérieure à la température de sa fusion contribue au grossissement du grain du fait de la dissolution et de la désactivation des additions. Le refroidissement du métal surchauffé jusqu'à des températures plus basses et le maintien de ces températures font précipiter dans le métal liquide les additions dissoutes qui peuvent redevenir des germes actifs; le métal aura alors un grain fin.

Le contrôle de la vitesse de refroidissement et l'inoculation de particules étrangères sont des méthodes standards pour conduire à une taille de grain correcte dans un lingot, mais on peut également utiliser des techniques vibratoires.

3 - CROISSANCE ET FORME DES CRISTAUX

La croissance des germes est due au passage des atomes du liquide surfusionné à l'état cristallin. Un cristal s'accroît par couches monoatomiques suivant l'un des deux processus élémentaires:

- Formation par fluctuation d'un germe bidimensionnel sur les faces planes du cristal.

- Croissance d'un germe bidimensionnel par l'apport des atomes provenant du liquide surfusionné.

Cependant un cristal peut se développer même sans former de germe bidimensionnel car les faces des cristaux en croissance comportent toujours des défauts de surface variés sous forme de gradins, qui retiennent facilement les nouveaux atomes venus du liquide. Le développement du cristal est alors rendu plus aisé. Un cristal en croissance possède toujours des dislocations. Une dislocation vis, en débouchant à la surface, forme un gradin qui rend facile la fixation des atomes venus du liquide. Les dislocations vis conduisent à la formation à la surface du cristal des spirales de croissance d'une hauteur qui varie d'un atome à plusieurs milliers d'atomes.

Il est donc raisonnable de penser que la croissance par diffusion dépend de la fréquence des traversées de l'interface par des atomes seuls.

On trouvera dans l'ANNEXE I.c l'étude des conditions de germination superficielle.

3.1 - FACIES CRISTALLIN

Avant de se limiter mutuellement, les cristaux issus des germes révèlent une forme extérieure caractéristique de leur composition, du milieu (solide ou liquide) et des conditions extérieures. Cette forme particulière des cristaux libres s'appelle faciès cristallin, ils peuvent être polyédriques, convexes ou dendritiques.

Le faciès cristallin est habituellement une forme transitoire de la croissance des cristaux, forme qui évolue et disparaît, en tant que forme extérieure, à la fin de la solidification. Cet état n'est stable que si l'on retire le liquide résiduel (non encore solidifié). On obtient alors soit des cristaux massifs à facettes planes, soit des dendrites dont les formes sont multiples.

Le choix du faciès des cristaux métalliques est lié au gradient de température existant dans le liquide et à la nature des impuretés qu'il contient. Ce gradient de température est positif, la chaleur est alors évacuée par le solide (c'est le cas de la solidification partant de la paroi froide d'un moule), comme il peut être aussi négatif comme celui existant à l'intérieur d'une masse métallique en cours de solidification.

3.2 - CAS D'UN GRADIENT DE TEMPERATURE POSITIF DANS LE LIQUIDE : LA SURFUSION ENCREVOIT SI ON S'ÉLOIGNE DANS LE LIQUIDE

Considérons d'abord un métal pur. Lorsque le gradient de température dans le liquide, G , est positif et l'écoulement de chaleur unidirectionnel, il existe à l'interface solide/liquide une surfusion (ne serait-ce que très faible) nécessaire à la progression de la solidification. Cette surfusion s'annule vers l'intérieur du liquide.

La quantité de chaleur extraite du solide doit être égale à celle prise au liquide additionnée de la chaleur latente de fusion (puisque'il y a solidification). La vitesse d'évacuation de la chaleur à travers le solide règle donc la vitesse de déplacement de l'interface.

La forme macroscopique de l'interface ne peut être que plane ou tout au moins lisse, car toute protubérance solide fortuite pénétrerait dans une zone plus chaude, donc plus voisine de la température d'équilibre, et serait freinée dans sa croissance. A l'échelle microscopique, cependant, le cristal peut croître par marches ou feuillets superposés, donnant ainsi une structure macroscopique en mosaïque appelée "striations".

CHALMERS et ses élèves ont observé qu'un interface plan ne pouvait exister que s'il n'y avait pratiquement pas de surfusion dans le liquide (gradient de température élevé).

3.3 - CAS OÙ LA SURFUSION CROÎT EN S'ÉLOIGNANT DANS LE LIQUIDE

Ce cas peut exister pour deux raisons:

- Lorsque le gradient de température est négatif, le liquide est à une température inférieure à celle de fusion. Toute protubérance existant sur un cristal pénètre dans une zone de température plus basse et a donc tendance à se développer. On obtient ainsi des ramifications du cristal: c'est la cristallisation dendritique. Ce phénomène s'observe dans les métaux purs comme dans les alliages.

- Lorsqu'il existe une surfusion de ordre chimique appelée "surfusion constitutionnelle". L'interface est alors hérissée de pointes, on obtient des dendrites. Le métal de base contenant un soluté, ce phénomène est particulier aux alliages.

3.3.1 - SURFUSION D'ORIGINE THERMIQUE, dans le cas d'un métal pur

L'existence d'un gradient de température négatif peut être dû à une surfusion importante (figure 9), mais il peut simplement résulter de l'effet thermique qui accompagne la solidification (figure 10). L'évacuation de la chaleur latente de solidification dans le liquide provoque une augmentation de la température au voisinage de l'interface modifiant ainsi le profil du gradient thermique et créant dans le liquide en avant de l'interface une zone où le gradient est négatif.

Un interface lisse devient instable. En effet, quand une saillie apparaît sur l'interface, son extrémité est dans une région où la surfusion est plus importante que sur le reste de l'interface, et comme la vitesse de croissance dépend de la surfusion, elle aura tendance à croître encore plus vite dans le liquide. Ce faisant, la chaleur latente qui se dégage dans le liquide voisin va diminuer l'importance de la surfusion au niveau de l'interface principal, à proximité de la protubérance (figure 10). Cette dernière se développe sous la forme d'une pointe, alors que le taux de croissance de l'interface principal est quelque peu retardé.

L'évacuation de la chaleur latente associée à la croissance de cette pointe crée un gradient de température négatif dans une direction perpendiculaire à cette branche primaire (figure 11) et il en résulte l'apparition de branches secondaires. Le cristal se construit à partir de ce squelette et ce mode de croissance est appelé dendritique (figure 12).

3.3.2 - SURFUSION D'ORIGINE CONSTITUTIONNELLE, dans le cas d'un alliage

Un cristal d'un métal pur ne peut être en contact avec le liquide surfondu que s'il existe dans le liquide un gradient négatif de température à partir de l'interface (surfusion thermique). Dans le cas d'un alliage, cette surfusion peut exister, même si le gradient de température est positif car elle peut être causée par un gradient de concentration.

Lorsqu'un alliage se solidifie, la concentration du soluté dans les cristaux qui se forment est différente de la concentration de cet élément dans la phase liquide initiale. Le cas le plus fréquent correspond à une concentration plus faible (cas où k_0 est inférieur à 1; le coefficient de répartition ou de partage, k_0 , est défini comme le rapport des concentrations de soluté dans des phases solide et liquide homogènes, en équilibre l'une

avec l'autre). Le cristal en cours de croissance rejette dans le liquide l'excès de soluté.

La vitesse de croissance des cristaux est en général supérieure à la vitesse de diffusion du soluté dans le liquide, même dans le cas d'une solidification lente ou si l'on admet que le métal liquide peut être le siège de courants de convection importants. Il en résulte que les cristaux s'entourent d'un film de liquide enrichi en impuretés ou éléments d'alliage, tandis que le liquide situé entre les cristaux conserve sa composition initiale. Dès 1953, RUTTER et CHALMERS avaient supposé l'existence de ce phénomène, ce qui les avait conduits à développer leur théorie de la "surfusion constitutionnelle".

Solidifions par la pensée un système binaire A-B (figure 13). Quand la première tranche de liquide, de composition C_0 , atteint le liquidus à la température T_L , elle se transforme en solide de composition C_0 (x). Entre T_L et T_s il y aura un régime transitoire de solidification jusqu'au moment où le solide formé aura la composition C_0 en équilibre thermodynamique que le liquide de composition $C_L = C_0/k_0$. A partir de là, la solidification va se dérouler dans les conditions stationnaires, c'est-à-dire que le solide de composition C_0 se formera continuellement en poussant devant lui un liquide dont la composition suivra la courbe C_L qui se déplace sans se déformer à la même vitesse que le front de solidification. La composition du liquide varie exponentiellement de C_0/k_0 (à l'interface) à C_0 (à l'infini), conformément aux lois de la diffusion (figure 14.a).

Or, à chaque valeur de composition correspond une température de solidification commençante T , symétrique de C_L (figure 14.b). Si on veut éviter que le solide ne casse la planéité par des protubérances en avant du front, le liquide à l'interface ne doit se trouver nulle part en condition

(x) Dans le modèle simplifié ici on admet que:

- Le coefficient de partition, k_0 (défini comme le rapport de la teneur en soluté dans le solide à la teneur en soluté dans le liquide, $k_0 = C_s/C_L$) reste constant, c'est-à-dire que le liquidus et le solidus sont des segments rectilignes; la composition du solide formé est toujours égale à k_0 fois la composition du liquide qui lui a donné naissance (équilibre à l'interface);

- Il n'y a pas de convection dans le liquide, la diffusion restant le seul mécanisme d'échange; on néglige la diffusion dans le solide.

de surfusion structurale, c'ad en surfusion provoquée par la variation de composition du liquide; il faut donc que le gradient thermique à l'interface soit au moins égal à la pente à l'origine de la courbe T, c'ad que le gradient thermique imposé G soit:

$$G \gg m C_0 \frac{(1-k_0)}{k_0} \frac{V}{D}$$

où m: pente du liquidus

C₀: composition initiale de l'alliage

V: vitesse de solidification

D: coefficient de diffusion du soluté dans le liquide

k₀: coefficient de répartition du système

Par contre si on veut que la structure présente un relief, il faut que le gradient thermique imposé G soit inférieur à la pente.

On trouvera dans l'ANNEXE II l'évaluation quantitative du profil de la répartition en soluté qui existe en avant de l'interface qui se déplace.

Ainsi, lorsque la teneur en impuretés du métal, ou la faible valeur du gradient de température permet la formation d'une surfusion constitutionnelle l'interface ne peut demeurer plan et sa structure présente un relief à l'échelle micrographique: structure régulière cellulaire, ou structure irrégulière appelée improprement dendritique.

Si la zone liquide à l'état de surfusion est très étroite en avant de l'interface, les aspérités ne peuvent plus croître et il en résulte une croissance cellulaire où les parois des cellules sont plus riches en soluté (microségrégation cellulaire).

Le passage d'un type de croissance à l'autre (transition cellule/dendrite) dépend des conditions de solidification. Des expériences ont confirmé la relation linéaire entre G/V et C₀ en ce qui concerne la surfusion; elles ont également montré qu'un alliage solidifié dans des conditions ne présentant pas de surfusion, se solidifie de la même manière qu'un métal pur, c'ad avec une interface plane.

En général, on peut avancer que la solidification dendritique a lieu de préférence à la solidification cellulaire lorsque G/V est petit et C₀ grand; ces deux conditions correspondent à une augmentation de la surfusion de constitution. Les cellules commencent à avoir des embranchements et forment un faisceau de dendrites.

Par contre les grandes valeurs du rapport G/V et les faibles concentrations en soluté sont des conditions favorables à la croissance cellulaire. Si le gradient de température est trop prononcé ou si le film enrichi en soluté disparaît, il n'y a plus de surfusion et l'interface reste macroscopiquement lisse. En pratique il suffit de 0,01% de soluté pour provoquer la surfusion constitutionnelle.

3.3.3 - CRISTALLOGRAPHIE DE LA CROISSANCE DENDRITIQUE

Considérons d'abord le cas d'un métal pur; un des traits caractéristique des dendrites est que leurs différentes branches et ramifications se développent dans des directions cristallographiques bien déterminées.

En effet, la vitesse de croissance des cristaux varie sensiblement suivant la direction cristallographique.

Un cristal qui croît librement a tendance à être limité par des plans de haute densité atomique, c'est-à-dire des plans de bas indice. On comprend aisément cette tendance en considérant le nombre de liaisons qu'un atome contracte quand il rencontre la surface d'un métal. S'il s'attache à la surface d'un plan compact (111) d'un cristal cubique à faces centrées, par exemple au point A (figure 15), il ne prend que les trois plus proches voisins tandis que s'il se place au bord du plan compact, point B, il en prend six. Il y'a donc plus de chance qu'il adopte ce dernier site.

On admet donc, en général, qu'un cristal en cours de croissance est limité par des plans cristallographiques denses (plans(111) pour les métaux cristallisant dans le système c,f,c comme le plomb), et qu'il accroit surtout par le développement dans leur propre plan des couches d'atomes déjà présentes.

Dans le cas des métaux c,f,c; l'axe de la dendrite correspond à la direction de l'arête du cube $\langle 100 \rangle$ qui est l'axe de la pyramide constituée par quatre plans compacts (111), (figure 7).

Certains auteurs admettent que la formation de nouveaux plans est favorisée par l'existence de dislocations-vis, qui permettent une croissance progressive du cristal sans que la création de germes bidimensionnels soit nécessaire.

Quel que soit le mécanisme exact de cette croissance, on comprend que le développement d'un cristal se fasse plus aisément suivant certaines orientations cristallographiques particulières.

Directions de croissance dendritique dans les métaux:

- cubique à faces centrées $\langle 100 \rangle$
- cubique centré $\langle 100 \rangle$
- hexagonal compact $\langle 10\bar{1}0 \rangle$
- tétragonal (Sn) $\langle 110 \rangle$
- cubique diamant $\langle 112 \rangle$

Chaque dendrite se développe à partir d'un germe unique; c'est d'ailleurs évident du fait de l'orientation identique des différentes branches; la dendrite complète, branches et ramifications, est en fait un cristal unique (figure 12).

La vitesse de croissance dendritique dépend de l'importance de la surfusion du liquide dans lequel progresse la dendrite. Au fur et à mesure que la surfusion augmente, la vitesse de croissance s'accroît.

Dans le cas des alliages, les caractères généraux des dendrites sont similaires à ceux que l'on rencontre dans les métaux purs. Cependant, il y'a plusieurs différences de détail entre ces dendrites. Dans un alliage, la modification de la composition du liquide au voisinage du point de croissance d'une dendrite a tendance à ralentir la croissance de cette dendrite; d'autre part, il n'y a pas nécessairement de gradient de température dans la direction de croissance du solide, dans le cas d'un alliage à surfusion structurale. Pour ces raisons, la croissance des dendrites est moins rapide dans un alliage que dans un métal pur.

La croissance dendritique ne se produit pas au delà de la zone de surfusion, qui peut avoir une étendue limitée.

Enfin, il existe dans les dendrites des alliages une sous-structure cellulaire. Certains résultats laissent penser que l'espacement des dendrites doit augmenter avec la surfusion. Ceci signifie que les dendrites sont plus importantes lorsque la surfusion est grande et qu'elles sont donc plus espacées.

3.3.4 - ORIENTATION PREFERENTIELLE, dans les métaux et alliages

Lors de la solidification des métaux ou alliages, on trouve souvent que la structure finale a une réelle orientation préférentielle, c'est à dire qu'un grand nombre de grains sont alignés de manière telle qu'au moins un des axes cristallographiques principaux, dans chaque grain, est orienté de manière semblable. Des expériences récentes ont montré que cette orientation préférentielle marquée résulte d'une croissance dendritique, bien qu'une certaine orientation préférentielle puisse exister dans la solidification plane ou cellulaire.

Ceci peut s'expliquer de la manière suivante: puisque la vitesse de croissance dendritique est fonction de la surfusion, les dendrites qui progressent dans la direction de l'écoulement de chaleur se développent rapidement, et, de cette manière, libèrent leur chaleur latente de formation dans le liquide environnant, ce qui a pour effet de diminuer encore la croissance des dendrites du second grain, puisque la surfusion est ainsi diminuée. Une orientation préférentielle s'établit rapidement.

La sélection des grains peut se schématiser par la (figure 16) qui montre que tout grain dont l'axe 100 (dans le cas des métaux c,c et c,f,c) n'est pas orthogonal aux isothermes a un déplacement limité.

3.3.5 - STRUCTURE OBTENUE APRES SOLIDIFICATION

Après solidification, les cristaux dendritiques sont observables dans certains cas;

Pour les alliages:

- quand la solidification primaire est interrompue par la solidification d'un eutectique (voire chapitre relatif à la solidification dans les conditions réelles)

- quand la solidification d'une solution solide n'est pas toujours assez lente pour conduire à l'uniformisation des concentrations de la solution solide. Les édifices dendritiques ont alors une concentration variable depuis l'axe des rameaux jusqu'à la périphérie.

L'attaque micrographique fait alors apparaître l'image des dendrites grâce à cette irrégularité des concentrations.

S'il s'agit d'un métal pur (ou d'une solution solide dont la concentration s'uniformise pendant la solidification): il ne restera plus trace de l'image dendritique transitoire. En effet, pour les métaux purs, étant donné

l'identité du liquide interdendritique et des dendrites, toute formation arborescente disparaît, et il ne subsiste plus que les limites de séparation des grains où se rassemblent généralement les impuretés.

Chaque centre de solidification engendre un cristal, appelé grain et qui correspond à une orientation cristalline constante dans tout son intérieur; leur croissance se trouve limitée aux surfaces de rencontre.

2 - SOLIDIFICATION DANS LES CONDITIONS REELLES

Solidifions par la pensée un alliage dont la composition est inférieure à celle des solutions solides limites (figure 19).

Si le refroidissement est réalisé dans des conditions quasi-réversibles, c'est-à-dire qu'à tout instant la phase solide et la phase liquide ont des compositions uniformes sur toute leur étendue; alors le point représentatif de la composition globale du solide suit la courbe S_1S_2 (figure 20).

Par suite de la lenteur de la diffusion à l'état solide, le premier solide déposé conserve au cours de la solidification une composition plus proche de sa valeur initiale S_1 que la valeur d'équilibre, c'est-à-dire plus pauvre en soluté (Sn). Il en résulte que la composition globale du solide se situe à gauche de la ligne de solidus idéale, par exemple le long de la courbe $S_1S'_2$. La masse de la phase liquide est donc toujours plus grande que celle prévue par le refroidissement théorique; la solidification s'achève donc à une température T'_2 inférieure à la température de fin de solidification réversible T_2 .

De plus la solidification hors d'équilibre peut fréquemment conduire à la formation d'une certaine quantité d'eutectique si la solidification n'est pas achevée à la température T_e de l'eutectique. L'alliage au lieu d'être une solution solide homogène, est alors formé d'une solution solide hétérogène, accompagnée d'eutectique.

Il en résulte que si l'on porte l'alliage solide à une température de peu supérieure à T_e , il subit une fusion partielle, et le métal se désagrège: l'alliage est brûlé et est inutilisable, à moins de lui faire subir une fusion totale suivie de coulée.

Le phénomène qui vient d'être décrit est généralement désigné par le terme de ségrégation primaire^(*). Il est d'autant plus marqué:

- que l'écart entre les courbes solidus et liquidus est plus grand
- que les cristaux sont plus volumineux, c'est-à-dire que le nombre des germes initiaux de cristallisation est plus petit: les points de concentrations extrêmes sont alors plus éloignés d'où une diffusion plus difficile

(*) L'hétérogénéité peut également résulter des transformations à l'état solide; elle est dite ségrégation mineure secondaire, alors que celle qui se produit lors de la solidification de l'alliage est qualifiée de primaire

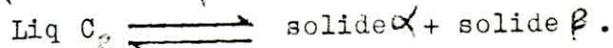
du soluté

- que la température de solidification est plus basse: la diffusion dans le solide devient pratiquement nulle quand la température s'abaisse au dessous d'une certaine valeur variable avec l'alliage considéré.

Une solidification rapide permet de réduire ce phénomène de ségrégation car les grains obtenus sont plus petits; mais si la vitesse de refroidissement est trop grande la diffusion dans le solide peut devenir négligeable.

3 - SOLIDIFICATION EUTECTIQUE

Dans la réaction eutectique binaire, le liquide homogène de composition $C_e = 61,9\% \text{Sn}$ donne naissance à la formation simultanée de deux phases solides de composition $C_\alpha = 19\% \text{Sn}$ et $C_\beta = 97,5\% \text{Sn}$ en équilibre avec lui:



Cette transformation se fait à une température et à une composition unique (la règle des phases $V = C + 1 - \Psi = 0$ montre qu'à pression constante le système n'a aucun degré de liberté). Le solide de composition C_e sera constitué de cristaux $\alpha + \beta$ formant un agrégat statistiquement isotrope et plus ou moins fin suivant la vitesse de cristallisation

Cet eutectique est lamellaire et correspond au type d'eutectique dont les compositions des deux phases solides sont équidistantes de celle de l'eutectique liquide sur le diagramme d'équilibre, ou ne présentant pas une différence notable entre les volumes occupés respectivement par les deux phases solides.

Le solide résultant de la solidification eutectique se compose habituellement de plusieurs réseaux eutectiques. Chaque réseau provient d'un seul germe. En effet, des expériences ont montré que les lamelles de chaque phase ont la même orientation cristallographique; elles sont par conséquent continues.

L'interface qui sépare le solide et le solide n'est pas plate car les deux solides qui se développent côte à côte ont des propriétés différentes

- les lamelles d'étain ont une conductivité thermique plus élevée que les lamelles de plomb, et par conséquent ont tendance à se développer plus en avant.

- un autre élément de différence est la quantité de soluté rejetée

par chaque lamelle; la valeur du k_0 pour le plomb dans l'étain est beaucoup plus basse que celle pour l'étain dans le plomb et donc les lamelles d'étain conduisent à une concentration en plomb devant elles plus grande que dans le cas inverse qui concerne la concentration en étain devant les lamelles de plomb.

On considère habituellement le tracé du diagramme comme rectiligne, et on joint par des lignes droites le point représentant la température de fusion du plomb pur ($327,4^\circ\text{C}$) aux points correspondants aux valeurs de la concentration maximum en étain (1,9%) et de la teneur en étain de l'eutectique (61,9%), à la température de cet eutectique (183°C). Dans ces conditions le coefficient de partage serait de 0,4 pour le système plomb-étain, de même on trouve pour le système étain-plomb une valeur de 0,08.

L'espacement des lamelles dépend de la vitesse de solidification; il diminue quand cette vitesse augmente. Les lamelles doivent avoir une épaisseur telle que le soluté puisse diffuser sur la distance requise pendant le temps qui est alloué par la vitesse de solidification. Si l'on augmente la vitesse de solidification, il reste moins de temps pour que la diffusion puisse s'effectuer en avant de l'interface. L'épaisseur des lamelles doit donc diminuer pour raccourcir le parcours des atomes qui diffusent, de telle sorte que du soluté puisse être prélevé dans le liquide en avant d'une lamelle et puisse se transporter devant la lamelle adjacente où sa présence est essentielle pour assurer son développement.

III - HÉTÉROGÉNÉITÉS LORS DE LA SOLIDIFICATION DES LINGOTS OU PIÈCES MOULÉES, Texture de solidification

2.1.4

Le mécanisme de solidification des lingots ou pièces moulées conduit à l'apparition de certaines particularités dans les caractéristiques du métal. Il y aura, du fait de l'anisotropie inévitable au refroidissement:

- Une orientation des cristaux: texture d'orientation,
- Une hétérogénéité de composition chimique: texture d'hétérogénéité,
- Une répartition particulière des impuretés non solubles dans le métal solide: texture d'impuretés.

1 - HÉTÉROGÉNÉITE STRUCTURALE

La germination étant hétérogène, la dimension des cristaux, qui est liée au nombre de centres de cristallisation, va dépendre de la pureté du métal et de la présence d'inclusions. Mais d'autres facteurs agissent également sur la grosseur des grains:

- la température atteinte et la durée du chauffage à l'état liquide qui tend à diminuer les germes subsistants,
- la répétition des fusions qui agit dans le même sens,
- la présence d'impuretés qui accroît le nombre de germes et peut modifier même la forme des grains,
- l'agitation du liquide en cours de cristallisation.

L'hétérogénéité structurale résultant des différences de grosseur et d'orientation des dendrites est due à l'existence d'un gradient de température. Dans le cas d'une cristallisation sans agitation, on peut considérer le cas des lingots et celui des pièces moulées comme suit:

1.1 - TEXTURE APPARAISSANT LORS DE LA SOLIDIFICATION DES LINGOTS

On peut, à partir des observations faites sur la germination, préciser les conditions de formation des différentes zones de cristallisation à l'intérieur des lingots métalliques (figure 17). Toute explication valable du processus de solidification doit considérer que ce phénomène débute par la formation de germes à une température qui est inférieure à la température du liquidus de l'alliage considéré. Pour un métal industriel déterminé, ces germes prennent naissance à une température qui dépend de divers facteurs

encore très mal connus: caractéristiques cristallographiques des centres de germination, vitesse de refroidissement, enrichissement local du métal en l'élément d'addition.

Aussi le facteur essentiel dont il convient de tenir compte n'est pas la température du liquidus de l'alliage (cette température est seulement liée aux conditions de croissance de cristaux déjà formés), mais ce que nous appellerons sa "température de germination".

1.1.1 - ZONE DE LA PEAU

Lorsque le métal liquide vient au contact avec la paroi de la lingotière, il est très rapidement refroidi, et la formation des premiers germes ne dégage pas suffisamment de chaleur pour permettre à la température de remonter immédiatement. La température continuant à baisser, un grand nombre des impuretés solides présentes dans le métal agissent comme centre de germination, alors qu'elles seraient restées sans effet si le déséquilibre thermodynamique de l'alliage n'avait pas été aussi important. Les très nombreux cristaux qui prennent ainsi naissance à l'intérieur de ce métal fortement surfusionné ne vont pas pouvoir se développer de façon importante, et l'on obtiendra la structure à grains très fins caractéristique de cette zone périphérique du lingot. Cette zone possède alors une grande plasticité puisque sa température est à peine inférieure à la température du solidus. A ce moment la pression ferrostatique de la masse métallique liquide est encore capable de presser son enveloppe plastique contre la lingotière.

En raison de la grande vitesse de solidification du métal, aucun phénomène de diffusion n'a le temps d'avoir lieu à l'intérieur de la phase liquide, et la composition chimique moyenne de cette région est très comparable à celle du métal liquide de la coulée.

1.1.2 - ZONE BASALTIQUE

Ce type de cristallisation est provoqué par l'existence d'un gradient de température élevé dans le métal liquide et une surfusion restreinte. La pellicule de peau en se figeant provoque un dégagement local de chaleur qui fait remonter sa température, et qui retarde le refroidissement de la zone liquide adjacente; celle-ci présente alors une surfusion insuffisante pour que de nouveaux germes puissent prendre naissance. Mais les cristaux

de la partie interne de la zone de peau, qui ne peuvent se développer dans les autres directions, peuvent croître dans ce liquide en légère surfusion.

Comme la vitesse de croissance des dendrites se fait plus rapidement suivant certaines directions cristallographiques particulières, ceux des cristaux qui ont une direction cristallographique convenablement orientée par rapport au gradient de température vont croître rapidement dans cette direction, au détriment des cristaux moins bien orientés. Le métal solide sera finalement constitué de cristaux allongés parallèles ayant une direction cristallographique sensiblement commune (direction $\langle 100 \rangle$ dans les métaux c,c et c,f,c).

Pendant la solidification, cette région est constituée de dendrites très allongées de métal relativement pur, entre les branches desquelles est emprisonné du liquide enrichi en impuretés qui se solidifiera à une plus basse température. Une petite partie des éléments d'alliage et impuretés rejetés par la formation des cristaux se répand également dans le liquide en avant du front de solidification constitué par les extrémités de ces cristaux basaltiques, qui se développent simultanément à la même vitesse, mais la composition moyenne de cette région demeure très voisine de la composition chimique du métal de la coulée.

Si le lingot n'est pas trop gros, ou si le métal est très pur, la cristallisation basaltique peut s'étendre jusqu'au cœur

1.1.3 - L'ARRÊT DE LA CRISTALLISATION BASALTIQUE

Le passage de la zone basaltique à la cristallisation équiaxe s'explique à partir des deux faits suivants:

- le front de solidification de la zone basaltique repousse devant lui un film de liquide enrichi en impuretés et éléments d'alliage (figure 18.a),
- la germination peut se produire à l'intérieur du liquide dès que celui-ci atteint la température de germination; celle-ci est inférieure à la température du liquidus d'une certaine quantité ΔT représentant la surfusion nécessaire pour que la germination hétérogène se produise dans l'alliage considéré.

La température de l'interface solide/liquide est très légèrement inférieure à la température de liquidus de la concentration correspondante (ΔT nécessaire à la progression de la solidification), mais supérieure à la

température de germination. Tant qu'il existe dans le métal liquide un gradient thermique suffisant pour que la température réelle G demeure en tout point supérieure à la température de germination (figure 18.b), il ne se forme aucun autre cristal et la croissance des cristaux dendritiques se poursuit. Mais, lorsque le gradient de température s'abaisse, il arrive un moment où la température existant à une certaine distance de l'interface atteint la valeur de la température de germination correspondant à la concentration existant en ce point (figure 18.c); à partir de ce moment de nouveaux cristaux prennent naissance dans cette région et leur présence va gêner, puis interrompre la croissance des cristaux basaltiques.

Le passage de la cristallisation basaltique à la cristallisation équiaxe est vraisemblablement en relation avec le moment où le lingot se décolle de la lingotière; en effet, l'existence d'une couche d'air entre la peau du lingot et la paroi intérieure de la lingotière ralentit l'évacuation de la chaleur et diminue le gradient de température existant dans la région interne du lingot.

1.1.4 - ZONE EQUIAXE

La température continuant à baisser dans la partie interne du lingot, toute cette zone se trouve bientôt à une température égale à la température de germination; de nombreux cristaux prennent naissance à partir de tous les centres de germination, présents dans le métal liquide. La croissance de tous les cristaux va se faire simultanément de façon uniforme dans toutes les directions puisque la solidification est pratiquement isotherme.

Ainsi la zone équiaxe n'existe pratiquement pas dans les métaux purs, mais elle est toujours observée dans les alliages. Elle résulte de l'existence de la surfusion constitutionnelle et de l'uniformisation de la température au cœur du lingot en fin de solidification.

1.2 - TEXTURE APPARAISSANT LORS DE LA SOLIDIFICATION DES PIÈCES MOULÉES

1.2.1 - MOULAGE EN SABLE

Ce type de moulage est caractérisé par le fait que le refroidissement de la pièce est très lent, surtout pour des pièces de grande envergure. Une section de la pièce montre une zone basaltique très étroite à la surface,

là où le refroidissement a été assez rapide, suivie vers l'intérieur par une zone équiaxe très large. Le refroidissement conduit à des grains relativement gros, et par conséquent à un alliage dont les propriétés mécaniques sont moins bonnes.

1.2.2 - MOULAGE EN COQUILLE

Le moulage en coquille donne au métal coulé un grain plus fin et une structure basaltique en surface du moulage qui peut s'étendre jusqu'au centre de la pièce suivant les conditions de refroidissement et les masses respectives de la pièce et de la coquille. La dureté est plus grande que dans le moulage en sable.

La différence entre les textures qui apparaissent dans la solidification du lingot et celles des pièces moulées tient, certes, au fait que les conditions de refroidissement sont différentes, mais aussi au fait que les alliages coulés en lingots sont destinés à subir des traitements mécaniques de forge ou de laminage, et par conséquent sont constitués par des solutions solides, tandis que les alliages moulés sont des alliages dits de fonderie, constitués le plus souvent par des eutectiques, ou des alliages de composition voisine, dont la coulabilité est satisfaisante.

2 - HETEROGENEITE DE COMPOSITION CHIMIQUE

La différence de composition entre le liquide et le solide lors de la solidification des alliages donne non seulement lieu à la surfusion de constitution lorsque les conditions de température conviennent mais est également à l'origine de la ségrégation du soluté dans l'alliage final.

2.1 - HETEROGENEITE MINEURE, ou microségrégation

Elle s'étend à l'échelle du cristal primaire, et se manifeste aussi bien dans les cellules, les dendrites et les grains. L'hétérogénéité mineure résulte de la ségrégation primaire (voir le chapitre relatif à la solidification dans les conditions réelles)

Considérons les dendrites (dont la structure est la plus fréquente):
Au début de leur croissance, les cristaux ont une composition qui correspond

à la concentration initiale du liquide, mais comme ce dernier s'enrichi du soluté rejeté au moment de la solidification, la teneur en soluté du solide formé augmente progressivement. La composition des cristaux varie donc, du centre vers l'extérieur; le "squelette" des dendrites est mis facilement en évidence par attaque métallographique.

La géométrie de la ségrégation mineure correspond souvent à la structure dendritique. En effet, dans la dernière partie du liquide qui se solidifie, partie située entre les dendrites, la concentration du soluté est plus forte que dans les parties solidifiées plus tôt. Le liquide interdendritique est très souvent l'eutectique.

Dans tous les cas la ségrégation mineure peut être mise en évidence par attaque métallographique.

Comme on l'a vu au chapitre relatif à la solidification dans les conditions réelles; la ségrégation mineure est diminuée par une solidification très rapide. D'autre part, si la solidification a été opérée dans des conditions telles qu'il possède une ségrégation mineure importante; il peut être homogénéisé dans l'état solide par des traitements prolongés à une température aussi élevée que possible, mais inférieure à la température de fin de solidification. Ces traitements sont souvent réalisés conjointement avec des traitements mécaniques qui contribuent à uniformiser rapidement la composition en même temps qu'ils confèrent au métal une forme appropriée à sa destination.

2.2 - HETEROGENEITE MAJEURE, ou macroségrégation

Tandis que la ségrégation mineure s'étend à l'échelle du cristal primaire, la ségrégation majeure s'étend à plus grande échelle (à l'échelle de la pièce); l'hétérogénéité est macroscopiquement perceptible notamment par l'analyse chimique.

Ce phénomène est essentiellement dû au transfert vers les parties qui se solidifient les dernières, du liquide enrichi en divers éléments d'alliage et impurétés par le processus de la solidification à l'échelle des cristaux. La ségrégation majeure provient donc d'une solidification progressive et est due essentiellement à l'existence d'un gradient de température entre le cœur et la surface du métal; elle ne dépend pas alors seulement de la vitesse de solidification mais encore de la surfusion de constitution. Son importance est d'autant plus grande:

- que la solidification de l'alliage s'effectue sur un intervalle de températures plus grand, intervalle qui est lié à l'écart existant entre le liquidus et le solidus de l'alliage;

- que la solidification totale dure plus longtemps, cette ségrégation est d'autant plus intense que la dimension de la pièce est plus grande.

Ce phénomène prend donc une importance particulière dans les lingots; il se manifeste principalement de la façon suivante:

- la zone de cristallisation basaltique a une composition chimique moyenne, qui s'écarte peu de l'analyse du métal liquide au moment de la coulée;

- les régions de cristallisation équiaxe sont, en général, plus riches en éléments d'alliages et impuretés que le métal de la coulée.

Ceci concorde avec ce qu'on a vu au chapitre relatif à la texture apparaissant lors de la solidification des lingots^(*).

Cette ségrégation, qui se manifeste principalement dans la région axiale du lingot, se caractérise par une variation générale de la teneur des divers éléments, qui augmente depuis le pied jusqu'à la tête. Ceci est principalement dû à l'existence des courants de convection qui entraînent avec eux une partie plus ou moins importante du film riche en impuretés qui entoure les cristaux. Au fur et à mesure que la solidification progresse à l'intérieur du lingot, ce liquide, qui est homogénéisé par ces courants de convection, s'enrichit d'avantage en impuretés, et les nouveaux cristaux qui y prennent naissance sont constitués de métal moins pur. Le phénomène se poursuit jusqu'à ce que se solidifie en dernier lieu la tête; c'est effectivement dans la région de la masselotte que l'on observe les teneurs les plus

(*) On observe souvent, dans le cas particulier de certains alliages, une ségrégation inversée par rapport au sens le plus fréquent et considéré comme normal. Les régions superficielles sont plus riches en constituant de bas point de fusion. L'hypothèse admise est que les premiers cristaux formés contre la paroi de la lingotière subissent une contraction rapide (refroidissement rapide). Entre ces cristaux se forme un espace vide qui aspire le liquide enrichi de la zone centrale. D'après cette hypothèse, les alliages dont le volume augmente à la solidification ne sauraient présenter la ségrégation inverse (exemple: alliages Bi-Pb, riches en Bi)

élevées.

Quel qu'en soit le mécanisme, la ségrégation majeure est diminuée par une solidification rapide et par l'utilisation d'alliages à faible intervalle de solidification (par exemple la coulée continue réalisée dans l'industrie métallurgique).

3 - TEXTURE D'IMPURETÉS

Sont rejetés vers les zones qui se solidifient les dernières, les phases oxydées (scories), les phases semi-métalliques (sulfures) insolubles dans le liquide, les gaz dont la solubilité est plus forte dans l'état liquide que dans l'état solide. On distingue:

- une ségrégation mineure ou dendritique: les impuretés sont refoulées au contour des grains,

- une ségrégation à l'échelle de la pièce, les impuretés et les gaz se rassemblent dans les parties qui se solidifient les dernières.

4 - RETASSURE

La contraction du métal lors de la solidification qui aboutit à la formation des retassures peut se manifester à deux échelles différentes:

- à l'échelle de la pièce et du lingot; c'est la retassure proprement dite ou macroretassure,

- à l'échelle des cristaux; c'est la microretassure.

4.1 - RETASSURE DANS LES LINGOTS

Le refroidissement du lingot se fait d'une manière hétérogène. L'évacuation de la chaleur se fait beaucoup plus rapidement par les parois latérales et par la partie inférieure (par conductibilité) que par la surface supérieure (par rayonnement et convection). Il s'ensuit que le liquide a tendance à descendre dans la lingotière au fur et à mesure que la solidification se produit et il se crée à la partie supérieure une poche de retassure en fin de solidification. L'intérêt d'une lingotière tronconique est de rejeter cette poche de retassure vers le haut et de la faire déboucher vers l'extérieur.

Pour éviter de chuter le lingot en tête, on diminue la retassure par un des moyens suivants:

- maintenir la tête du lingot chaud pendant la solidification; on évite ainsi le refroidissement du lingot par le haut et on se rapproche de la solidification unidirectionnelle. On réalise cela, soit en disposant à la tête du lingot une masselotte calorifugée qui constitue une réserve de chaleur et sert également de réservoir de métal liquide; soit en provoquant un réchauffage par coup de chalumeau ou par usage de poudres exothermiques.

- agir sur l'alimentation, c'est nourrir le lingot en cours de solidification.

4.2 - RENTASSURE DANS LES PIÈCES ROULÉES

Les cotes du moule doivent être supérieures à celle de la pièce à fabriquer, pour compenser exactement la contraction du métal à la solidification. On évite des différences trop grandes de vitesses de solidification entre des parties voisines ayant des épaisseurs différentes par l'usage de "refroidisseurs"

On remédie aux inconvénients du retrait en alimentant le moule de la pièce par une masselotte constituant une réserve de métal liquide. Ces appendices, dans lesquels se localisent les retassures, sont découpés une fois que la pièce solidifiée a été démoulée.

4.3 - MICRORENTASSURES

Les microretassures résultent de la solidification du liquide interdendritique résiduel emprisonné entre plusieurs cristaux voisins. La contraction qui en résulte ne pouvant être compensée par un apport de métal voisin, il se forme de petites cavités délimitant le contour des branches des dendrites. Elles constituent des solutions de continuité dans le métal, qui affectent les caractéristiques mécaniques, notamment sa résistance à la traction et sa ductilité.

Les microretassures se ressoudent généralement lorsque le métal est soumis à un corroyage à chaud. C'est une des principales raisons des meilleurs caractéristiques des produits laminés ou forgés par rapport aux pièces moulées en métal de même composition chimique.

IV - UTILISATIONS PRATIQUES DE LA THEORIE DE LA SOLIDIFICATION

Il existe 3 domaines principaux d'utilisation pratique de la solidification: la production de lingots, ou de billettes, qui sont ensuite façonnés par déformation plastique; le moulage qui fournit des pièces utilisables sans autre mise en forme qu'un usinage; des applications pratiques

1 - Lingots

Pour fabriquer un lingot on peut soit couler le métal dans une lingotière, où on le laisse se solidifier, soit utiliser un procédé de coulée continue qui consiste à ajouter du métal frais au fur et à mesure que la solidification progresse. Comme les lingots sont transformés par déformation, la structure brute de coulée ne se retrouve pas dans le produit final. Cette structure a donc plus d'incidence sur le choix du procédé de transformation lui-même que sur les propriétés du produit final.

- les deux défauts les plus gênants de la coulée en lingotière sont les discontinuités et les ségrégations:

- . l'existence de gros pores peut engendrer des fissures au cours de la transformation.
- . la ségrégation est susceptible de limiter la température de travail à chaud, en raison de la présence d'un matériau à bas point de fusion, elle peut également conduire à une hétérogénéité dans les propriétés du produit final.
- . la retassure quand elle est importante devient coûteuse car une quantité importante de métal peut se trouver mise au rebut. Ce dernier défaut est évité par l'emploi d'une masselotte.

- la microretassure se formant au cours des dernières étapes de la solidification (malgré l'emploi d'une masselotte) dans la zone équiaxe est évitée de façon sûre en éliminant la zone équiaxe grâce à la coulée continue, ce type de coulée réduit en même temps la ségrégation. En régime permanent, le gradient de température dans le liquide est si grand qu'il n'y a pas de surfusion structurale; la structure obtenue est basaltique. La ségrégation et la retassure sont alors presque complètement éliminées.

2 - Moulage

Les alliages métalliques se prêtent plus ou moins bien au moulage. Le domaine de solidification, c'est-à-dire la différence entre les températures de liquidus et de solidus, est un facteur important. Plus il est grand, plus la ségrégation et la porosité sont grandes. La "coulabilité" de l'alliage constitue une autre variable importante. Elle détermine la facilité avec laquelle le métal liquide

peut s'écouler dans un moule de forme compliquée. Elle dépend à la fois du domaine de solidification et de la viscosité du métal liquide.

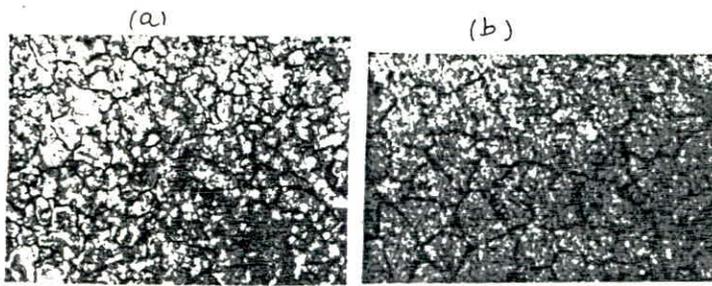
Le moulage se fait en sable ou en coquille. Ce dernier est utilisé lorsque le nombre de pièces à fabriquer est assez grand pour justifier la dépense d'un moule permanent. Un moule métallique a une conductivité thermique plus grande qu'un moule en sable; la solidification est donc plus rapide. Il en résulte pour la pièce un grain plus fin et de meilleures propriétés mécaniques. L'état de surface de la pièce est également meilleur, et la précision plus grande. La "coulée sous pression" (en coquille métallique) permet de fabriquer des pièces de section beaucoup plus faible et offre en outre une grande capacité de production.

3 - Applications spéciales

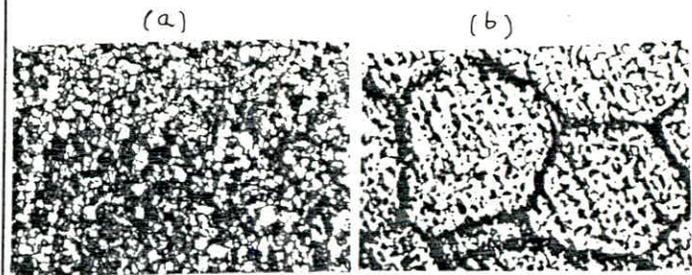
- La lenteur de la diffusion dans l'état solide au cours de la solidification est souvent, comme nous l'avons vu, considéré par le métallurgiste comme une source de difficultés lorsque celui-ci se propose d'élaborer un alliage doué de propriétés bien définies et reproductibles. Il existe un cas au moins où cette particularité est à l'origine d'une application d'un grand intérêt: il s'agit de la "purification des métaux par la méthode de la zone fondue". Cette méthode repose sur l'existence d'une différence de composition entre la phase solide et la phase liquide en équilibre dans un alliage dont la composition est voisine du métal pur. Cette différence est caractérisée par la valeur du coefficient de partage de l'élément minoritaire entre ces deux phases.

- Bien que l'on pense surtout aux pièces de fonderie quand on parle de structure, ce problème a aussi son importance pendant le soudage, puisqu'un cordon de soudure peut être considéré comme un petit moulage. En soudage toutefois, il est plus facile d'agir sur les variables de la solidification: gradient de température dans le liquide G_L et vitesse de solidification V .

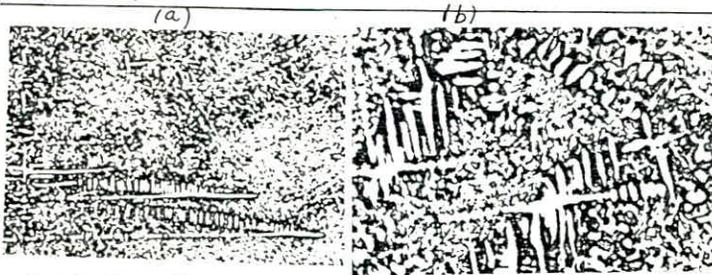
- P L A N C H E S -



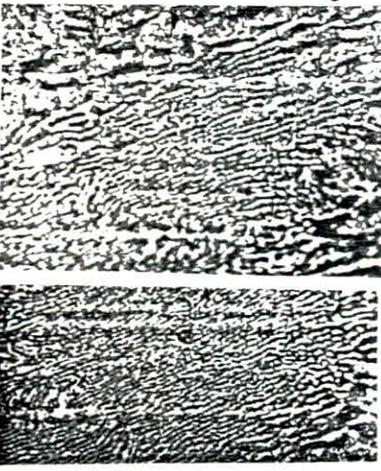
(1) Plomb pur. Structure granulaire. x 50
 (a) coulée en sable, (b) refroidi dans le four.
 (a): Structure plus fine en raison de la vitesse de refroidissement plus grande.



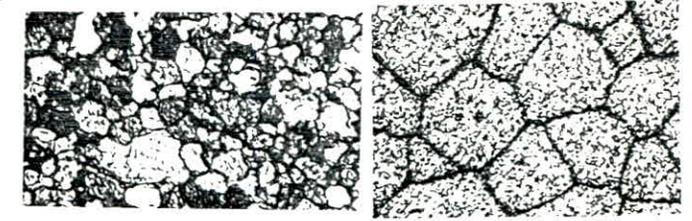
(2) Etain pur. Structure granulaire. x 100
 (a) coulée en sable, (b) refroidi dans le four.
 (a): Structure plus fine en raison de la vitesse de refroidissement plus grande.



(3) Eutectique Pb-Sn. refroidit dans le four.
 (a) x 50, (b) x 200.
 Structure: dendrites peu nombreuses, fines et petites de la phase α riche en plomb dans une matrice d'eutectique (la composition n'est pas exactement égale à 61,9% Sn).



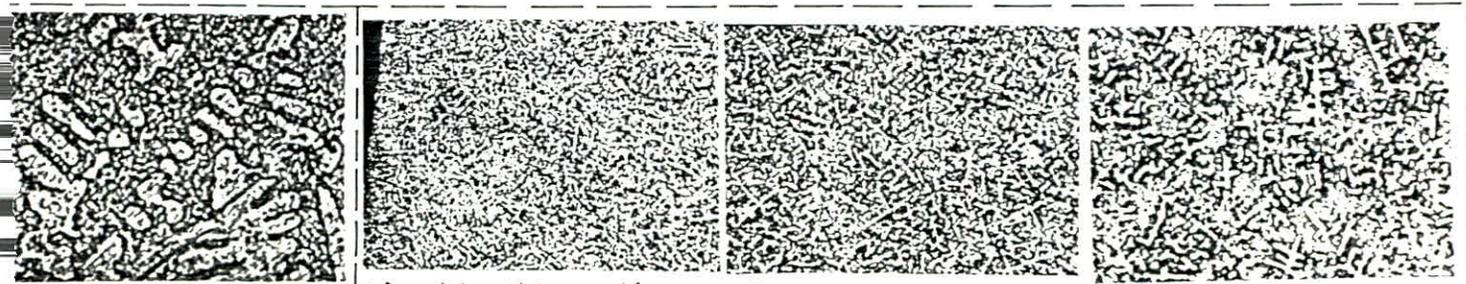
(c) - coulée en porcelaine. x 1000
 Structure lamellaire de la matrice eutectique, constituée par une solution riche en plomb et une solution riche en étain.



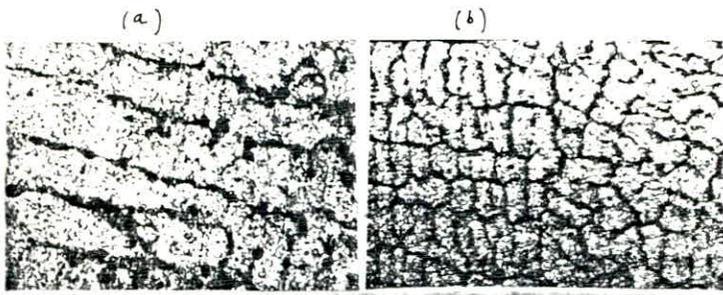
(c) idem que (a), x 400 (d) idem que (b), x 40



(4) Plomb à 40% Sn. refroidit dans le four. structure dendritique.
 (a) x 50, (b) x 160, (c) x 200, (d) x 400.
 (d): en blanc les dendrites de la phase α riche en Plomb, le constituant interdendritique est l'eutectique (confirmé par analyse thermique). Le relief des dendrites est dû à la différence de dissolution dans le réactif d'attaque en comparaison à l'eutectique.

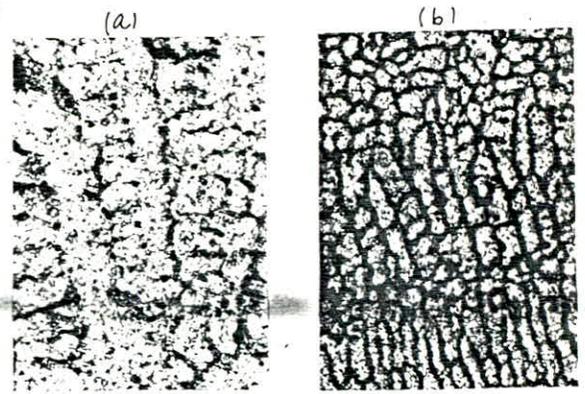


(f, g, h) 40% Sn. coulée en coquille. x 80.
 Structure dendritique plus grossière à coeur qu'en surface de la pièce.
 Les dendrites sont moins importantes que celles de (4.d);



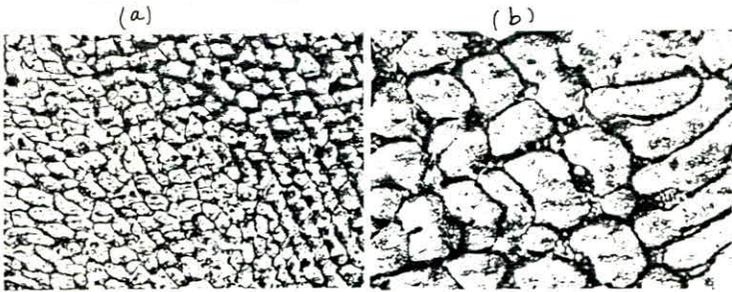
(5) Plomb à 99% Sn. X40

(a) refroidi dans le four, (b) coulée en porcelaine
 (a): Le matériau dendritique en noir est enrichi en plomb → ségrégation interdendritique. (b): La structure est intermédiaire → transition cellule/dendrite

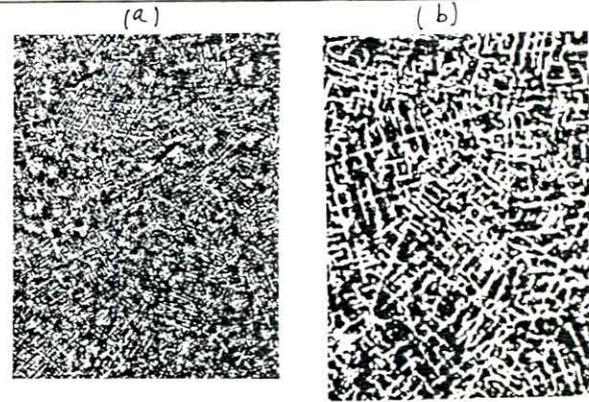


(6) Etain plus 2% Plomb. X40

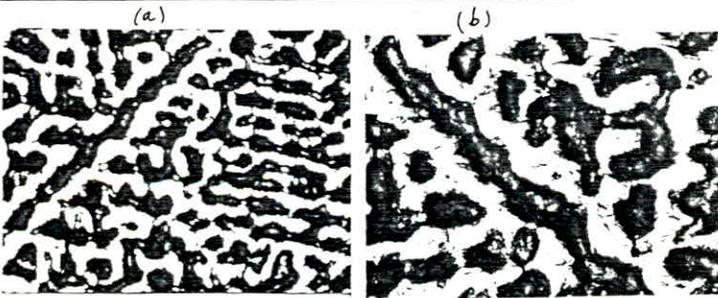
(a) refroidi dans le four, (b) coulée en porcelaine
 mêmes remarques que (5)



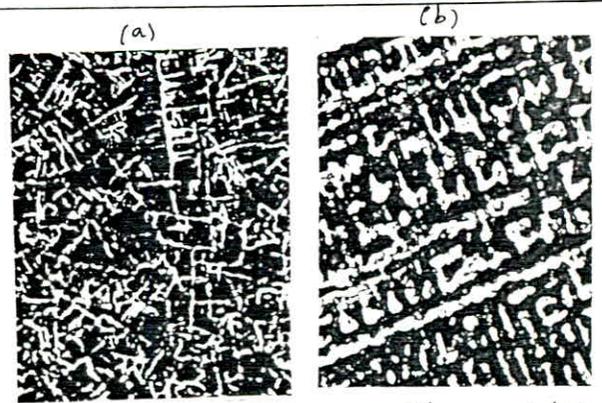
(7) Plomb à 70% Sn. Coulée en porcelaine. Structure cellulaire
 (a) x 80, (b) x 200. Les cellules sont constituées de la solution solide β riche en étain, leurs limites sont enrichies en soluté (Pb). On peut voir qu'il y a une petite quantité d'eutectique qui se forme entre les cellules (confirmé par l'analyse thermique) → ségrégation intercellulaire.



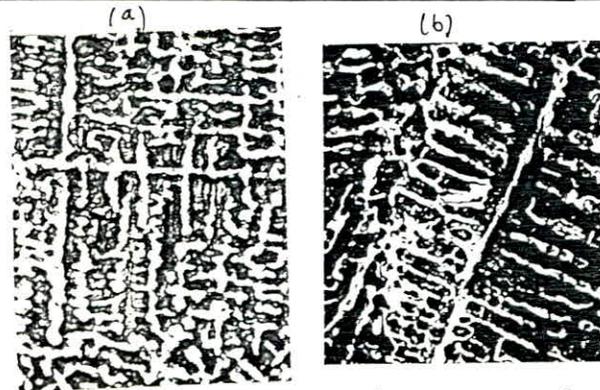
(8) Plomb à 2% Sn. X40. (a) coulée en coquille, (b) coulée en porcelaine. Les dendrites dans (b) sont plus importantes que celles de (a) car la vitesse de refroidissement est plus petite. On observe le "squelette" des dendrites révélé par attaque chimique en raison de la différence de composition chimique de puis l'axe principal des dendrites jusqu'à ses ramifications



(9) Plomb à 6% Sn. refroidi dans le four. (a) x 40, (b) x 200. Les dendrites grandes en raison de la faible vitesse de refroidissement forment un réseau. Le relief obtenu stypique comme en (8).



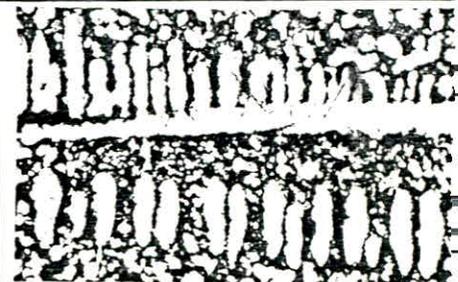
(11) Plomb à 18% Sn. X40. (a) coulée en porcelaine, (b) refroidi dans le four.



(10) Plomb à 12% Sn. (a) coulée en porcelaine x 80, (b) refroidi dans le four x 40.



croissance des dendrites à partir de la paroi du moule. Pris dans un alliage à 40% Sn. X200. coulée en coquille



(13) Morphologie d'une dendrite. Pris dans un alliage eutectique. x250. refroidi dans le four.

2^e partie

- Naturelles et Techniques Copies naturelles -

I - DONNÉES GÉNÉRALES SUR LE PLOMB ET L'ÉTAIN

1 - LE PLOMB

Il a de multiples isotopes qui constituent le terme de nombreuses séries de désintégrations radioactives. Le plomb montre à l'état solide une seule structure typiquement métallique. Il cristallise dans le système cubique à faces centrées avec un paramètre $a=4,07 \text{ \AA}$ (figure 21).

Sa masse volumique est de $11,34 \text{ g/cm}^3$. Température de fusion $327,4^\circ\text{C}$. Chaleur de fusion $5,7 \text{ kcal/kg}$.

Très mou ($HB=4$), assez malléable ($A=70\%$), non ductile ($\sigma=20 \text{ N/mm}^2$). Il ne durcit pas par un travail mécanique car il ne peut s'écraser, son point de fusion étant trop voisin de la température ordinaire. Il se recouvre à l'air d'une légère couche protectrice d'oxyde Pb_2O et d'hydrocarbonate.

Pour la plupart, les applications du plomb dérivent de sa bonne résistance à l'attaque par divers agents corrosifs, un autre emploi est la protection contre les rayonnements pénétrants (X et γ), à l'égard desquels le plomb offre un pouvoir d'absorption élevé.

Les alliages de plomb ont la caractéristique essentielle d'être très fusibles, les principaux sont:

- Soudures (Pb-Sn),
- Caractères d'imprimerie (Pb-Sb-Sn),
- Plomb de chasse dur (Pb-As),
- Antifrictions (parfois plus de 98, Pb).

2 - L'ÉTAIN

- A basse température il a la structure du diamant (forme α) avec pour arête de cube $a=3,47 \text{ \AA}$; chaque atome a 4 voisins à $2,81 \text{ \AA}$. La masse volumique de $5,77 \text{ g/cm}^3$ est assez faible. C'est la forme d'un élément non métallique: c'est l'étain "gris".

- A $13,2^\circ\text{C}$ a lieu la transformation $\text{Sn}_\alpha \rightleftharpoons \text{Sn}_\beta$ - β . La forme est quadratique centré complexe avec 4 atomes par maille (figure 22, Sn_β d'après Wyckoff) $a=5,83 \text{ \AA}$ et $c=3,18 \text{ \AA}$. La masse volumique a fortement augmenté ($7,29 \text{ g/cm}^3$). L'élément est devenu un métal: étain "blanc".

- A 160°C , l'étain β se transforme réversiblement en étain γ de structure orthorhombique.

La température de fusion de l'étain est de $231,5^{\circ}\text{C}$. Chaleur de fusion 14kcal/kg . En forme β (métallique), il est conducteur de l'électricité. Ses propriétés mécaniques sont relativement faibles. Mou, très malléable, résistance à la traction faible, faible allongement; il est par conséquent facile à laminier (papier d'étain). Lorsqu'il est chauffé et passe à la forme α , l'étain devient très fragile; sa résistance s'annule presque ainsi que son allongement: il peut alors être pulvérisé (200°C).

L'étain apporte une grande fusibilité dans ses alliages. Les principaux sont:

- Alliages avec le plomb (soudures)
- Antifrictions
- Bronzes
- Alliages ternaires ou quaternaires très fusibles (exemple: l'alliage de Cerrolow Sn-Bi-Pb-Cd-In, fond à 47°C).

II - APPAREILLAGE

1 - CONFECTION DES FOURS

La présente étude a nécessité la confection de 3 fours à chauffage indirect par résistance, pour la coulée de petites quantités d'alliages Pb-Sn à bas point de fusion. Un four a été utilisé pour la coulée des alliages dans les moules, un autre pour l'analyse thermique.

a - Matériau de base

- Cylindre réfractaire creux présentant en surface une rainure hélicoïdale (filetage) permettant l'enroulement du fil de chauffage.
- Fil de résistance de kanthal (25Cr; 6,2Al; 1,9Co; reste Fe).
Température de travail maximum $1250-1300^{\circ}\text{C}$. La résistivité mesurée à l'aide d'un ohmètre est de $1,79 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{mm}$. Diamètre du fil $0,8\text{mm}$. La longueur de l'enroulement chauffant est d'environ 750mm et correspond à une résistance de $25,4 \Omega$ ($R = \rho \frac{L}{S}$). La puissance moyenne du four obtenue est alors d'environ $2,5\text{kW}$; on peut ainsi atteindre une température maximale de 650°C .
- Ciment blanc réfractaire (Carborundum, en pâte), a servi au maintient des fils de résistance sur la surface externe du cylindre.
- Ciment noir à très haute teneur en alumine, utilisé dans l'industrie

du bâtiment (en poudre), a servi à compacter la silice.

- Silice en grains constituant l'isolation thermique du four.
- Bourre d'amiante, renforçant l'isolation thermique au niveau de la carcasse métallique externe du four.
- Rondelle d'alumine réfractaire constituant le fond du cylindre.
- Carcasse métallique: bidon en fer blanc (emballage du beurre "Soumaa" vendu dans le commerce).
- Rondelle d'acier trouée en son milieu pour permettre le passage du thermocouple et muni d'un anneau permettant une prise lors de son déplacement, sert de couvercle au cylindre.

b - Constitution du four (figure 23)

c - Montage électrique (figure 24)

L'alimentation du four est faite grâce à la tension de service (220v-50Hz). La variation de la température se fait par un réglage de la tension aux bornes de l'autotransformateur monté en parallèle avec le four; on peut ainsi faire varier la puissance du four que l'on contrôle correctement grâce à un ampèremètre.

La régulation (maintient à une température donnée) se fait manuellement en ouvrant et fermant alternativement l'interrupteur à intervalles de temps réguliers et qui est placé en série avec le four. La régulation est alors contrôlée par le thermocouple introduit à l'intérieur du four.

d - Etalonnage du four

Pour les besoins pratiques, on dresse un tableau reliant la puissance du four (càd le courant passant dans le four) à la température indiquée par le galvanomètre du thermocouple. Les valeurs du tableau sont approximatives car les conditions ambiantes sont variables. On remarque toutefois que la montée en température nécessite un temps qui n'est pas très long.

Les faibles dimensions du four ($\phi=2,0\text{cm}$ et $L=30\text{cm}$) permettent de le déplacer facilement, quand cela est nécessaire; de plus sa forme verticale rend plus facile l'extraction du creuset hors du four pour la coulée.

2 - CONFECTIION DES MOULES

- Des moules en sable (silicate) ont été préparés à la fonderie aluminium du S.N.V.I de Kouiba. Ils sont constitués d'une entrée pour le métal: c'est la "descente" dont l'extrémité supérieure est élargie en un bassin (ou entonnoir) de coulée; et d'un réservoir: c'est la "masselotte", pour conserver le métal liquide destiné à compenser le retrait.

La forme de la pièce a été volontairement simplifiée: c'est un cylindre de 25mm de diamètre et de longueur 45mm.

Les moules en sable sont évidemment à usage unique. Toutefois les principales compositions ont été coulées en sable; à savoir: Pb pur, Sn pur, eutectique, Pb à 2% Sn, Pb à 40% Sn.

- Des coquilles métalliques en acier AC38 ont été usinées au tour. Elles sont constituées de 3 parties: 2 demi-cylindres assemblés grâce à un anneau métallique à vis; et une rondelle du même acier et de la même épaisseur que les parois du cylindre, constitue le fond de la coquille.

Trois coquilles ont été ainsi réalisées avec des dimensions telles que le lingot obtenu ait la forme et les dimensions de la pièce moulée en sable. Pour avoir différentes vitesses de refroidissement les 3 coquilles ont les épaisseurs de leurs parois différentes.

- On a disposé également de petits moules en porcelaine dont les dimensions de la pièce obtenue sont très petites vis à vis des moules précédents. Leur intérêt n'est pas seulement d'avoir une autre vitesse de refroidissement mais aussi de réaliser un gradient de température différent. La quantité de matière moulée est plus petite que celle obtenue dans les coquilles et les moules en sable.

3 - DECOUPE DES ECHANTILLONS ET PREPARATION DES ALLIAGES

La Cablerie SONELBO d'Alger a mis à notre disposition un lingot de plomb de 45kg. Sa composition est 99,99% Pb avec pour principales impuretés: Ag, Fe, Zn, Cu, Bi. On a disposé aussi d'une quantité (environ 3kg) d'étain de pureté industrielle, càd 99,98% Sn.

Le lingot de plomb a été débité au S.N.V.I à l'aide d'une scie mécanique. Le découpage en petits morceaux des échantillons est fait avec une scie à bois (à grandes dents de scie) en raison de la faible dureté du matériau et sa basse température de fusion.

Après nettoyage de la graisse et autres saletés entourant les morceaux ainsi obtenus, on pèse différentes compositions. Les alliages qui ont été préparés (par fusion) sont les suivants:

- Plomb pur,
- Etain pur,
- Pb à 2, 6, 12, et 18% Sn (solutions solides d'étain dans le plomb: solubilité limite 19% Sn,
- Sn à 1 et 2% Pb (solutions solides du plomb dans l'étain: solubilité limite 2,5% Pb,
- Pb à 40% Sn (alliage hypoeutectique),
- Pb à 70% Sn (alliage hypereutectique).

III - ELABORATION DES ALLIAGES

1 - FUSION

On opère comme en règle générale, c'est à dire on fond d'abord le composant le moins fusible (plomb), auquel on ajoute ensuite l'étain: on évite ainsi d'avoir à recourir à la dissolution d'un métal solide dans un bain à température inférieure à son point de fusion. Cette dernière opération est en effet généralement laborieuse et lente et peut, par conséquent, s'accompagner de pertes sensibles par oxydation ou volatilisation, qui viennent altérer le titre de l'alliage cherché.

L'alliage obtenu par fusion des métaux composants n'est pas toujours assez homogène, ni titré avec assez de certitude pour pouvoir être utilisé directement. Pour cela, la fusion est accompagnée d'une agitation mécanique avec une baguette en acier inoxydable. Les ajustements de titre nécessaires ne pouvant se faire sur le champ, on prélève des échantillons qu'on soumet à l'analyse chimique pour savoir si on ne s'est pas trop écarté de la composition cherchée.

2 - COULEE

Après le dégrassage du bain, on opère la coulée dans les moules "froids" à une température égale à la température du liquidus de l'alliage élevée de 50°C environ.

IV - ANALYSE THERMIQUE

1 - CONDITIONS OPERATOIRES (figure 24)

La masse des échantillons analysés est gardée constante, pour toutes les compositions elle est de 40g environ.

La mesure des températures était effectuée au moyen de couples thermoelectriques chromel-alumel de 0,40mm de diamètre. Le couple était protégé par une gaine en réfractaire possédant 2 trous pour le passage des fils, tandis que la soudure était en contact direct avec l'alliage -on a pu constater que la tension superficielle des alliages étudiés ne leur permettait pas de remonter par capillarité dans la tige de protection-. De cette manière, la soudure du couple se mettait en équilibre de façon pratiquement instantanée avec le métal dans lequel il était plongé et on peut penser que la température ainsi mesurée était effectivement celle du petit volume de quelques millimètres cubes entourant la soudure. La sensibilité de cette technique est alors appréciable

Notons d'ailleurs que la soudure chaude était obtenue en tortillant les 2 fils du couple et en coupant le tortillon à environ 2mm de l'extrémité de la tige réfractaire, la soudure étant réalisée à la flamme bleue (flamme neutre ou légèrement oxydante) d'un chalumeau à l'argon.

Les fils du couple sont reliés directement à l'enregistreur (milli-voltmètre). La soudure chaude placée dans l'échantillon se trouve à la température T_c , tandis que la soudure froide est à la température de l'appareil de mesure, c'est à dire à la température ambiante. On évite ainsi l'utilisation de fils de compensation ou de disposer d'une source froide. Les mesures sont toutefois plus précises dans ce dernier cas, l'ambiance étant sujette à de légères variations de température, même pendant la durée de la mesure.

Les caractéristiques du couple chromel-alumel sont les suivantes: Son domaine d'utilisation est assez étendu de -160 à 1375°C (il constitue l'un des meilleurs capteurs de température usuels). Le chromel, élément positif a la composition: 90Ni; 9,8Cr; 0,2Mo et température de fusion = 1430°C. L'alumel, élément négatif a la composition: 94Ni; 2Al; 1Si; 2,5Mn et la température de fusion = 1400°C. Les f.e.m du couple sont dans notre domaine de travail de 0,8mv à 20°C et 16,4mv à 400°C. Cette grande d.d.p donne une bonne précision pour la lecture de la température.

2 - RESULTATS (figure 25)

L'ensemble des essais montre que la solidification se fait dans les conditions suivantes que l'on peut suivre par exemple sur la (figure 25-b):

- Le début de la solidification se manifeste par une légère montée de température (tronçon 2-3),
- Pendant la première partie de la solidification, une fraction importante de l'alliage se solidifie à une température qui varie peu (tronçon 3-4), et la chaleur cédée au milieu extérieur est due pour la majeure partie à la chaleur latente de solidification produite.
- La deuxième partie de la solidification débute lorsque la plus grande partie de l'alliage est déjà solidifiée, le liquide résiduel se solidifie sur un grand intervalle de températures (tronçon 4-5), la chaleur cédée au milieu extérieur est presque entièrement due au refroidissement de l'alliage.

La vitesse de refroidissement (pour chaque alliage), mesurée sur la partie de courbe correspondant au refroidissement du liquide avant la solidification (tronçon 1-2) est en moyenne constante et vaut $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La vitesse moyenne de refroidissement dans le four est donc reproductible pour les différents alliages.

3 - DISCUSSION

La cause principale de perturbation de l'analyse thermique est la ségrégation. Pour cela, l'analyse thermique est faite par courbe de refroidissement qui part nécessairement d'un mélange fondu qui a été préalablement soigneusement homogénéisé (par agitation mécanique du bain et son maintien à une température supérieure à sa température du liquidus). Ces courbes ne donnent qu'un seul point valable: la température sur la branche de liquidus. Par contre, la fin de solidification se place à une température un peu inférieur à la température sur la branche de solidus à cause du mécanisme de ségrégation conduisant à un liquide comportant un gradient de concentration. Il en résulte les deux points suivants:

- La température de début de fusion indique de manière assez précise la composition de l'alliage par un simple report au diagramme binaire.
- Même si cet alliage ne contient pas par exemple d'eutectique dans les conditions d'équilibre, il arrive souvent qu'une petite quantité

d'eutectique apparaisse en fin de solidification. Ce phénomène n'est donc pas prévu par le diagramme d'équilibre. On met donc ainsi en évidence la ségrégation et on peut même évaluer son importance par la proportion d'eutectique qui apparaît et qui est proportionnelle à la longueur du palier eutectique (voir l'ANNEXE III).

Une autre cause de perturbation est l'existence d'un gradient de température dans le volume occupé par l'échantillon étudié. La conductibilité thermique du système joue un rôle important dans l'établissement d'un gradient de température plus ou moins élevé.

La température de germination est souvent située assez largement en dessous du point de fusion; le liquide en cours de refroidissement reste alors longtemps en état de surfusion. Quand celle-ci cesse brusquement avec l'apparition des germes, la cristallisation se développe et la température remonte ("recalescence") jusqu'au voisinage du point de fusion. Pour que ces petites recalescences puissent laisser une précision suffisante aux mesures, il est nécessaire de mettre en œuvre un échantillon apportant un effet calorifique notable, c'est-à-dire un échantillon ayant une masse convenable (de l'ordre du gramme), sinon la recalescence risque d'être insuffisante pour permettre le rétablissement des températures correspondantes.

V - MICROGRAPHIE

Les alliages élaborés sont les suivants:

Sn pur-Pb pur-Pb à 2; 6; 12; 18; 40; 61,9(eutectique); 70; 98; et 99%Sn.

Les différentes vitesses de refroidissement sont:

- refroidissement dans le four, pour avoir la structure proche de l'équilibre,
- moulage en sable (silicate),
- moulage en coquille (XC38) avec 3 épaisseurs différentes des parois,
- moulage en porcelaine mais les dimensions de la pièce différentes de celles des moulages précédents.

On dispose ainsi de 6 vitesses de refroidissement et de 11 compositions qui ont été, sauf quelques unes, refroidies à ces différentes vitesses. Les échantillons sous forme de disque sont découpés dans tous les cas, dans la partie centrale du lingot.

1 - CONDITIONS OPERATOIRES

Enrobage

Après dressage sur la meule, les échantillons sont enrobés dans une résine à froid en raison des bas points de fusion des alliages.

On coule la résine polyester à 3 composants (résine-accélérateur-catalyseur) dans des moules en matière plastique anti-adhérente contenant les échantillons à polir.

Polissage/Attaque

Le polissage des alliages plomb-étain est extrêmement délicat. Ils ne peuvent être polis comme les aciers par la méthode courante, c'ad sur des papiers émeris avec de l'eau comme lubrifiant. En effet, les grains d'abrasif laissent sur les alliages surtout riches en plomb des raies trop profondes qui ne disparaissent pas, même après avoir changé la finesse du papier émeri; cela en raison de la faible dureté de ces alliages et l'action de l'eau est insuffisante pour diminuer l'échauffement des échantillons lors du polissage. Le problème du polissage a été palié en adoptant la méthode de polissage/attaque préconisée par VILLELA et BEREGEKOFF que voici:

Polissage/attaque du plomb:

a - polissage préliminaire: le polissage se fait sur une gamme de papiers abrasifs de finesse croissante, en utilisant comme lubrifiant, l'huile de parafine. On le poursuit ensuite sur un drap imbibé de pâte à polir, de savon et d'huile de parafine (ou mieux encore d'une solution de cire de parafine).

b - préparation de la surface: l'échantillon est lavé à la benzine, puis attaqué avec une solution de molybdate d'ammonium. L'attaque est faite en passant l'échantillon sur un drap imbibé de cette solution.

c - attaque: l'échantillon est de nouveau poli sur le mélange indiqué précédemment (a), puis immergé dans la solution suivante:

eau - 16 parties

acide acétique glacial - 3 parties

acide nitrique concentré - 4 parties

chauffée à 40-42°C, la durée de l'attaque variant de 4 à 10min.

En procédant par polissages et attaques alternées, on obtient une excellente attaque micrographique du plomb mettant en évidence les cristaux.

Le polissage/attaque des autres compositions se fait de manière analogue; c'ad le polissage préliminaire (a) et la préparation de la surface (b) se fait de la même manière que précédemment, sauf que dans cette dernière étape on utilise du molybdate d'ammonium que pour les alliages riches en plomb car ce réactif donne un bon contraste des grains de plomb.

Les réactifs d'attaque pour les compositions autres que le plomb pur sont évidemment différents; ce sont pour:

Etain pur: HCl 2ml, HNO₃ conc 5ml, C₂H₅OH 100ml.

Etain à 70; 98 et 99%Pb: HCl 2ml, HNO₃ conc 5ml, H₂O 100ml.

Eutectique (61,9%Sn) et Plomb à 40%Sn: 2% Nital c'ad

HNO₃ conc 2ml, C₂H₅OH 100ml.

Plomb à 2; 6; 12; et 18%Sn: 4% Nital.

L'attaque est souvent lente, sa durée varie généralement de 1 à 5min; à cela s'ajoute le fait de procéder à plusieurs polissage/attaque pour obtenir une micrographie convenable, ce qui rend le polissage des alliages plomb-étain fastidieux.

2 - DISCUSSION DES RESULTATS (voir les planches de micrographies)

C'est à travers l'observation des vues micrographiques que la plupart des phénomènes se produisant lors de la solidification des métaux et alliages ont pu être mis en évidence. Pour cette raison la micrographie a constitué la technique principale de la partie expérimentale. On a pu mettre en évidence:

- les différentes structures; à savoir:

- . structure granulaire pour les métaux purs, Pb et Sn purs (figure 1 et 2)
- . structure dendritique pour les alliages (figures 4-6-8-9-10-11)
- . structure lamellaire de l'eutectique (figure 5)
- . structure cellulaire pour l'alliage riche en étain et refroidi dans des conditions favorisant l'apparition de cette structure (figure 7)

Ces différentes structures ont été obtenues pour des conditions de refroidissement et des compositions déterminées qui fixent la nature de la surfusion en avant de l'interface solide/liquide (cf partie théorique)

- à partir des différentes vitesses de refroidissement on a obtenu également des tailles différentes des grains ou des dendrites. La taille augmentait quand la vitesse de refroidissement était lente, ce qui concorde avec les prévisions de la théorie en ce qui concerne l'influence de la surfusion sur la taille des grains.

- par la micrographie on a mis également en évidence les hétérogénéités chimiques mineurs (à l'échelle du cristal) de plusieurs manières:

- . ségrégation intercellulaire (figure 7) les joints des cellules sont enrichis en soluté
- . ségrégation interdendritique (figure 5 et 6) précipitation de la phase riche en plomb dans les espaces interdendritiques (sur les micrographies ce sont les taches noires sur le fond blanc de la matrice riche en étain)
- . ségrégation conduisant à une composition non uniforme de la dendrite depuis l'axe principal de la dendrite jusqu'à ses ramifications (il en résulte le relief des figures 8 et 9), cette ségrégation conduit parfois à l'apparition d'une petite quantité d'eutectique en fin de solidification qu'on arrive à distinguer, par exemple sur la (figure 10) ceci est toutefois confirmé par les courbes obtenues en analyse thermique.

VI - MACROGRAPHIE

Cette technique nous a permis de mettre en évidence l'hétérogénéité cristalline et les hétérogénéités chimiques majeurs non décelables par la micrographie. Dans les laboratoires de l'industrie il est indispensable que la macrographie précède les essais micrographiques, chimiques et mécaniques afin de renseigner sur l'hétérogénéité souvent très grande des diverses parties de la pièce.

Le polissage est moins poussé qu'en micrographie. Il n'est pas nécessaire d'avoir un très grand fini de surface.

L'attaque se fait après s'être assuré de l'absence de corps gras sur toute l'étendue de la surface à attaquer; elle doit être mouillée par l'eau. Sinon, on nettoie avec un tampon imbibé d'alcool.

Le réactif d'attaque macrographique du plomb est: HNO_3 conc 50ml plus H_2O 50ml, cette solution étant portée à l'ébullition on plonge l'échantillon macrographique pendant 5 à 10min.

L'analyse macrographique a porté surtout sur des alliages riches en plomb et le plomb pur. En raison de la faible taille des lingots coulés, la structure macrographique est bien visible à l'œil nu mais nécessite un bon appareillage photographique pour obtenir des photos convenables c-à-d d'une netteté suffisante. On a toutefois constaté dans le cas du plomb pur coulé

en coquille une large zone à grains basaltiques s'étendant de la paroi jusqu'au centre du lingot ou presque et une zone à grains équiaxes dans la partie centrale de ce lingot. La zone de la peau au contact de la paroi du moule est souvent d'épaisseur très faible et généralement inexistante. L'explication de l'évolution de la structure des alliages (transition grains équiaxes de la peau-grains basaltiques-grains équiaxes du cœur) découle de l'anisotropie du refroidissement dans le moule. Cela a été largement exposé dans la partie théorique.

A l'échelle macrographique la retassure des lingots est nettement visible. On a constaté que plus le refroidissement est rapide plus la retassure est profonde; cela est dû au fait que l'on se rapproche de la solidification unidirectionnelle à travers les parois métalliques du moule quand celles-ci sont épaisses.

VII - ANALYSES COMPLÉMENTAIRES

1 - ANALYSE CHIMIQUE

L'analyse chimique a été réalisée à la base logistique de Beni-Mered. Elle a eû pour but de préciser la composition de l'alliage étudié déjà par micrographie et analyse thermique.

Les échantillons ont été présentés sous forme de copeaux et l'analyse menée par voie humide pour le plomb pur et les alliages riches en plomb, par absorption atomique pour les alliages riches en étain.

On a constaté que la composition de l'eutectique n'était pas exacte mais s'en approchait (58,4 au lieu de 61,9%Sn), de même la composition supposée à 40%Sn était en fait à 38%Sn. Ces légères variations ne changent pas les conclusions de la micrographie ou de l'analyse thermique.

Une analyse des copeaux provenant de la surface du lingot et du cœur montre une différence de composition de quelques dixièmes pour cent d'étain dans l'alliage à 40%Sn. Ceci confirme l'existence d'une ségrégation majeur à l'échelle du lingot, qui certes n'est pas appréciable en raison de la faible dimension de la pièce, qui entraîne la concentration du soluté Sn et des impuretés au centre du lingot.

2 - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE ET DENSIMETRIQUE

Le but initial de l'analyse radiocristallographique était de déterminer l'orientation cristallographique préférentielle des grains de métal coulé, dans la zone superficielle du lingot.

A défaut d'un appareillage adéquat, c'est-à-dire une "chambre de Debye-Scherrer" donnant un diagramme avec des anneaux de diffraction présentant des renforcements qui indiquent que le métal possède une texture ou une orientation préférentielle; une analyse au diffractomètre a été réalisée en même temps que les mesures de densité pour déterminer le type de solution solide que forme l'étain dans le plomb.

Le diffractogramme obtenu (figure 26) a donné les résultats habituels que l'on peut tirer de tels diffractogrammes, c'est-à-dire :

- pour l'échantillon de plomb pur analysé: structure cubique à faces centrées et paramètre de maille $a_{\text{moy}} = 4,9643 \text{ \AA}$ tandis que les fiches A.S.T.M indiquent $a = 4,9506 \text{ \AA}$.

- pour l'échantillon à 2%Sn, le paramètre de maille a diminué (voir le décalage des raies diffractées figure 26) et vaut $a_{\text{moy}} = 4,9494 \text{ \AA}$; ceci est en accord avec les valeurs des rayons atomiques du plomb $1,75 \text{ \AA}$ et de l'étain $1,58 \text{ \AA}$.

La densité calculée à partir de ce dernier paramètre donne, si on suppose que la solution solide à 2%Sn est:

- de substitution $\rho_s = 11,18225 \text{ g/cm}^3$

- d'insertion $\rho_i = 11,58063 \text{ g/cm}^3$

La densité mesurée à l'aide du "picnomètre" donne $\rho_m = 11,26 \text{ g/cm}^3$.

Ceci confirme que la solution solide de l'étain dans le plomb est une solution solide de substitution. Malheureusement, en raison de la nature volumétrique de l'analyse au picnomètre et des erreurs de mesure qui en résultent, les mesures n'ont pas été reproductibles pour tous les échantillons analysés.

TROISIEME PARTIE

- ANNEXES -

I.a - THEORIE CLASSIQUE DE LA GERMINATION HOMOGENE A PARTIR D'UN METAL LIQUIDE PUR, d'après VOLMER et VEBER

L'énergie libre d'un solide et d'un liquide sont fonction de la température comme le montre la (figure 1). Dans un intervalle de température peu étendu, ces fonctions sont approximativement linéaires, la différence ($G_s - G_L$) est avec une bonne approximation proportionnelle au degré de surfusion ($T_e - T$). Ainsi le changement d'énergie libre volumique pendant la solidification est donné par;

$$(\Delta G_v) = \text{Const} (T_e - T)$$

L'expression thermodynamique standard pour G_v à n'importe quelle température est:

$$\Delta G_v = \Delta H_v - T \cdot \Delta S_v$$

ΔH_v et ΔS_v étant les différences d'énergie interne et d'entropie par unité de volume entre solide et liquide. En supposant que ΔH_v et ΔS_v soient indépendantes de la température, ΔS_v peut être calculé en remarquant qu'à la température d'équilibre T_e le changement d'entropie est égal à H_v divisé par T_e . Le changement d'énergie libre volumique à toute température est donc:

$$\Delta G_v = \Delta H_v - T \cdot \frac{\Delta H_v}{T_e} = \frac{\Delta H_v}{T_e} (T_e - T) \quad (1)$$

L'énergie de surface devant être minima implique des embryons sphériques. La taille est déterminée à partir des conditions thermodynamiques pour la stabilité du germe. L'énergie libre de formation d'un embryon de rayon r de la phase solide à l'intérieur de la phase liquide est: (figure 2)

$$\Delta G = \frac{4}{3} r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$

ΔG_v est la différence entre les énergies libre du solide et du liquide mesurée sur des échantillons macroscopiques, γ est l'énergie interfaciale par unité de surface de l'interface solide-liquide exprimée dans les unités appropriées et supposée indépendante de r . Le second terme de l'équation est toujours positif. W le travail ou l'énergie libre pour la formation d'un germe de rayon r_c est celle qui satisfait à:

$$\frac{\partial (\Delta G)}{\partial r} = 0 \quad \text{pour } r=r_c$$

on obtient

$$r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2)$$

$$\text{et} \quad W = 16/3 \frac{\delta^3}{(\Delta G_v)^2} \quad (3)$$

Il découle de cette dernière équation que l'énergie libre de formation d'un germe stable est inférieure à T_e car $\Delta G_v = 0$. Physiquement cela veut dire qu'il est impossible pour un changement de phase de se produire à la température d'équilibre. Ceci est en accord avec le fait expérimental qu'une surfusion est toujours nécessaire pour qu'une transformation apparaisse. Les valeurs de W et de r_c dépendent de ΔG_v et donc de la température. Quand la température décroît au dessous de T_e , ΔG_v devient de plus en plus négatif et W et r_c diminuent; à T_e ils sont tous deux infiniment grands (figure 3). r_c est la taille critique du germe.

- la croissance des embryons plus petits que r_c entraîne une augmentation de l'énergie libre et ces embryons ont donc une plus grande tendance à disparaître qu'à se développer.

- les embryons plus grands que r_c sont stables car ils sont accompagnés par une diminution de G .

- les embryons de rayon r_c sont instables car ils ont une chance égale de sombrer ou de vivre.

Certains auteurs estiment que le nombre d'atomes contenus dans le germe de rayon critique doit être d'environ 500 et CHALMERS a schématisé un tel germe quasi sphérique. Il a respecté la nature cristalline des solides en limitant ce germe par des faces denses telles que $\{111\}$ et $\{100\}$ (figure 7). La croissance se ferait ainsi par l'adjonction de couches d'atomes sur chacune de ces faces.

CALCUL DE LA DISTRIBUTION DES TAILLES, c'est à dire le nombre d'embryons

par unité de volume en fonction de leur taille

Soit N le nombre de sites possibles pour la germination et n_r le nombre d'embryons de rayon r par unité de volume. L'équilibre entre les N sites et les n_r embryons est caractérisé par la constante d'équilibre K , telle que:

$$K = \frac{n_r}{N}$$

K est lié à G énergie libre de formation par l'équation standard:

$$K = \exp(-G/kT) \quad k \text{ est la constante de Boltzmann}$$

$$\text{d'où} \quad n_r = N \exp(-\Delta G/kT)$$

à l'équilibre le nombre de germes de taille critique n_c par unité de volume est:

$$n_c = N \exp(-W/kT) \quad (4)$$

En combinant les équations (1), (3) et (4) on obtient le nombre de germes sphériques de taille critique:

$$n_c = N \exp \left[-16/3 \cdot \pi \cdot \gamma^3 \frac{T_e^2}{(\Delta H_v)^2 (T_e - T)^2 kT} \right]$$

Cette relation peut être utilisée pour estimer la surfusion requise pour produire la solidification pendant un refroidissement continu. Pour que le phénomène débute, la surfusion requise est la valeur $(T_e - T)$ qui produit dans l'équation (4) une valeur de n_c égale à l'unité.

Théoriquement l'énergie interfaciale solide-liquide pour les métaux compacts est de l'ordre de 200 ergs/cm². En prenant N égal à 10²³ on obtient une valeur approximative de 200°K de surfusion nécessaire à la solidification.

En pratique, on observe rarement une surfusion supérieure à 5°K. La raison de cette différence est que les échantillons contiennent une réserve abondante de sites où la germination hétérogène peut se produire.

I.b - GERMINATION HETEROGENE PENDANT LA SOLIDIFICATION, (extension directe de la théorie classique précédente; d'après TURNBULL)

La formation d'un germe de solide sur la surface plane d'une particule étrangère en suspension dans un liquide est représenté sur la (figure 5). Pour créer un interface solide-liquide, il est nécessaire de considérer les énergies de l'interface solide-impureté γ_{ps} et de l'interface liquide-impureté, soit γ_{pL} . Si θ est l'angle de contact, l'équilibre des composantes horizontales des tensions exige que:

$$\gamma_{pL} = \gamma_{ps} + \gamma \cos \theta$$

Si nous dérivons de nouveau l'énergie libre de formation d'un germe critique, d'une manière analogue à l'annexe 1.a, nous obtenons:

$$W = 16/3 \cdot \pi \cdot \frac{\gamma^3}{(\Delta G_v)^2} \left[\frac{(2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2}{4} \right] \quad (5)$$

PROFIL DE LA REPARTITION EN SOLUTE QUI EXISTE EN AVANT DE
L'INTERFACE QUI SE DEPLACE

La composition du liquide varie exponentiellement de C_0/k_0 (à l'interface) à C_0 (à l'infini), conformément aux lois de la diffusion (figure 13.a).

De fait, l'exponentielle C_L est la solution des équations de diffusion où l'on écrit que le soluté rejeté à l'interface qui avance à la vitesse V : $(dC_L/dx) V S$, est égal à la différence entre le soluté qui entre en x et qui sort en $(x + dx)$ dans un élément cylindrique de section S : $-D (d^2C_L/dx^2) S$, où D est le coefficient de diffusion du soluté dans le liquide.

La solution s'obtient avec les conditions aux limites: $C_L = C_0/k_0$ pour $x=0$ et $C_L=C_0$ pour $x= \infty$, soit:

$$C_L = C_0 \left[1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \cdot \exp \left(-\frac{V}{D} x \right) \right] \quad (1)$$

Or à chaque valeur de composition correspond une température de solidification commencentant T , symétrique de C_L : (figure 12)

$$T = T_a - m C_L, \quad m = \text{pente du liquidus}$$

$$\text{d'où } T = T_a - m C_0 \left(1 + \frac{1-k_0}{k_0} \cdot \exp \left(-\frac{V}{D} x \right) \right) \quad (2)$$

Si on trace une droite représentant le gradient de température existant dans le liquide, cette droite peut occuper deux positions par rapport à la tangente L à la courbe T au point correspondant à l'interface (figure 13.b)

$$L = \left(\frac{dT}{dx} \right) \text{ au point } x=0$$

en dérivant l'équation (2), on obtient:

$$L = m C_0 \left(\frac{1-k_0}{k_0} \right) \frac{V}{D}$$

Si le gradient de température est au dessus de L (position telle que G_1), tout point du liquide, quelle que soit sa position, se trouve à une température supérieure à sa température de liquidus. Mais si le gradient de température est au dessous de L (position telle que G_2), tous les points du liquide, compris entre l'interface et la position B où la droite G_2 recoupe la courbe T

sont à une température inférieure à leur température de liquidus; cette région du liquide est donc en état de surfusion, bien que le gradient de température soit positif.

A N N E X E III

ANALYSE THERMIQUE CALORIMETRIQUE

Sur la courbe de refroidissement obtenue pour l'alliage à 2%Sn (figure 25.b), on distingue un palier à la température de l'eutectie $T_e = 183^\circ\text{C}$.

On peut évaluer la quantité relative d'eutectique de la manière suivante: Soit la longueur, ou plus précisément, la durée du palier eutectique; C la chaleur spécifique de l'échantillon et m sa masse. La chaleur Q dégagée par la solidification eutectique, servant à compenser le refroidissement normal sera;

$$Q = m c \tau \frac{dT}{dt} ,$$

$\frac{dT}{dt}$ est la vitesse de refroidissement à la température T_e

on aura:
$$\frac{Q_1}{Q_e} = \frac{\tau_1}{\tau_e} \frac{C_1}{C_e} \frac{(\frac{dT}{dt})_1}{(\frac{dT}{dt})_e}$$

Q_e, τ_e, C_e étant les valeurs concernant le mélange qui représente la composition eutectique (figure 25.e). Tous les échantillons ont la même masse.

On voit que l'on pourra exprimer Q dans une échelle relative en mesurant simplement la longueur τ du palier à la condition de prendre $\frac{C_1}{C} = 1$. Mais ceci est une approximation grossière. C'est ainsi qu'il est opéré le plus souvent, du moins quand on ne cherche pas une grande précision.

En réalité, il est possible de calculer pour chaque mélange la valeur de la chaleur spécifique à partir de celle des constituants.

4^d page

— Conclusions —

CONFIDENTIAL

CONCLUSION

La texture que l'on obtient après solidification, dans les métaux et alliages, dépend du faciès cristallin qui apparaît lors de la croissance des cristaux. Ce faciès cristallin dépend essentiellement de la surfusion qui existe en avant de l'interface solide-liquide. Cette surfusion est quant à elle déterminée par la composition chimique de l'alliage et par le gradient de température existant dans le liquide (et qui est lié aux conditions de refroidissement).

Au cours de la solidification des métaux purs, deux types de croissance peuvent apparaître :

- la solidification plane: quand la surfusion très faible à l'interface solide-liquide (mais suffisante pour permettre la progression de la solidification), décroît si on s'éloigne dans le liquide. Ce cas se réalise quand il y'a un gradient de température positif dans le liquide.
- la solidification dendritique: quand la surfusion croît si on s'éloigne dans le liquide. Ce cas se réalise quand il y'a un gradient de température négatif dans le liquide.

Au cours de la solidification des alliages on rencontre les mêmes types de croissance, mais de plus, il existe un type de solidification dite "cellulaire" dont l'existence dépend de la surfusion constitutionnelle. Cette surfusion résulte de l'existence d'un gradient de concentration en avant de l'interface solide-liquide et qui est dû à la formation d'un film mince riche en élément d'alliage ou impuretés autour des cristaux en croissance. L'apparition de ce film résulte, lui, de la faible vitesse de diffusion du soluté dans le liquide par rapport à la vitesse de croissance de ces cristaux.

On comprend donc que l'importance de la surfusion constitutionnelle soit liée à la composition initiale de l'alliage. En effet, plus la concentration en élément d'alliage est grande plus l'intervalle de solidification augmente, c'est-à-dire l'écart entre les courbes du solidus et du liquidus devient grand. Il en résulte alors une augmentation du gradient de concentration en avant de l'interface solide-liquide, c'est-à-dire entre le film enrichi et le liquide

Ainsi, le gradient de concentration crée une surfusion en avant de l'interface quand le gradient de température dans le liquide le permet. La surfusion est alors dite de constitution.

Les types de croissance que l'on peut alors obtenir lors de la solidification des alliages sont:

- la solidification plane: quand le gradient de température dans le liquide est positif mais trop élevé pour que la surfusion constitutionnelle apparaisse. La surfusion est pratiquement nulle et l'alliage se solidifie comme un métal pur.

- la solidification avec un relief: quand le gradient de température dans le liquide est négatif (surfusion thermique) accentué par l'existence d'un gradient de concentration, ou bien quand le gradient de température est positif mais avec présence d'un gradient de concentration suffisant pour permettre l'apparition de la surfusion constitutionnelle. La solidification avec un relief peut être:

- cellulaire: quand la concentration de l'alliage primaire est faible et le rapport G/V grand (où G est le gradient de température dans le liquide et V la vitesse de solidification)

- dendritique: quand la concentration en soluté est élevée et le rapport G/V faible. Ces deux conditions correspondent à une augmentation de la surfusion constitutionnelle.

L'existence d'un gradient de température négatif peut être due à une surfusion importante (vitesse de refroidissement très grande) ou bien il résulte simplement de l'effet thermique qui accompagne la solidification. L'existence d'un gradient de température positif (quand la chaleur est évacuée par le solide) s'observe dans le cas de la solidification partant de la paroi froide d'un moule.

Le faciès cristallin est habituellement une forme transitoire de la croissance des cristaux. Dans la pratique courante les conditions de refroidissement des métaux et alliages sont très variées. Cependant, dans la pratique industrielle, on obtient très souvent une structure dendritique en fin de solidification.

A l'échelle macroscopique (à l'aide d'une attaque appropriée), on observe uniquement des grains. Ces grains peuvent être allongés (structure basaltique) ou de forme polyédrique (structure équiaxe). La sous-structure de ces grains est toutefois dendritique et elle est mise facilement en évidence dans les alliages, par attaque métallographique. Soit que la solidification primaire est interrompue par la solidification d'un eutectique, soit que la solidification d'une solution solide n'est pas assez lente pour conduire à

l'uniformisation des concentrations (les édifices dendritiques ont alors une concentration variable depuis l'axe des rameaux jusqu'à la périphérie). Dans le cas des métaux purs où il y'a identité entre le liquide interdendritique et la dendrite, ou d'une solution solide homogénéisée au cours de la solidification; l'image dendritique transitoire n'est plus visible.

On remarquera que le phénomène de surfusion constitutionnelle a été largement traité. Ceci est justifié par la portée de cette notion dans la compréhension des phénomènes propres aux alliages, càd:

- apparition d'une structure dendritique ou cellulaire malgré la présence d'un gradient de température positif dans le liquide;
- apparition de la structure à grains équiaxes dans la zone centrale des pièces coulées en lingots;
- les hétérogénéités de composition chimique;
- . ségrégation mineure entraînant la formation en fin de solidification d'une petite quantité d'eutectique dans les espaces interdendritiques même si la composition initiale de l'alliage correspond à un solide monophasé;
- . ségrégation majeure entraînant la concentration du soluté et des impuretés non solubles dans la région centrale des lingots;

La compréhension de tous ces phénomènes évoluant avec les "conditions de refroidissement" (vitesse de solidification et gradient de température) a une grande importance dans l'amélioration de certains procédés de mise en forme ou dans la maîtrise de certaines applications spéciales:

- la microrebassure est éliminée lors de la "coulée continue" où la structure est entièrement basaltique (elle est atténuée aussi par un corroyage à chaud;)
- pour la fabrication de pièces de composition et de résistance uniformes on doit avoir une structure équiaxe à grains fins; celle-ci est obtenue par une germination contrôlée tant en ce qui concerne le nombre de germes (on connaît pour certains métaux les agents favorisant la germination), que l'épaisseur dans laquelle ils agissent (et qui doit être peu épaisse)
- le rejet du soluté est un phénomène lié à la solidification des alliages. On limite bien la ségrégation macroscopique, qui donne lieu à des propriétés physiques non uniformes, en favorisant une solidification équiaxe. Les microségrégations ne sont pas faciles à éliminer (sauf dans le cas de la coulée continue). Cependant un traitement thermique approprié peut les faire disparaître.

- parmi les applications spéciales: on arrive à contrôler la structure pendant le soudage; la purification par fusion de zone est plus efficace lorsque la croissance n'est pas cellulaire et surtout, lorsqu'elle n'est pas dendritique car presque tous les solutés sont rejetés dans l'espace interdendritique, où ils sont pratiquement "piégés".

Ainsi, on peut maîtriser toutes les structures et éviter des traitements d'homogénéisation, en agissant pratiquement que sur les variables: gradient de température et vitesse de solidification lorsque la composition de l'alliage est fixée.

La connaissance des agents favorisant la germination est très souvent le résultat d'une procédure d'essais.

Cette étude est d'un intérêt certain. Tant pour la recherche bibliographique qu'elle a suscité que pour l'approfondissement des notions de base sur la solidification.

Ces processus fondamentaux ne peuvent être ignorés par le métallurgiste, aussi bien pour comprendre l'origine des défauts résultants d'une solidification que pour faire des progrès dans des domaines aussi variés que la soudure ou la purification des métaux.

Actuellement, les progrès technologiques dans divers domaines (aéronautique: solidification orientée des eutectiques, nucléaire ou électronique) a suscité un regain d'intérêt pour la solidification, qui est maintenant étudiée suivant des modèles mathématiques.

- BIBLIOGRAPHIE -

OUVRAGES

- 1 - W. WINEGARD Introduction à la solidification des métaux (Dunod 1971)
- 2 - B. CHALMERS Métallurgie physique (Dunod 1963)
- 3 - J. BENARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT et J. TALBOT Métallurgie générale (Masson & Cie 1969)
- 4 - A. DE SY et J. VIDTS Traité de métallurgie structurale théorique et appliquée (Dunod 1962)
- 5 - J. BURKE La cinétique des changements de phase dans les métaux (Masson & Cie 1968)
- 6 - I. LAKHTINE Métallographie et traitements thermiques des métaux (Mir 1978)
- 7 - A.P. ROLLET et R. BOUAZIZ L'analyse thermique, t.1 Les changements de phase (Gauthier-Villars 1972)
- 8 - P. CHAMPION, L. GUILLET et Ph. POUPEAU Diagrammes de phases des matériaux cristallins (Masson 1981)
- 9 - R. CAZAUD Métallurgie, mise en forme et traitements (Dunod 1974)
- 10 - CHEREPIN and MALLIK Experimental techniques in physical metallurgy (Mac Graw Hill 1963)
- 11 - C.S. BARRETT Structure des métaux (Dunod 1957)
- 12 - G.L. KEHL Principles of metallographic laboratory practice (Eurasia Publishing House 1965)

REVUES ET ENCYCLOPEDIES

- I - Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie
- 1 - A. KOHN et J. PHILIBERT Contribution à l'étude de la solidification des alliages (N° Avril 1960)
 - 2 - A. KOHN La solidification des lingots en acier calmé (N° Octobre 1963)
 - 3 - O. SCHAABER Formation de la structure de coulée des métaux. Influence des actions exercées sur le métal en cours de solidification (N° Juin 1963)

4 - M. DROUZY et C. MASCRE Influence de la diffusion en cours de solidification sur la proportion d'eutectique dans les alliages binaires (N° Avril 1961)

II - Techniques de l'Ingénieur

1 - P. BASTIEN et A. KOHN Phénomènes se produisant à la solidification des alliages et au cours de leur refroidissement

2 - J. PERRIN et F. WILMOTTE Plomb et alliages de plomb

3 - J. LAINE Propriétés de fonderie des alliages moulés

III - De Ferri Metallographia t.2, Les structures de solidification

IV - A. PORTEVIN et P. BASTIEN Réactifs d'attaque métallographique (Paris 1937)

V - Metals Handbook vol.7, Atlas of microstructures of industrial alloys

