

ÉLÉMENTS DE MÉTALLURGIE

1. LES MATÉRIAUX MÉTALLIQUES

Parmi l'ensemble des substances solides que l'on rencontre dans la vie quotidienne, il en est certaines dont chacun reconnaît le caractère métallique, et que l'on appelle d'ailleurs métaux bien que la plupart du temps il s'agisse en fait d'alliages.

La notion de caractère métallique est liée à un certain nombre de propriétés facilement perceptibles comme l'éclat métallique, l'opacité, la bonne conductibilité thermique et électrique, l'élasticité, ou la plasticité. On pourrait, à partir de ces propriétés, élaborer une définition de l'état métallique. Toutefois, cette définition ne serait pas très scientifique et surtout non discriminante, car il est difficile de trouver une propriété qui soit commune à tous les métaux sans être partagée par aucun autre corps non métallique. Il est probable que la basicité de leurs oxydes et l'augmentation de leur résistivité électrique avec la température soient les caractéristiques les plus spécifiques aux éléments métalliques.

L'étude des matériaux métalliques passe par l'étude de leurs propriétés intrinsèques qui sont bien souvent aussi des propriétés d'utilisation. En particulier, la compréhension du comportement des métaux et de leurs alliages vis à vis des différentes formes de corrosion, et en particulier de la corrosion sous contrainte, suppose la connaissance de quelques bases fondamentales sur la structure cristalline des métaux, les diagrammes d'équilibre des alliages et les traitements thermiques qui en découlent, ainsi que sur les mécanismes divers de déformation plastique en fonction de la structure cristalline et de la température.

2. STRUCTURE CRISTALLINE DES MÉTAUX ET ALLIAGES

2.1. Métaux purs

Le caractère essentiel de la structure cristalline des métaux est le mode d'empilement des atomes qui offre une compacité optimale. Cette dernière est définie par la coordinence N_c du réseau cristallin qui s'exprime par le nombre d'atomes tangents à un atome donné. Parmi l'ensemble des structures cristallines, seuls trois types de réseaux répondent à ce critère de compacité. Ce sont les réseaux cubique centré (cc), cubique à faces centrées (cfc), et hexagonal compact (hc).

2.1.1. Structure cubique centré

Les atomes sont situés aux 8 sommets d'un cube d'arête "a" (appelée paramètre de maille), ainsi qu'au centre du cube, le diamètre des atomes étant tel que l'atome central soit tangent aux 8 atomes des sommets (Figure I – 1), ce qui donne $N_c = 8$.

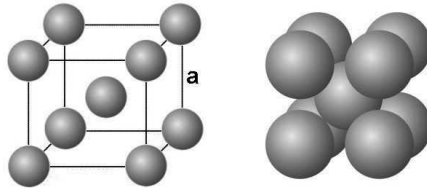


Figure I – 1 : représentations schématiques du réseau cubique centré

Si l'on admet comme à la Figure I – 1 de représenter les atomes par des sphères de rayon r (rayon atomique), on en déduit que le paramètre de maille "a" d'un métal cubique centré est donné par $a = 4r / \sqrt{3}$. Le nombre n d'atomes par maille élémentaire de la structure cubique centré est égal à $2 (8 / 8 + 1)$ car chaque atome occupant un des sommets du cube est commun à 8 cubes voisins. On peut donc, à partir d'une seule maille, calculer la masse volumique ρ d'un métal cubique centré au moyen de la relation $\rho = 2A / (N a^3)$, où A est la masse atomique de l'élément métallique et N le nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$).

2.1.2. Structure cubique faces centrées

Les atomes sont situés aux 8 sommets d'un cube d'arête "a" ainsi qu'au centre des 6 faces du cube (Figure I – 2). Chaque atome situé à un sommet est tangent aux atomes occupant le centre des faces passant par ce sommet. Ces faces se répartissent en 4 faces verticales au-dessus et 4 faces verticales au-dessous appartenant aux 4 cubes supérieurs et aux 4 cubes inférieurs dont il constitue le sommet commun, et 4 faces horizontales dans le plan séparant ces deux séries de 4 cubes. On obtient donc pour le réseau cubique faces centrées une valeur de N_c égale à 12. Le réseau cubique faces centrées a donc un arrangement d'atomes plus dense que le réseau cubique centré, ce que confirme le nombre d'atomes par maille égal à $8 / 8 + 6 / 2 = 4$, ce qui donne pour la masse volumique $\rho = 4A / (N a^3)$. La diagonale d'une face du cube correspond à 4 rayons atomiques soit pour le paramètre de maille $a = 4r / \sqrt{2}$.

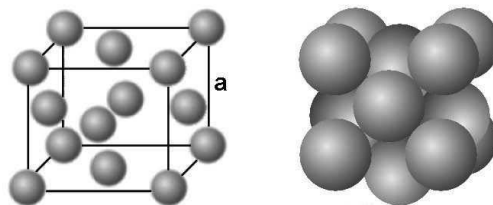


Figure I – 2 : représentations schématiques du réseau cubique faces centrées

2.1.3. Structure hexagonale compacte

Les atomes sont situés aux 12 sommets d'un prisme droit à base hexagonale, aux centres des deux plans de base, et sur un plan intermédiaire entre les deux plans de base sur lequel se trouvent trois atomes décalés de telle sorte qu'ils soient au contact des atomes des plans de base (Figure I – 3).

Chaque atome situé au centre d'un plan de base a pour voisins immédiats les 6 atomes situés aux sommets de l'hexagone formant ce plan, et les 2 fois 3 atomes des 2 plans intermédiaires situés au-dessus et au-dessous du plan de base considéré. Ces derniers contacts avec les atomes des plans intermédiaires ne sont possibles que si le rapport c / a de la hauteur "c" du prisme au paramètre de maille "a" (côté de l'hexagone) est égal à $1,633 (\sqrt{8/3})$.

Il existe en fait deux types de métaux à structure hexagonale, ceux pour lesquels $c / a = 1,633$ et donc $N_c = 12$, et ceux pour lesquels $c / a > 1,633$ et donc $N_c = 6$.

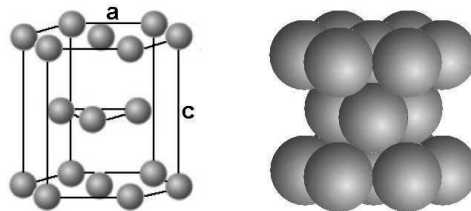


Figure I – 3 : représentations schématiques du réseau hexagonal compact

2.2. Alliages métalliques

Du point de vue de leur structure cristalline, on peut répartir les alliages métalliques selon quatre types : les solutions solides de substitution primaire, les solutions solides de substitution secondaire, les solutions solides d'insertion, et les composés définis.

2.2.1. Solutions solides de substitution primaire

Lorsque les rayons atomiques du "solvant" et du "soluté" sont peu différents l'un de l'autre, en pratique $\Delta r / r_{\text{solvant}} < 15 \%$ (1ère règle de Hume-Rotery), les atomes du soluté "B" remplacent un par un les atomes du solvant "A" sur son réseau propre. Si de plus les deux réseaux cristallins sont les mêmes, la substitution peut être totale.

Il y a alors solubilité mutuelle complète avec variation continue du paramètre de maille en fonction de la teneur croissante en "B". Cette variation est souvent quasiment linéaire (loi de Vegard).

2.2.2. Solutions solides de substitution secondaire ou intermédiaires

Le réseau cristallin de ces alliages est en général différent de celui des éléments purs A et B, et leur domaine d'existence en composition se situe autour d'une valeur

correspondant à un alliage de composition stœchiométrique telle que AB , AB_2 , A_2B , A_2B_3 , ou A_3B_2 .

Par exemple, dans le cas des alliages légers tels Al-Cu ou Al-Mg, les phases responsables du durcissement structural sont respectivement Al_2Cu et Al_3Mg_2 . Contrairement aux composés définis, ces alliages peuvent parfois présenter des écarts relativement importants par rapport à la stœchiométrie.

2.2.3. Solutions solides d'insertion

Malgré la grande compacité des réseaux cristallins, il existe des vides entre les sphères représentant les atomes. A condition que leur rayon atomique soit plus faible que celui des atomes constituant le réseau initial, des atomes supplémentaires peuvent venir occuper ces vides, dénommés sites interstitiels.

Il existe deux types d'insertion possibles (Figure I – 4 et Figure I – 5), l'insertion en site tétraédrique où l'atome inséré occupe le centre d'un tétraèdre dont les sommets sont formés par des atomes du solvant métallique, et l'insertion en site octaédrique où les atomes insérés occupent le centre d'un octaèdre.

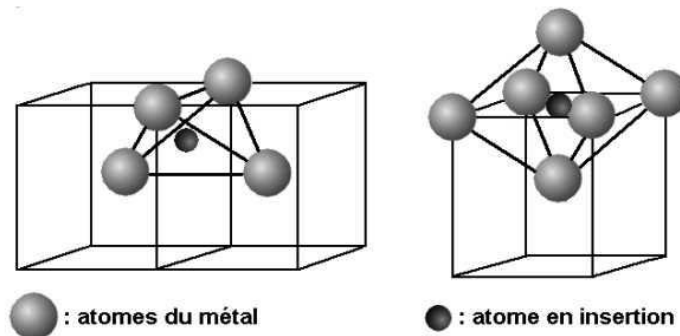


Figure I – 4 : insertions tétraédrique et octaédrique dans le réseau cubique centré

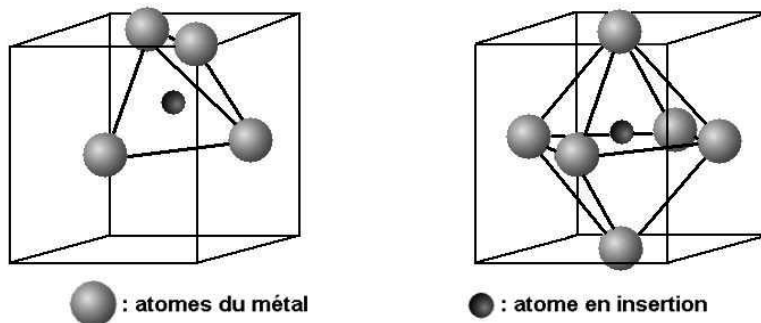


Figure I – 5 : insertions tétraédrique et octaédrique dans le réseau cubique faces centrées

Seuls 4 éléments ont des rayons atomiques inférieurs à celui des atomes métalliques et sont donc susceptibles de s'insérer dans ces sites. Ce sont respectivement

l'hydrogène, l'oxygène, le carbone et l'azote. Ces quatre éléments jouent un rôle prépondérant, même à des teneurs très faibles, dans les aciers inoxydables comme dans les aciers ordinaires.

2.2.4. Composés définis

De structure cristalline très différente de celle des métaux purs, ils se distinguent des autres types d'alliages par des liaisons inter atomiques soit ioniques soit covalentes qui rappellent celles des composés définis de la chimie.

C'est le cas par exemple des carbures, des oxydes, ou des nitrures. Ainsi pour les aciers on trouvera la cémentite Fe_3C , les nitrures Fe_4N , et pour les aciers inoxydables les carbures Cr_{23}C_6 . Ces composés peuvent en outre présenter de très faibles écarts à la stœchiométrie.

3. DÉFAUTS DES RÉSEAUX CRISTALLINS

L'état cristallin a jusqu'ici été considéré comme un empilement parfait d'atomes régulièrement répartis selon un système propre au matériau considéré. Les cristaux métalliques sont en réalité imparfaits et présentent des défauts locaux. Ces défauts peuvent être classés d'un point de vue géométrique en défauts ponctuels, défauts linéaires et défauts répartis sur une surface interne.

Ils se séparent de plus en défauts thermodynamiquement stables et défauts thermodynamiquement instables. Ces derniers ne peuvent par définition exister dans des conditions d'équilibre et leur présence augmente l'énergie libre du système. Au contraire, les défauts stables augmentent l'entropie (dont l'influence s'oppose à l'augmentation de l'énergie). Leur nombre est déterminé par une concentration à l'équilibre qui dépend de la température.

3.1. Défauts ponctuels

Ils peuvent se répartir en quatre catégories selon leur géométrie :

- les lacunes ponctuelles (anglais : vacancies) ;
- les atomes interstitiels ;
- les atomes de substitution ;
- les défauts ponctuels complexes.

Dans un cristal à l'équilibre thermodynamique il y a toujours des nœuds du réseau inoccupés qui constituent des lacunes. Leur nombre dépend de la température mais, lorsque l'on fait varier cette dernière, il peut s'écouler un certain temps avant que le nombre de lacunes atteigne son nouvel état d'équilibre.

Toutefois, si le nombre de lacunes est susceptible de varier, il faut en conclure que ces vides atomiques sont capables de migrer à l'intérieur du réseau et d'en franchir les limites.

Ce mécanisme résulte de permutations successives entre une lacune et un atome voisin qui se déplace pour la combler, comme illustré à la figure ci-dessous.

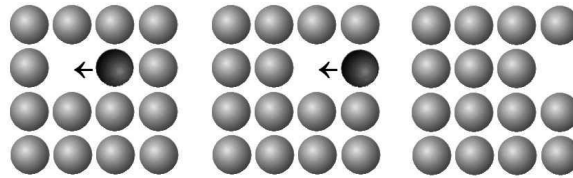


Figure I – 6 : migration d'une lacune par déplacements successifs d'atomes

Le second type de défaut ponctuel peut être représenté par le schéma de la Figure I – 7 où l'on constate la présence d'un atome interstitiel dans le réseau.

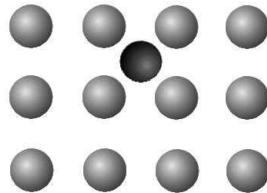


Figure I – 7 : atome interstitiel dans un réseau

Les schémas de la Figure I – 6 et de la Figure I – 7 ne donnent en fait qu'une représentation incomplète des défauts ponctuels considérés car les imperfections correspondantes ne se limitent pas à une rangée atomique ou à un plan mais se font ressentir dans les plans voisins et affectent ainsi un certain volume. Chaque atome interstitiel en particulier provoque une déformation du réseau dans son voisinage.

Une déformation analogue, mais de moindre importance, est causée par le troisième type de défaut ponctuel, à savoir la présence d'un atome étranger substitué à un atome du métal considéré (atome de substitution). Le quatrième type de défaut évoqué (défaut ponctuel complexe) est constitué par l'accumulation de deux défauts, par exemple lacune + atome interstitiel.

3.2. Défauts linéaires ou dislocations

3.2.1. Dislocation coin

La Figure I – 8 représente un empilement atomique dans lequel on observe distinctement une imperfection locale. Un plan supplémentaire d'atomes est inséré comme un coin dans le réseau existant qui se trouve localement déformé. On remarque que cet empilement défectueux peut être réarrangé jusqu'à former un empilement correct par un glissement représenté par le vecteur \vec{b} des rangées d'atomes jusqu'à la surface du matériau, y créant alors une marche. Cette imperfection linéaire est appelée dislocation coin. La ligne horizontale AA' parallèle au plan d'atomes supplémentaires est

appelée ligne ou axe de dislocation. Le vecteur \vec{b} représentant la grandeur et la direction du glissement (perpendiculaire à la ligne de dislocation dans le cas d'une dislocation coin) est le vecteur de Burgers de la dislocation.

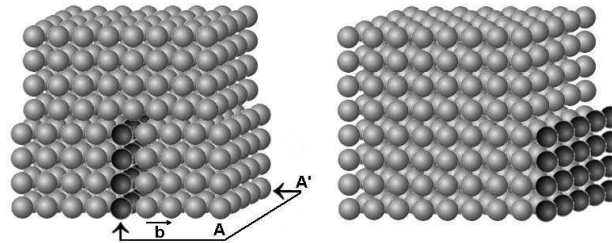


Figure I – 8 : dislocation coin d'axe AA' et de vecteur de Burgers \vec{b}

3.2.2. Dislocation vis

Il existe une deuxième espèce de dislocation appelée dislocation vis et caractérisée par un vecteur de Burgers parallèle à la ligne de dislocation AA' (Figure I – 9) Dans ce cas, le réseau est localement déformé par un déplacement d'atomes correspondant à une torsion.

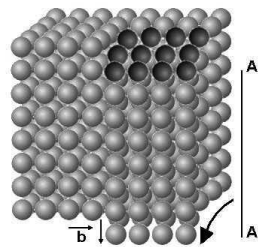


Figure I – 9 : dislocation vis d'axe AA' et de vecteur de Burgers \vec{b}

Une dislocation simple, soit en coin soit en vis, ne peut finir seule à l'intérieur du cristal. Soit elle en atteint la surface, soit elle s'enchaîne à une autre dislocation. On peut alors, par enchaînement de plusieurs dislocations aboutir, à l'intérieur du cristal, à la formation d'une boucle de dislocation comme représenté Figure I – 10.

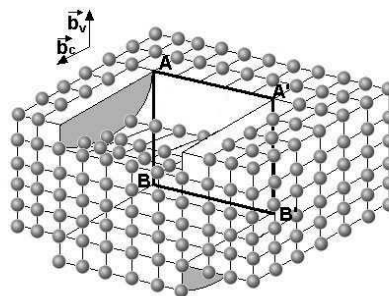


Figure I – 10 : représentation schématique d'une boucle de dislocation

Sur ce schéma on a successivement une dislocation vis de ligne AA' et de vecteur de Burgers $-\vec{b}_v$, une dislocation coin de ligne AB et de vecteur de Burgers \vec{b}_c , une dislocation vis de ligne A'B' et de vecteur de Burgers \vec{b}_v , et une dislocation coin de ligne BB' et de vecteur de Burgers $-\vec{b}_c$.

Les dislocations vis et coin ne sont que les cas extrêmes d'une dislocation plus générale dont la ligne et le vecteur forment un angle quelconque.

4. DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE

Quel que soit le type d'alliage, la solubilité de l'élément B dans le métal A va dépendre de la température. Les diagrammes d'équilibre ont pour objet de définir, en fonction de cette dernière, l'état physique liquide, solide, ou solide + liquide de l'alliage dans des conditions où la cinétique de transformation est suffisamment lente pour qu'à chaque instant soit réalisé l'équilibre thermodynamique. Ces diagrammes ne donnent donc pas d'information directe sur les transformations de phase susceptibles d'intervenir lors d'une variation rapide de la température. C'est le cas de la trempe des alliages Al-Cu qui donne naissance à des solutions solides de substitution métastables sursaturées en cuivre dont l'évolution par formation d'amas riches en cuivre (zones de Guinier-Preston) provoque le durcissement structural.

Cinq types de diagrammes binaires (à deux composants) peuvent être associés aux quatre types d'alliages décrits au § 2.2, deux diagrammes correspondant aux solutions solides de substitution primaire selon que la solubilité est ou n'est pas complète.

4.1. Diagramme binaire à solubilité mutuelle complète

Ce diagramme (Figure I – 11.a) est caractérisé par un fuseau de solidification délimité par deux courbes correspondant l'une au début de solidification (liquidus) et l'autre à la fin de solidification (solidus). Ces deux courbes aboutissent aux températures T_A et T_B qui correspondent aux températures de solidification (ou de fusion) des deux métaux purs. Le fuseau compris entre le liquidus et le solidus correspond à la coexistence de deux phases constituées l'une par un liquide et l'autre par des cristaux formés par une solution solide de substitution de structure cristalline identique à celle des métaux A et B.

4.2. Diagramme binaire à solubilité limitée avec transformation eutectique

Aux extrémités de ce diagramme (Figure I – 11.b) existent deux domaines limités en composition et en température par les courbes ① et ② correspondant à des solutions solides de substitution primaires, l'une de B dans A (solution solide α) ayant la structure de A, et l'autre de A dans B (solution solide β) ayant la structure de B. Si l'on s'intéresse par exemple à un alliage de composition A_xB_y à l'état solide, à la température T_0 il se présente sous la forme d'une seule phase formée par la solution solide α . Lorsque la température diminue pour atteindre la valeur T_1 , le maximum de solubilité du métal B