



N° D'ordre : 11/ 2002-M / PH

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI-
BOUMEDIENNE (U.S.T.H.B.) ALGER

FACULTE DE PHYSIQUE

THESE

PRESENTEE A L'U.S.T.H.B. POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

MAGISTER EN PHYSIQUE

SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE DES MATÉRIAUX

PAR

M'hamed SAFI

SUJET :

**ETUDE DE LA PRÉ-PRÉCIPITATION ET DE LA
PRÉCIPITATION DISCONTINUE DANS LE SYSTÈME Pb-Sb**

Soutenue publiquement le : 03. Juillet. 2002

Devant le Jury composé de :

M^r Mahrez DRIR	Professeur	USTHB	Président
M^r Nadir BELDJOUDI	Maître de conférences	USTHB	Examineur
M^r Mohamed AZZAZ	Maître de conférences	USTHB	Examineur
M^r Arezki AFIR	Maître de conférences	USTHB	Examineur
M^r Mourad DERBAL	Chargé de cours	Univ de BLIDA.	Examineur
M^{me} Hafida SEGHOANI-GUELLAL	Ingenieur	ENPEC	Invitée
M^r Djamel BRADAI	Maître de conférences	USTHB	Directeur de thèse

DEDICACES

Je dédie ce mémoire à :

- *la mémoire de mon cher père*
- *ma chère mère*
- *mes frères et sœurs*
- *ma fiancée Amel*
- *la petite Rihana-Abir*

Remerciements :

Ce travail a été réalisé au laboratoire "Solutions solides" (USTHB) dirigé par Mr. le Professeur **M. KADI-HANIFI** que je tiens à remercier pour m'y avoir accueilli.

Je suis profondément reconnaissant à Monsieur le Professeur **M. DRIR** de la faculté de Physique (USTHB), qui a accepté de présider le jury de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mes profonds respect et considération.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs : **Dr. N. BELDJOUDI**, Maître de conférences à la Faculté de Physique (USTHB), **Dr. M. AZZAZ**, Maître de conférences à la faculté de Génie Mécanique et Génie des procédés (USTHB), **Dr. A. AFIR**, Maître de conférences à la faculté de chimie (USTHB) ainsi qu'à Mme **H. SEGHOUANI-GUELLAL**, Ingénieur à la société ENPEC (Oued-Smar, Alger) pour avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Je remercie également Mr. **M. DERBAL**, Chargé de cours à l'Université Saad DAHLAB (Blida), d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie vivement Mr. **Dr. Djamel BRADAI**, Maître de conférence à la faculté de Physique, mon directeur de thèse, de m'avoir proposé ce sujet. Son suivi permanent, ses orientations de travail pertinentes, ses discussions fructueuses, sa patience et sa gentillesse infinies, ont permis l'aboutissement de ce travail. Je le remercie également de sa disponibilité, sa confiance et la liberté qu'il m'a laissée pendant ces deux années de recherches.

Cette thèse n'a pu aboutir et se réaliser sans les facilités qui nous ont été accordées par :

- La Société ENPEC (Oued-Smar, Alger) par les visites de travail et la fourniture des échantillons de l'alliage de stock, que les responsables de cette société soient tous remerciés.
- Le Centre de Développement des Matériaux (CDM, COMENA) à Draïra, Alger. Que son directeur Mr **A. MELLAH** trouve ici mes plus vifs remerciements de m'avoir accueilli pour un stage de 3 mois au laboratoire de Métallurgie sous la tutelle de Mr. **S. BOUTERFAIA**, que ce dernier trouve ici ma profonde gratitude.
- Le laboratoire des Sciences Fondamentales auprès de l'Université Omar TLIDJI (Laghouat), ma gratitude va à Mr. **B. HANIFA** pour les précieuses et minutieuses analyses en diffraction des rayons X.

- Le laboratoire des Analyses Chimiques au sein de l'Université Saad DAHLAB, Blida, que Mr. **H. NABIL** soit remercié pour les analyses enthalpiques différentielles (DSC).

Qu'il me soit permis de réserver de grands remerciements à M^{elle} **F. HAMADACHE** pour l'analyse semi-quantitative (EDAX) quoique à distance (Université Catholique du Louvain, Belgique).

Je tiens aussi à remercier particulièrement **Melle. B. ALLILI** qui m'a beaucoup soutenu et aidé lors de ce travail ainsi que tous mes collègues du laboratoire Solutions Solides et de la Faculté de Physique ainsi de l'USTHB sans oublier **N .MEDJIAH** et les frères **CHRAIT**.

Enfin je tiens à remercier **Mr. Djamel SEMMAM** responsable du service Audiovisuel auprès de la faculté de Physique pour les traitements d'images.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

Chapitre I : Partie I- **Fonctionnement et problèmes des batteries.**

I-1 Généralités sur le fonctionnement des batteries	
I-1-2 Qu'est-ce qu'une batterie d'accumulateurs ?.....	1
I-1-2-1 Quelle est sa constitution ?.....	1
I-1-2-2 Principe de fonctionnement	2
I-2 Entretien des batteries.....	2
I-3 Problèmes et causes de dégradation des batteries.....	3
I-3-1 La sulfatation	3
I-3-2 La qualité de la construction des plaquettes	4
I-3-3 Le fluage, la fatigue et la corrosion	4

Partie II : **Généralités et considérations théoriques sur la précipitation**

II-1 Généralités	5
II-1-1 Alliages et diagramme d'équilibre.....	5
II-1-2 Formation de solutions solides.....	5
II-1-3 Diffusion dans les solides.....	6
II-1-4 Les transformations de phase à l'état solide	6
II-1-4-1 Transformations homogènes.....	7
II-1-4-2 Transformations hétérogènes	7
II-2 Phénomènes de précipitation	9
II-2-1 Définition.....	9
II-2-2 Conditions d'apparition de la réaction de précipitation	9
II-2-3 Types de précipitation	10
II-2-4 Zones de Guinier-Preston et Pré-précipitation.....	11
II-2-4-1 Cinétique et mécanisme de formation des zones G.P	13
II-2-5 Précipitation continue	13
II-2-6 La précipitation discontinue.....	16
II-2-6-1 Classification des réactions discontinues	16

II-2-6-2 Mécanismes d'initiation	18
II-2-6-3 Morphologies et mécanismes de croissance.....	20
II-2-6-4 Les cinétiques de croissance.....	21
II-2-7 Effets de la précipitation discontinue sur les propriétés mécaniques.....	21
II-3 Précipitation dans les alliages de Plomb	
II-3-1 Historique	22
II-3-2 Durcissement structural par précipitation.....	22
II-3-2-1 Mécanismes de durcissement.....	22
II-3-3 Durcissement par déformation plastique – recristallisation.....	23
III-3-3-1 Evolution structurale.....	23
A) Evolution de la microstructure liée à la restauration dynamique	24
B) Evolution de la microstructure liée à la recristallisation dynamique.....	25
II- 4 Cas du système (Pb – Sb)	27
II- 5 Exposé des motivations.....	28

Chapitre II : Techniques expérimentales

II-1 Elaboration.....	30
II-2 Traitement thermique	30
II-2-1 Traitement d'homogénéisation.....	30
II-2-2 Traitement de revenu.....	31
II-3 Traitements mécaniques (laminage).....	31
II-4 Caractérisation d'une solution solide par la diffraction des rayons X.....	32
II- 5 Essais de dureté.....	32
II-6 L'analyse enthalpique différentielle (DSC).....	33

Chapitre III : Résultats et interprétations

III-1 : Elaboration.....	36
--------------------------	----

III-2 Caractérisation des échantillons.....	37
III-2-1 Analyse semi-quantitative par EDAX des échantillons.....	37
III-2-3 Caractérisation des solutions solides par diffractométrie.....	38
III-3 Evolution du paramètre de réseau en fonction de la concentration et de la température.....	40
III-4 Evolution de la microdureté	44
III-5 Influence de la déformation plastique initiale (taux de laminage).....	47
III-6 Détermination des paramètres cinétiques de la précipitation.....	50
III-7 Analyse enthalpique différentielle.....	53
CONCLUSION	56
ANNEXES	
BIBLIOGRAPHIE	

INTRODUCTION

Introduction

Une des applications industrielles du Plomb et de ses alliages est la manufacture des plaques d'accumulateurs pour batteries de démarrage automobile. Cette application industrielle est basée sur les phénomènes de transformations de phases à l'état solide des alliages qui se produisent pendant et après les processus de fabrication en usine.

Ces transformations de phases à l'état solide sont thermiquement activées et ont lieu pour des états métallurgiques initiaux variés comme un état brut de coulée ou un état après traitements thermo-mécaniques.

Un alliage brut de fonderie possède une structure interne différente de celle obtenue après traitements thermo-mécaniques (cycles de laminage – recuit). Cette structure évolue en cours des vieillissements naturels ou artificiels du matériau ; Il apparaît généralement une multitude de précipitations de nouvelles phases caractérisées par des morphologies et des cinétiques spécifiques.

C'est le cas du système métallique binaire Plomb-Antimoine qui est l'objet de notre étude et par lequel les séquences de précipitations, leur morphologie et cinétique, dépendent essentiellement de la concentration en Antimoine et de la température de travail.

Pour la production des grilles d'accumulateurs dans notre pays, l'alliage de stock utilisé à une concentration en Antimoine variant de 2 à 9% (en poids) souvent supérieure à 5%. Pour les concentrations utilisées, il se produit un phénomène de corrosion électro-chimique importante due à la structure interne du matériau qui est à l'état eutectique (structure lamellaire biphasée formée de lamelles (Pb) et (Sb)) et un phénomène d'électrolyse de l'eau important. Ces deux phénomènes industriels amoindrissent considérablement les qualités de produit et réduisent sa durée de service.

Afin de diminuer les effets néfastes provoqués par ces deux phénomènes, il est nécessaire de réduire la concentration en Sb (Antimoine) à moins de 3% et d'ajouter les éléments d'addition comme le Ca, l'Al ou le Sn.

Notre travail s'inscrit dans ce cadre et concerne une approche physico-métallurgique de l'évolution structurale d'échantillons d'alliage Pb-Sb avec des concentrations inférieures à 3%. Cette approche est basée sur la détermination de l'évolution d'une caractéristique mécanique du matériau qui est la dureté en fonction du temps et des conditions de préparation des alliages.

Dans un premier chapitre, nous introduisons des généralités sur les accumulateurs et les considérations théoriques sur les transformations de phases et les phénomènes de précipitation.

Un deuxième chapitre consigne les principales techniques expérimentales que nous avons utilisé et qui sont :

- 1- analyse quantitative EDAX
- 2- diffraction des rayons X
- 3- mesure de microdureté
- 4- analyse enthalpique différentielle

Un dernier chapitre présente les résultats expérimentaux ainsi que leur discussion.

Enfin une conclusion sur le travail est établie ainsi que des perspectives de son développement.

**Chapitre I : GENERALITES ET CONSIDERATIONS
THEORIQUES SUR LA PRECIPITATION**

Chapitre I

Partie I - Fonctionnement et problèmes des batteries.

I-1 Généralités sur le fonctionnement des batteries :

I-1-1 Qu'est-ce qu'une batterie d'accumulateurs ?

Une batterie d'accumulateurs est un appareil électrochimique. Il emmagasine de l'énergie chimique et peut libérer une énergie électrique si une charge externe y est branchée; l'énergie chimique (ions) est transformée en énergie électrique (électrons) et circule dans le circuit chargé.

I-1-2-1 Quelle est sa constitution ?

Une batterie d'accumulateurs (acide – Plomb) est un ensemble de réservoirs d'énergie. Elle est constituée de deux cellules ou plus.

Les cellules : contiennent des plaquettes positives et négatives immergées dans l'électrolyte. Ces cellules sont reliées en série l'une à l'autre et baignent dans l'électrolyte. Chaque cellule peut contenir plusieurs plaquettes minces pour fournir une grande quantité d'énergie pendant une courte période de temps (batteries de démarrage), elles peuvent aussi contenir moins de plaquettes plus épaisses pour fournir une certaine quantité d'énergie sur une longue période (batterie à décharge prolongée). L'épaisseur de la grille et la composition de la matière déterminent en grande partie la qualité et le coût des batteries.

L'électrolyte : Est constitué d'acide sulfurique dilué avec de l'eau pure pour atteindre une concentration convenable.

Les plaquettes : Elles sont fabriquées à partir de grilles composées d'alliages de plomb. Plusieurs alliages renferment du Calcium, de l'Antimoine ou du Strontium et sont des matériaux très mous.

Plaquette positive, plaquette négative : Elles sont enduites d'une pâte qui est la cathode active composée d'oxyde de plomb, d'acide sulfurique, de zinc etc... D'autres matériaux comme la fibre de verre sont incorporés pour lier la pâte. Les plaquettes positives sont d'un brun clair tandis que les plaquettes négatives sont légèrement grises, la différence de couleur entre les plaquettes négatives et positives réside dans l'ajout d'un composé dilaté à la pâte négative ce qui donne sa teinte grise.

Isolateurs : Ce sont des feuilles minces gaufrées composées d'un matériau poreux qui empêchent le contact électrique entre les plaquettes. Le matériau poreux du diélectrique permet d'échanger du flux ionique entre les plaquettes positives et négatives immergées dans l'électrolyte.

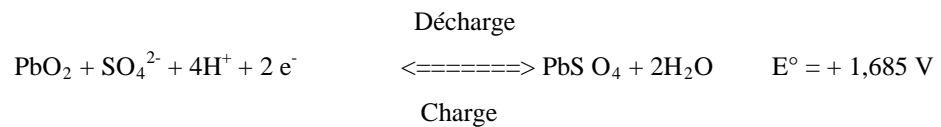
Composition moyenne (en masse) d'une batterie

Sulfate de Pb	: 24,5 %	, Oxyde de Pb	:	16 %
H ₂ SO ₄	: 24 %	, Polypropylène	:	7,7 %
Alliage de Pb	: 21 %	, PVC	:	3,8 %

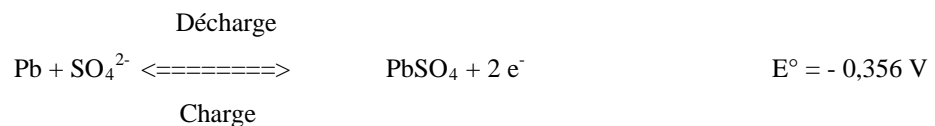
I -1-2-2: Principe de fonctionnement :

La batterie d'accumulateurs est le siège de réactions chimiques qui ont pour équations

A la plaque positive :



A la plaque négative :



La matière active est préparée sous forme de pâte constituée de poudre très fine (diamètre de 20 à 30 µm) d'oxyde de Pb, de Pb (20 à 30 % en poids)[1], d'acide sulfurique et d'eau transformé par électrolyse en dioxyde de Plomb à la plaque positive et en Plomb à la plaque négative; lorsque la batterie débite, l'oxyde de Plomb interagit avec l'acide sulfurique environnant et produit de l'électricité. Cette réaction produit en même temps du sulfate de plomb. Lorsque la batterie est en charge, le processus est exactement l'inverse.

I-2 Entretien des batteries

La quantité d'énergie emmagasinée d'une batterie décroît graduellement avec l'usage et dans certains cas par manque d'entretien. Généralement, en termes de "durée de vie" d'une batterie on distingue deux types de produits dans le marché :

- batteries sans entretien : elles sont totalement fermées et ne peuvent être ouvertes une fois installées, il n'est plus nécessaire de les contrôler et elles ne sont pas dangereuses. Leurs inconvénients sont leur coût de revient élevé ainsi qu'une durée de vie moindre.

- batteries avec entretien : Contrairement aux précédentes, elles doivent être inspectées régulièrement à cause des défauts qui peuvent se produire bien avant la fin de la durée de vie prévisible. Il existe quatre facteurs physico-chimiques qui affectent le rendement d'une batterie : il s'agit de la capacité électrique décroissante, de la résistance interne croissante, de l'auto-décharge élevée et enfin de la chute de tension pendant la charge [1].

I-3 Problèmes et causes de dégradation des batteries :

Ils se résument essentiellement en :

I-3-1 La sulfatation : C'est une cause importante de la dégradation des batteries. Elle est due au processus de dépôt de sulfate de plomb à la surface et dans les pores de la matière active des plaquettes avec formation d'une couche isolante qui empêche l'énergie électrochimique de circuler. L'électrolyte devient graduellement inefficace. La batterie ne fonctionne alors plus correctement.

I -3- 2 : La qualité de la construction des plaquettes :

Ce paramètre joue un rôle majeur dans la durée de vie d'une batterie d'accumulateurs. L'élaboration des plaquettes dépend de si elles sont destinées à fournir beaucoup d'énergie dans un court laps de temps ou peu d'énergie dans un long laps de temps. Le plomb traditionnel d'élaboration à 2-9 % en poids d'Antimoine possède de bonnes propriétés mécaniques, mais cependant, l'Antimoine de la grille positive a tendance à passer en solution et à se déposer sur la plaque négative. La surtension moindre de Sb par rapport au Pb provoque un dégagement de H₂ qui décharge la batterie (autodécharge) et consomme de l'eau. On a alors développé l'alliage Pb-Ca qui permet d'éviter la consommation d'eau, mais, du fait de la formation d'une couche passive sur la plaque positive qui gêne la charge de la batterie, la décharge complète, cet alliage n'est utilisé que pour la grille négative. La grille positive demeure fabriquée en alliage Pb-Sb.

D'autre part, la porosité des plaquettes est plus prononcée afin d'exposer une plus grande surface à l'électrolyte. Cette conception lui permettra d'extraire une grande quantité d'énergie d'un seul coup. Malheureusement ce concept offre plus d'espace au dépôt de sulfate de plomb qui fissurera la matière active. Ces porosités provoquent l'érosion des plaquettes et qui entraîne ensuite la capacité des plaquettes [1].

I-3-3 : Le fluage, la fatigue et la corrosion

Le fluage des grilles d'accumulateurs peut entraîner une détérioration de l'adhérence de la matière active, donc une diminution des performances électriques de la matière. Il peut aussi provoquer un court-circuit par contact entre les plaques positives et négatives. Les produits de la corrosion (PbO , PbO_2 , PbSO_4) [10] sont nettement moins denses que le Plomb et beaucoup plus durs, ce qui entraîne la création d'un champ de contraintes qui aboutit à un phénomène combiné fluage- corrosion des barreaux des grilles ainsi que des soudures inter-éléments (figure I.2).

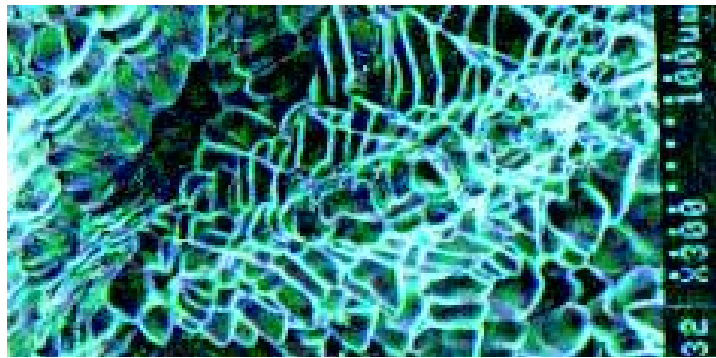


Figure I-2: Micrographie du Faciès de rupture en fatigue d'un barreau de grille d'alliage Pt 0.2Sn-0.05Ag (%pds.), fragilisation par l'Argent et décohésion suivant la sous-structure de grains [2].

Le Plomb ne pose pas de problèmes de corrosion dans l'industrie des batteries, mais résiste très bien aux agents atmosphériques usuels, aux agents chimiques et aux eaux conditionnées, à condition toutefois que ces dernières ne soient pas des eaux dites agressives. La bonne tenue du plomb vis-à-vis de H_2SO_4 est due essentiellement à la formation d'une couche protectrice de sulfate de Plomb.

La présence d'une teneur supérieure à 3 % d'Antimoine (Sb) favorise la corrosion des grilles et le phénomène d'auto-décharge [4] c'est pour cela que les fabricants de batteries ont diminué la teneur en Antimoine dans les grilles. Les études aussi bien en laboratoire qu'en usine ont mis en évidence une baisse d'évaporation de l'eau ainsi qu'une nette amélioration de la tension par le remplacement de l'Antimoine par le Calcium comme élément d'addition.

Dans cette partie nous avons passé en revue d'une façon non exhaustive certains aspects globaux relatifs à la constitution, fonctionnement et problèmes des batteries. Les

clés formant les batteries sont les grilles qui sont le siège de transformations de thermo-activées à l'état solide.

L'étude de ces transformations est à l'intersection de la physique, de la chimie ainsi que de la métallurgie. Nous en présentons dans la partie suivante certaines généralités et quelques considérations théoriques.

Partie II : Généralités et considérations théoriques sur la précipitation

II-1 Généralités :

II-1-1 :Alliage et diagramme d'équilibre : Quand on fond un mélange de deux ou plusieurs métaux, on obtient ce que l'on appelle un alliage caractérisé par sa composition chimique, sa température de fusion., Différentes phases peuvent y coexister selon la température et la composition.

Un diagramme de phases ou diagramme d'équilibre, est une carte bi ou tridimensionnelle qui consigne leurs domaines d'existence ainsi que leur nature.

Hormis en état liquide aux hautes températures et à toutes concentrations, l'alliage peut présenter sous différents états : solution solide limitée ou illimitée, composé intermétallique, phases solide-liquide coexistants etc ...

Technologiquement, les alliages sont utilisés en état de solutions solides précipitées ou durcies.

II-1-2 Formation de solution solide

Certaines règles qui tiennent compte des tailles atomiques, des valences ainsi que des facteurs électrochimiques relatifs indiquent les conditions de solubilité des atomes de soluté dans un solvant [3]. Si les atomes de soluté se substituent aux atomes de solvant, la structure cristalline atomique de la matrice est conservée mais pas son volume atomique. Il en résulte une variation du paramètre de maille en fonction de la concentration en atomes de soluté (substitutionnel - Vegard). Dans l'autre type de solution solide (insertion), les atomes de soluté occupent les sites interstices du réseau de la matrice.

Une solution solide en état de sursaturation peut précipiter et provoquer un durcissement ou un adoucissement de l'alliage. Cette mise en état de sursaturation et précipitation ultérieure sont possibles que pour les systèmes binaires ou pseudo-binaires pour lesquels existe une limite de solubilité croissante avec la température et la concentration matérialisée par la ligne dite "solvus" (figure I-3).

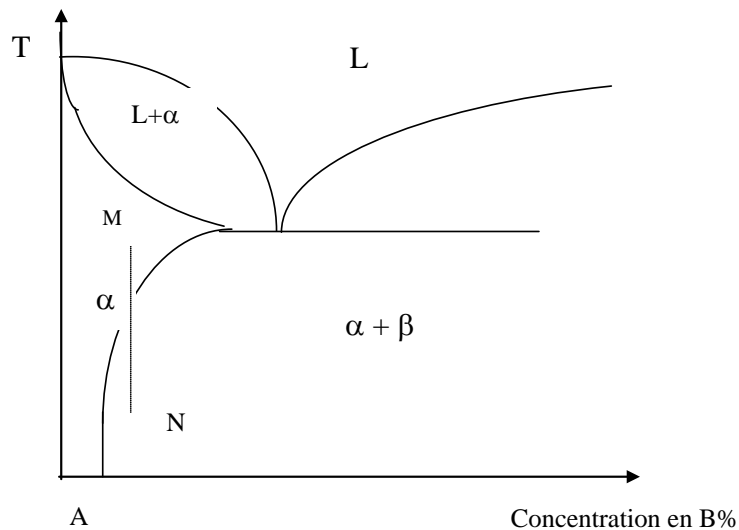


Figure.I.3: Branche d'un diagramme d'équilibre hypothétique comportant une solubilité croissante (solvus).

II-1-3 Diffusion dans les solides

On appelle d'une manière générale diffusion le transport de matière ou la migration d'atomes dans le réseau cristallin, ce phénomène de diffusion contrôle la plupart des processus métallurgiques (solidification, transformation de phases, homogénéisation etc...).

Il est bien connu qu'un gradient de concentration ou plutôt de potentiel chimique donne naissance à un flux de matière, le transport se faisant des régions les plus concentrées vers celles qui le sont moins. De la même façon un gradient de température, de potentiel électrique ou de contraintes élasto-plastiques (contraintes résiduelles) peut provoquer un déplacement de matière [5].

II-1-4 Les transformations de phases à l'état solide

La théorie thermodynamique des équilibres entre phases repose sur des principes qui prévoient que l'état stable d'un système est l'état d'enthalpie libre minimale. Pour plusieurs systèmes métalliques binaires, ternaires ou plus, les énergies libres de Gibbs présentes sont modifiées par un changement de température. Ce changement provoque le remplacement des anciennes phases par des nouvelles phases pour que l'équilibre soit maintenu. Ces redistributions d'atomes se nomment transformations de phases. La nature et la répartition des phases obtenues peuvent être très différentes suivant les conditions de traitement.

thermodynamique de l'alliage. Selon Christian [6], on distingue deux types de transformations de phases:

II-1-4-1 Transformations homogènes : Elles se produisent par des processus mettant en jeu simultanément et tout au cours de la transformation, l'ensemble des atomes concernés.

II-1-4-2 Transformations hétérogènes : Elles se produisent par des processus localisés tel qu'à chaque instant de la transformation, un nombre limité d'atomes se passe de l'arrangement de départ à l'arrangement produit. Dans ce genre de transformation on distingue :

a) Les transformations à croissance athermique (sans diffusion)

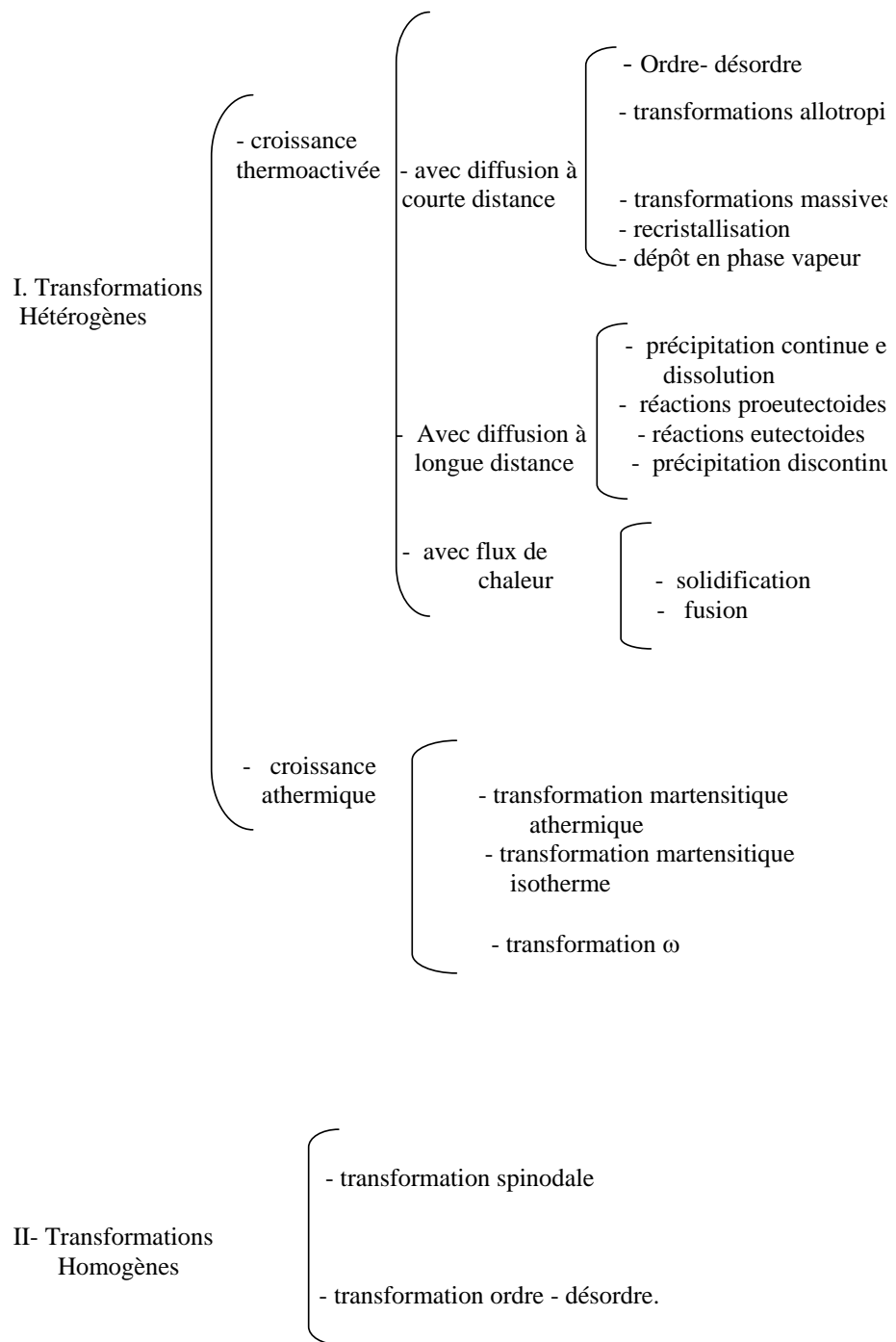
Au cours d'une transformation sans diffusion, les atomes de la phase existante vont occuper les positions d'une nouvelle structure plus stable. Le mouvement des atomes est collectif, chaque atome se déplace vers sa nouvelle position grâce aux tensions produites par le mouvement identique des atomes voisins, ce phénomène ne nécessite pas d'apport de chaleur (transformations martensitiques).

b) Transformations à croissance thermo-activée

Ces transformations sont gouvernées par la diffusion des espèces chimiques et comprennent :

- Les transformations avec diffusion à courte distance qui sont généralement gouvernées par une réaction d'interface.
- Les transformations avec diffusion à longue distance qui sont gouvernées soit par la diffusion en volume (précipitation continue), soit par la diffusion des atomes à des interfaces en migration (précipitation discontinue). Ces transformations feront l'objet du prochain paragraphe. Sur le tableau I-1 sont consignées toutes les transformations de phases possibles

Tableau I-1 : Différents types de transformation de phase d'après [5].



II-2 Phénomènes de précipitation :

II-2-1 Définition :

Le phénomène de la précipitation des solutions solides sursaturées est d'une importance pratique considérable puis qu'il contrôle la majorité des propriétés mécaniques des métalliques.

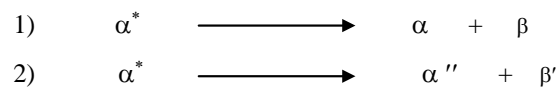
Selon le tableau précédent, la majorité des réactions de précipitation sont des transformations avec diffusion à croissance thermoactivée.

II-2-2 Conditions d'apparition de la réaction de précipitation :

Les conditions à remplir pour obtenir la précipitation d'une deuxième phase β dans une solution solide sursaturée binaire AB sont [7] :

- 1- la solubilité de B dans A croissante avec la température (solvus).
- 2- rehomogénéisation en phase (α) possible (point M dans la figure (I-3)).
- 3- trempe de M à N pour obtenir une solution sursaturée.

Pendant la précipitation il apparaît dans la matrice des phases qui sont plus riches en B que la phase mère et la décomposition peut se schématiser par deux relations :



où : α^* représente la matrice sursaturée de concentration C_0 ,

α la matrice en équilibre à la température T_N à la concentration C_E ,
phase β donnée par le diagramme d'équilibre,

α'' et β' sont des phases intermédiaires,

α'' est une solution solide de concentration C_M intermédiaire entre C_E et C_0 ,

β' est une phase intermédiaire dont l'évolution conduit directement ou indirectement au précipité d'équilibre β .

Ce retour à l'équilibre peut s'effectuer de différentes façons, pour l'intermédiaire α'' et β' des transformations transitoires plus ou moins nombreuses.

Les résultats de nombreuses et diverses investigations et études expérimentales principalement sur l'évolution des propriétés physiques des matériaux (propriétés mécaniques, résistivité électrique etc..) ou sur l'étude des structures par la micrographie ont

électronique et/ou par diffraction des rayons X permettent de distinguer quatre processus de précipitation [7] :

- la formation initiale d'amas ou les zones Guinier-Preston (zones GP).
- la précipitation des phases cohérentes transitoires et métastables.
- la précipitation continue ou généralisée.
- la précipitation discontinue

II-2-3 Types de précipitation :

L'apparition des fins précipités au sein de la matrice sursaturée se fait par réarrangement atomique des atomes de soluté qui indique une hétérogénéité dans la matrice. Il en résulte des variations de structure avant toute apparition de précipité. Cette étape porte le nom de précipitation [5].

La précipitation continue est caractérisée par l'apparition de plaquettes du type d'équilibre sous forme d'aiguilles ou de bâtonnets et de sphères de petites dimensions (quelques microns à quelques millimètres). La concentration en soluté de la phase précipitée (matrice) diminue alors jusqu'à sa valeur d'équilibre.

Lors de la précipitation discontinue, le cristal est divisé en deux parties : les régions transformées et les régions où la solution solide sursaturée reste inchangée. Cette réaction procède par germination et croissance de cellules biphasées produites à l'interface de la solution solide sursaturée. La réaction progresse par l'avancée de la frontière qui sépare la partie transformée de la partie non encore transformée. Cette traversée marque un changement brusque des propriétés de la matrice (composition, paramètre cristallin, etc.). Cette réaction est nommée précipitation discontinue.

La précipitation continue n'intervient que pour les sursaturations importantes et dans certains alliages (Au-Ni, Ni-Ti, Fe-Zn) plus rapide à basse température [5]. La précipitation discontinue s'observe à haute température et il existe un domaine de température où les deux types de précipitation sont en compétition [8].

Alors que la précipitation continue peut concerner toutes les régions du cristal (la réaction dite généralisée) ou au contraire ne concerner que certaines régions (réaction dite locale), la répartition des produits n'est plus générale, la précipitation discontinue est localisée.

D'une façon générale une solution solide sursaturée (SSS) trempée à partir de la température d'homogénéisation à la température ambiante se décompose suivant la séquence de précipitation :

SSS → zones GP et phases de pré-précipitation → phases métastables → phase d'équilibre (I-3)

Le passage d'une étape à l'autre, au cours du temps, est obtenu soit par traitement thermique (vieillessement artificiel pour la plupart des alliages) soit à la température ambiante (vieillessement naturel pour certains alliages à bas point de fusion).

II-2-4 Zones de Guinier-Preston et pré-précipitation

Il a été montré que des changements importants dans les propriétés mécaniques des alliages (durcissements par précipitation) se produisent souvent avant qu'aucun effet microstructural puisse être décelé par microscopie optique.

Ces changements dans les propriétés résultent de la formation de domaines microstructuraux (amas ou zones) riches en soluté qui sont connus sous le nom de zones Guinier-Preston (GP, figure I-4). Les dimensions de ces amas sont submicroscopiques et leur apparition constitue l'étape dite de pré-précipitation (comme dans les alliages à base d'Al : Al-Cu, Al-Ag, Al-Zn etc..).

Une bonne partie de systèmes métalliques binaires et ternaires, après sursaturation à haute température, subissent une pré-précipitation.

Au cours de la Pré-précipitation, l'observation par microscopie optique et/ou par microscopie électronique est inopérante à cause des tailles des amas qui sont trop petites pour être détectées. Il est cependant mis en évidence des hétérogénéités de la matrice.

Les variations des propriétés des solutions solides au cours de la pré-précipitation sont causées par ces hétérogénéités de redistribution des atomes dissous.



Figure I-4 : Micrographie des zones GP dans l'alliage Al-15%Ag (micrographie électronique) [9].

Les zones GP mises en évidence dans différents alliages sont classées en deux groupes : zones avec distorsion du réseau de la matrice et les zones sans distorsion; la distorsion relative des diamètres atomiques du solvant et du soluté a une valeur seuil d'environ 1% au delà de laquelle les zones formées entraînent une distorsion du réseau (figure I-5). Les zones G.P sont métastables et se dissoudront facilement.

Après que les zones GP soient formées, d'autres particules de précipité peuvent se former car elles sont plus stables que les zones G.P.

Ces précipités métastables de transition, stables pendant des temps suffisants à certaines températures de revenu en dessous du solvus, se dissoudront. Il précipitera alors la phase la plus stable à la température de vieillissement choisie qui est souvent celle de l'équilibre.

II-2-4-1 Mécanisme et cinétique de formation des zones G.P :

La formation et la croissance des zones G.P ont été suivies par plusieurs techniques observées [10] que ces zones se forment rapidement, puis leur croissance devient cinétique rapide de formation des amas d'atomes dans les alliages durcis par vieillissement et trempe rapide. D'après le modèle proposé par [11] appliqué à des zones sphériques, la cinétique de croissance de ces zones est régie par la diffusion de soluté par l'intermédiaire des complexes (lacune-soluté). Le complexe déposerait le soluté à une zone G.P et retournerait à la matrice en formant un complexe lacune-soluté et ainsi de suite.

La forme des zones G.P (disque, sphère, cube, baguettes etc...) a été observée à l'aide d'un microscope électronique à transmission à haute résolution (METHR); ces observations ont montré que la morphologie de ces amas atomiques diffère d'un alliage à un autre. Ils peuvent être sphériques (Al-Ag , Al-Zn , Cu-Co) comme elles peuvent avoir une forme de disque (Al-Cu , Cu-Be) [9]; cependant leur forme n'est pas encore bien déterminée pour certains alliages (Ni-Cr , Ti-Al) ou elles peuvent avoir une forme cubique.

Les zones sphériques riches en soluté se forment habituellement quand les tailles de soluté et du solvant sont presque égales (cas des systèmes Al-Ag et Al-Zn). Si la différence est importante dans les tailles des atomes (cas du système Al-Cu) la forme est un disque dont la disposition des plans est parallèle avec les plans de faibles indices de la matrice [12].

II-2-5 Précipitation continue :

La précipitation continue conduit soit à l'apparition d'une phase stable généralement à une température assez voisine de la température de mise en solution soit au dépôt d'une phase intermédiaire métastable si la réaction se produit à plus basse température. Elle conduit d'abord à l'obtention d'un certain nombre de précipités isolés qui grossissent par le drainage des atomes de soluté, cependant ces précipités n'ont pas tous dans les conditions thermiques données, la même probabilité d'apparition. En effet, les différences cristallographiques entre la phase mère et le produit déterminent les énergies associées à l'interface et l'énergie élastique emmagasinée dans la matrice et dans l'embryon.

HORNBOGEN [13] a proposé une classification suivant trois types de produits :

1- les précipités cohérents : possèdent soit la même structure cristalline que la (figure I-6a) soit une structure cristalline différente qui peut être obtenue par cisail partir de la phase mère (figure I-6b) bien que l'interface soit toujours cohérente.

2- des précipités semi-cohérents pour lesquels l'interface précipité-matrice con certain nombre de défauts linéaires (figure I-6d).

3- des précipités dont la structure est si différente de celle de la matrice qu' il ne pe aucune interface cohérente (figure I-6e).

Les précipités des deux premiers types appartiennent généralement à la catég phases intermédiaires alors que les derniers sont dits précipités incohérents.

Dans les premiers stades il existe presque toujours un certain degré de cohérence, o alors à une séquence de précipitation où la cohérence précipité-matrice dimin l'avancement de la réaction et dont les premiers stades sont si cohérents avec la matri ne parle plus de précipitation mais de la pré-précipitation; les amas de soluté de très petites tailles s'agglomèrent pour former des disques, des ellipsoïdes ou des sphères (zones C

Le processus global de la précipitation continue dépend à la fois de variables (contrainte appliquée, température) qui régissent la germination dans la matrice et de internes (sursaturation, densité, et répartition des défauts présents) [5].

Une déformation plastique préalable, en produisant dans la matrice des défauts p cristallographiques supplémentaires, fait accroître le taux de précipitation [5].

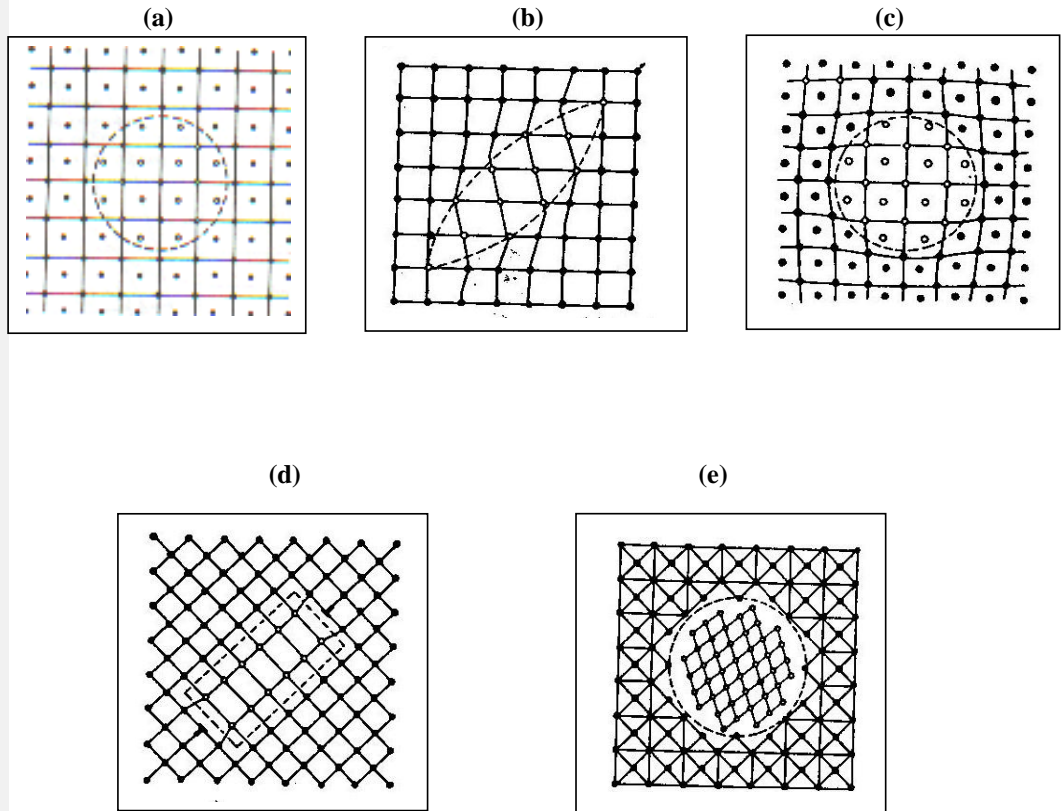


Figure I-6 : Représentation schématique des types de précipitation cor
d'après [5].

- (a) : cohérence parfaite sans distorsion
- (b) : cohérence avec distorsion due à un cisaillement
- (c) : cohérence avec distorsion due à une variation de volume
- (d) : précipité semi-cohérent
- (e) : précipité incohérent

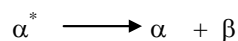
II-2-6 Précipitation discontinue :

La réaction de précipitation discontinue est caractérisée par l'existence de régions matricielles décomposées par précipitation et de régions non encore transformées. Le volume de la région transformée par précipitation (domaine biphasé) croît avec les temps et temps de revenu. Les cellules produites par précipitation croissent à partir des joints de grains et envahissent progressivement le cristal. Les cristaux de la matrice d'origine deviennent un mélange de précipités et de nouveaux cristaux de matrice appauvrie en atomes de soluté. La décomposition se produit par germination-croissance et il a été démontré que la réaction est toujours contrôlée par diffusion thermoactivée des atomes de soluté à travers le joint de grains en migration. Aux températures où cette réaction a lieu, la diffusion en volume est inactivée, les atomes de soluté sont dans un état gelé.

II-2-6-1 Classification des réactions discontinues :

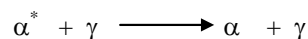
La précipitation discontinue est caractérisée par la concomitance de la précipitation au joint de grains et la migration de ce dernier. La réaction de précipitation fournit la force motrice pour le déplacement du joint et ce dernier fournit un espace de diffusion facile pour la précipitation du soluté. Les trois types possibles de réactions majeurs qui doivent être identifiés sont ceux de Thompson [15] (figure I-8).

La première réaction est de type 1 et est décrite par l'équation :



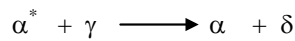
par laquelle la matrice sursaturée α^* se transforme derrière un mouvement du joint de grains en lamelles alternées de précipités β (qui est la phase la plus stable thermodynamiquement) et une matrice α appauvrie en soluté, les réactions de ce type doivent être considérées essentiellement comme précipitation au joint de grain avec migration simultanée du joint.

Le second type de réaction est décrit par l'équation :



et dans lequel le front de précipitation discontinue se déplace dans une matrice sursaturée, la sursaturation a été partiellement réduite par la réaction de précipitation continue. Les précipités fins continus préalablement cohérents avec la matrice, se transforment en lamelles discontinues.

Le 3^{ème} type de réaction discontinue est décrit par l'équation :



pour lequel la phase cohérente métastable se transforme en une phase δ plus thermodynamiquement.

II-2-6-2 Mécanismes d'initiation de la réaction de précipitation discontinue :

Les mécanismes d'initiation de la précipitation discontinue qui ont été proposés peuvent être séparés en deux groupes basés sur les deux observations suivantes : selon que la formation du précipité induit le mouvement du joint de grain ou que la précipitation s'opère que sur le joint de grain en mouvement.

Le premier groupe comprend les mécanismes proposés par Tu et Turnbull [16, 17], Bildad [18] et Meyrick [19].

Le second groupe est formé par les mécanismes proposés par Fournelle et Clark Williams et Eddington [21].

Tu et Turnbull ont proposé le mécanisme de « plissage » du joint ("Pucker mechanism"). L'initiation de la précipitation discontinue commence avec la germination sur un côté de grain d'un précipité sous forme de disque plat ayant une interface d'énergie élevée (incohérente) de long du joint de grain et une interface à basse énergie (cohérente) de grain dans lequel il est "encastré".

Le précipité s'oriente pour ramener à un plan d'habitats de basse énergie avec le grain cause une rotation locale du joint de grains comme le montre la figure I-9a.

Le déséquilibre de l'énergie interfaciale entre les deux faces du précipité va progressivement être éliminé par la migration du joint de grain le long de l'interface à haute énergie (figure I-9b), laissant le précipité complètement dans le grain mais attaché au joint de grain à l'extrémité (figure I-9c), le joint de grain sur un côté du précipité est maintenant favorisé et orienté pour la germination d'une seconde particule de même orientation que la première précipité (figure I-9d). Les processus de migration du joint se répètent (figure I-9e) et amènent à une série de particules parallèles qui transportent le joint avec elles au fur et à mesure qu'elles migrent vers l'avant tout en étant alimentées par la diffusion du soluté à travers le joint. La force initiale pour la migration du joint est fournie par la réduction de l'énergie interfaciale du précipité.

Il est généralement admis qu'avec ce mécanisme, la migration de grain est le pas décisif de l'initiation de la précipitation discontinue.

La 2ème classe de mécanismes d'initiation caractérisée par une précipitation sur migrant et représentée par le mécanisme de Fournelle et Clark [35] (figure.I.10). Un représente à un endroit donné une légère courbure bénéficie d'une légère force motrice qui lui permet de se déplacer légèrement sur une distance (Δ) (figure.I.10.b). Dans ce d'épaisseur (Δ) le soluté diffuse et forme des embryons de précipités qui vont ancrer de grain. Le déplacement ultérieur du joint est favorisé par le gradient de concentration d'atomes de soluté mais n'est possible que par la croissance simultanée du précipité sous forme de lamelles (fig.I.10.d).

Fournelle et Clark [20] proposent que ce pas critique pourrait être utilisé comme un critère pour le déroulement de la précipitation discontinue. D'après eux, le joint se déplace se si l'augmentation de l'énergie libre associée à l'augmentation de la longueur du joint est compensée par la diminution de l'énergie libre résultant de l'appauvrissement en soluté.

II-2-6-3 Morphologies et mécanismes de croissance

Morphologie de croissance :

La croissance des cellules de précipitation discontinue peut avoir lieu dans une ou deux directions (de part et d'autre du joint de grain initial). Le mécanisme de croissance, se produit, dépend largement du mécanisme d'initiation.

Globalement, la germination d'une cellule de précipitation discontinue par le mécanisme de Fournelle et Clark [20] fait résulter la croissance de la cellule dans une seule direction. Williams et Eddington [21] suggèrent que la croissance dans une seule ou dans deux directions devrait être liée à la température. A des températures de revenu relativement élevées ($T > T_f/2$ où T_f est la température de fusion de l'alliage considéré) c'est la croissance unilatérale qui est favorisée.

La croissance dans deux directions (dite aussi morphologie à "double couture") à partir d'un seul joint exige que l'initiation de la réaction ait lieu sur les deux cotés du joint. La croissance issue de ces cellules de précipitation résulte de ce qui a été appelé le mécanisme « S » par Fournelle et Clark [20] ou "double couture" décrit par Frebel et Schenk [1]. Les mécanismes sont présentés sur les figures (I.11) et (I.12) respectivement.

II-2-6-4 Les cinétiques de croissance :

Plusieurs théories ont été élaborées pour déterminer la vitesse de croissance c'est la vitesse de migration du front de réaction (joint de grain) comme une fonction de la température et de la sursaturation. Les différentes expressions qui relient les paramètres de la réaction (et qui sont la vitesse du front mobile V , l'espacement interlamellaire S , le taux de sursaturation qui est un rapport des concentrations) ont été résumées [24]. Comme exemples :

Le modèle proposé par [24]:

$$V = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \frac{(sD_B \delta)}{S^2} \quad (I-7)$$

Ou le modèle proposé par [25]:

$$V = \frac{8\Delta G}{RT} \frac{sD_B \delta}{S^2} \quad (I-8)$$

Avec :

C_e : Composition d'équilibre avec les lamelles β

C_0 : Composition initiale de l'alliage

D_B : coefficient de diffusion aux joints de grains

ΔG : force motrice de réaction

R : constante des gaz parfait

S : espacement interlamellaire

T : température absolue

δ : épaisseur du joint de grain

s : coefficient de ségrégation des atomes de soluté entre la matrice et le joint de grain

La vitesse d'avancement du front de réaction (joint de grain en migration) a été obtenue à partir d'une équation basée sur un modèle similaire à la théorie de la recristallisation, tenant compte de l'effet simultané de la précipitation continue sur la force motrice. Cette vitesse est égale à la variation d'énergie libre à travers le front de la cellule [25].

II-2-7 Effets de la précipitation discontinue sur les propriétés mécaniques :

La précipitation discontinue entraîne une chute des propriétés mécaniques et électrochimiques dans les alliages. Ceci est plus évident dans le cas des réactions de type 2 et 3 dans lesquelles les précipités, préalablement cohérents, sont responsables du vieillissement durcissant.

taille et à la distribution de ces précipités. Les propriétés mécaniques s'affaiblissent et une réaction discontinue survient; les précipités cohérents et finement dispersés sont remplacés par des gros précipités lamellaires qui donnent naissance à un matériau de plus en plus fragile comme ce qui a été observé dans les alliages Al-Li [21].

Par ailleurs, par la création de multiples interfaces (interphases) de par la nature du processus de transformation, il y a création de zones de faible tenue à la corrosion et à la dégradation électrochimique.

Il existe cependant des exceptions à ce comportement général d'appauvrissement des propriétés mécaniques. En effet, il peut se produire une amélioration sensible des propriétés mécaniques essentiellement causée par la concomitance des transformations corrélatives discontinue.

II-3 Précipitation dans les alliages de Plomb

II-3-1 Historique

Système technologique par excellence, le Plomb et ses alliages ont fait l'objet de nombreux travaux et publications. Il a été montré [4, 26-33] que globalement, le plomb et ses alliages présentent presque tous les types de précipitation énumérés dans les paragraphes précédents, sauf les étapes de pré-précipitation où l'apparition des zones GP n'a jamais été observée. Le Plomb et ses alliages étant naturellement mou et malléables, il a été démontré un grand effet des déformations mécaniques préalables et recuits thermomécaniques successifs (communément appelé traitements thermomécaniques ou TMP) sur la morphologie et cinétiques de précipitation.

II- 3-2 Durcissement structural par précipitation

Le Plomb est un métal très malléable (faible dureté et résistance mécanique). Ce grand inconvénient peut être pallié en ajoutant au plomb un autre métal (comme élément d'alliage) qui lui améliore ses propriétés mécaniques.

II- 3-2-1 Mécanismes de durcissement des alliages de plomb

Dans les alliages de Plomb et à partir d'un état initial sursaturé, il a été observé un ensemble de transformations qui se manifestent de façon concomitante ou en séquence sur l'échelle de temps. Cependant, dans la majorité des cas, il y a compétition entre les mécanismes durcissants (vieillissement) et les mécanismes adoucissants (survieillissement). Les solutions solides trempées sursaturées de ces alliages vieillissent par une succe

transformations continues et discontinues selon un diagramme transformation-temps (diagramme TTT) [30]. On constate généralement Dans les alliages de plomb :

1- Un durcissement structural, qui à cause de la basse température de fusion, T_f se fait dès la température ambiante ou au voisinage de celle-ci (entre 20 et 100° C); au 100° C le durcissement structural s'amenuise souvent (survieillissement avec coalescence de précipités durcissants).

2- Un mécanisme de réaction discontinue qui prédomine presque la majeure partie des transformations dans les alliages de plomb. C'est le cas des alliages Pb-Sn, Pb-Sb, Pb-Te, et Pb-Sn. Ces réactions souvent complètes et à structure lamellaire, s'accompagnent de variations des propriétés physiques et mécaniques par un processus de durcissement par vieillissement suivi en général d'un survieillissement (adoucissement) par coalescence de précipités ou par grossissement discontinu.

II- 3- 3 Durcissement par déformation plastique – recristallisation :

La déformation plastique s'interprète par un mouvement de défauts linéaires (dislocations) qui se déplacent parallèlement aux plans cristallographiques denses et pour effet d'améliorer les propriétés mécaniques d'un métal. Le métallurgiste dispose de plusieurs méthodes qui, toutes consistent à créer des obstacles à l'intérieur du matériau qui s'opposent à la création de nouvelles dislocations ou au déplacement des dislocations existantes. L'opération de laminage simule bien toutes les opérations de la mise en forme par déformation plastique.

Dans les alliages de Plomb qui sont caractérisés par une faible température de fusion (T_f) à 20°C on est déjà aux environs de $0.5T_f$, la diffusion des espèces chimiques est possible. La mise en forme de ces alliages à cette température correspond naturellement à une déformation à chaud.

II-3-3-1 Evolution structurale :

Par déformation plastique, il y a introduction d'un grand nombre de dislocations (défauts) qui vont modifier la structure qui aura, par la suite tendance à retourner vers l'équilibre. Ce retour à l'équilibre fait soit par un mécanisme de restauration par recristallisation [34].

A - Evolution de la microstructure par restauration dynamique

Ce type d'évolution existe dans les matériaux à forte énergie de défauts d'empilement. Lorsque les déformations plastiques sont faibles ou modérées, on assiste alors au phénomène où les dislocations s'organisent simultanément en sous-joints subdivisant les grains initiaux en sous-grains. Les sous-joints apparaissent comme des arrangements d'une, deux familles de dislocations parallèles. La désorientation cristallographique moyenne en grains adjacents est de quelques degrés. Au cours de la déformation, les grains demeurent équiaxes, alors que les grains initiaux sont de plus en plus déformés (à cette observation implique que les sous-grains se reforment continuellement pendant la déformation; ce phénomène est parfois appelé re-polygonisation (figures I-13 et I-14).

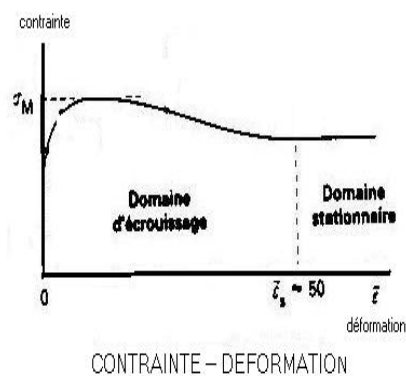


Figure I-13 : Courbe contrainte-déformation pour un alliage à forte énergie de défauts d'empilement (restauration dynamique) d'après [34].

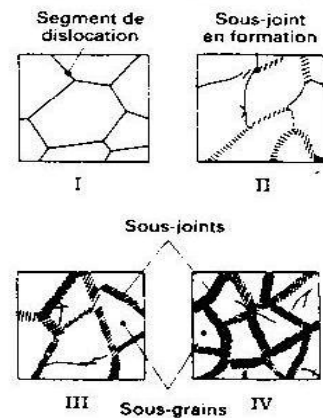


Figure I-14 : Représentation du processus de restauration dynamique [34].

Alors que si les déformations sont élevées, la structure se modifie et la désorientation moyenne θ entre cristaux adjacents s'accroît progressivement, on distingue alors des interfaces :

- tant que $\theta < 15^\circ$, il s'agit toujours d'un sous-joint, qui peut être décrit comme un arrangement plan de dislocations.
- Et quand $\theta > 15^\circ$, l'interface est de type joint de grains et les observations semblent indiquer que les sous-joints se transforment progressivement en joints de grains par la rotation de sous-grains formés aux faibles déformations. Un autre mécanisme géométrique...

de nouveaux grains aux très grandes déformations fait intervenir le changement de la structure des grains initiaux. Lorsque ceux-ci sont suffisamment aplatis, ils peuvent subir des pincements locaux conduisant à leurs fragmentations [34].

B - Evolution de la microstructure liée à la recristallisation dynamique

Cette évolution existe dans les matériaux à faible ou moyenne énergie de dislocation, les dislocations sont fortement dissociées et par conséquent peu mobiles. Le réarrangement en sous-joints est donc difficile et le processus de restauration dynamique est inefficace. C'est alors la recristallisation dynamique discontinue qui définit l'évolution de la microstructure du matériau. Des germes de nouveaux grains apparaissent dans le matériau contenant une faible densité de dislocation et séparés de la matrice environnante par des interfaces à forte désorientation. Il semble que plusieurs mécanismes soient susceptibles de produire des germes, tels que par exemple la rotation accélérée d'un sous grain partielle, la coalescence de sous grains adjacents ou la migration locale d'un joint de grains à l'interface d'un grain voisin. Les germes apparaissent le plus souvent à proximité des joints de grains initiaux. La suite du processus de recristallisation dynamique dépend alors du rapport entre la taille de grains initiale D_0 du matériau et la taille moyenne D_s des grains atteinte au régime stationnaire, on distingue donc deux cas :

- a) si le processus conduit à un affinement des grains (plus précisément, si $D_0 > D_s$), la recristallisation dynamique se produit en « collier » à partir des joints de grains des grains déformés. Les nouveaux grains recristallisés envahissent progressivement les grains existants à partir de leur périphérie. Cependant, les grains recristallisés se déforment sous l'effet de la sollicitation imposée, de telle sorte que lorsque les grains initiaux ont disparu, l'état d'écroutissage de matériau est fortement hétérogène. La recristallisation dynamique va donc poursuivre de manière non synchronisée.
- b) si le processus conduit à un grossissement des grains (plus précisément si $D_0 < D_s$), la croissance des premiers grains recristallisés aux joints des grains initiaux est rapidement limitée par leur interaction mutuelle. Ainsi, la première vague de recristallisation, qui se traduit par une première décroissance de la courbe contrainte-déformation ne permet pas aux grains recristallisés d'atteindre leur taille stationnaire. L'ensemble du matériau s'écroute à nouveau de manière relativement homogène, déclenchant d'une deuxième vague de recristallisation accompagnée d'une deuxième décroissance de la courbe contrainte-déformation et ainsi de suite. La recristallisation se produit d'une manière synchronisée (figures I-15 et I-16).

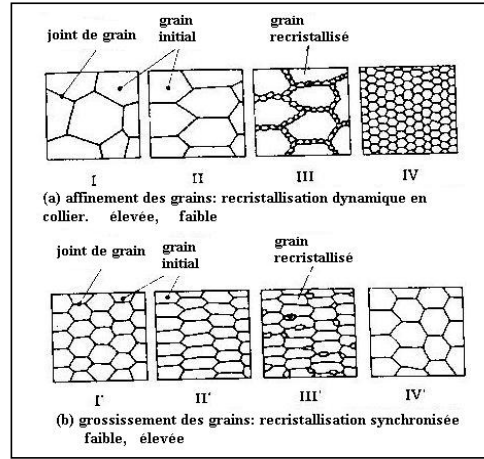
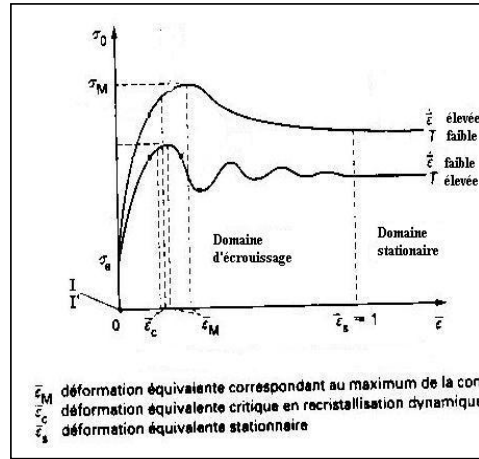


Figure.I.15: Courbe contrainte-déformation en cas d'un alliage à faible énergie de défaut d'empilement (recristallisation dynamique) [34].

Figure I-16 : Modifications structurales subies au cours de la déformation à chaud dans le cas de la recristallisation dynamique [34].

Pour les alliages de Plomb, il faut distinguer deux cas :

- 1- le laminage pratiqué avant toute transformation.
- 2- le laminage pratiqué après la transformation (continue ou discontinue).

D'une façon générale et dans les deux cas, le durcissement par déformation plastique est un phénomène instable dans le cas des alliages de plomb. Ce dernier durcit après écrouissage et se restaure rapidement à la température ambiante, c'est à dire que le durcissement est éphémère.

II-4 Cas de système (Pb – Sb), diagramme d'équilibre :

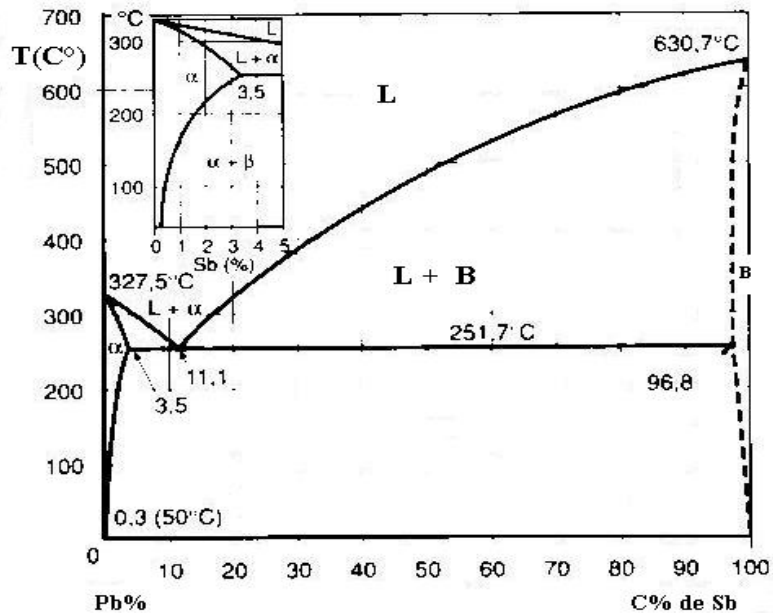
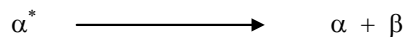


Fig.I.17: Diagramme d'équilibre Plomb-Antimoine d'après [35].

L'alliage (Pb – Sb) présente un diagramme de phases de type eutectique avec un max solubilité de 3.45 % de Sb en poids à la température 252 °C.

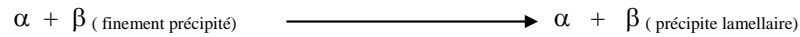
Dans la partie riche en Pb, la solubilité de Sb est très réduite et est de 3,5% (en pds) : et de 0,3 % à 50 °C. Les domaines très restreints de solution solide α et β sont séparés par un large domaine biphasé $\alpha + \beta$.

Les alliages (Pb – Sb) de 1 à 3% présentent après trempe une solution solide α^* susceptible de vieillir à température ambiante (ou à température sous la ligne du sol) par un mécanisme de durcissement structural de type précipitation continue selon l'équation [28]:



Pendant ce vieillissement de type précipitation continue généralisée, la concentration en atomes de soluté de la phase mère diminue continuellement jusqu'à sa valeur d'équilibre. Après long vieillissement à l'ambiante (environ 1 année), ces alliages présentent un durcissement de type discontinu suivant la réaction [14]:

Commentaire [d1]:



En microscopie optique, la pr\u00e9cipitation continue durcissante n'est pas visible. Il est, cependant, mise en \u00e9vidence par microscopie \u00e9lectronique par transmission. Le durcissement par pr\u00e9cipitation continue est visible en microscopie optique. Des morphologies de cristaux discontinus typiques ont \u00e9t\u00e9 observ\u00e9es.

Borchers et Reuleux [36], par microdureté et microscopie optique, ont corrobor\u00e9 l'existence de ces deux types de transformations dans les alliages Pb-Sb de 1 \u00e0 2% d'Antimoine. Ils ont mis en \u00e9vidence d'abord un durcissement par transformation continue, puis apr\u00e8s un vieillissement \u00e0 l'ambiante d'environ mille heures, une transformation discontinue incompl\u00e8te de volume au maximum.

Adva et Aballe [37] ont aussi caract\u00e9ris\u00e9 une transformation discontinue incompl\u00e8te de volume, dans un alliage \u00e0 2% de Sb et ceci apr\u00e8s un vieillissement de tr\u00e8s longue dur\u00e9e (environ).

II-5 Expos\u00e9 des motivations :

Les grilles de batteries de d\u00e9marrage automobile produites localement sont fabriqu\u00e9es \u00e0 partir d'un alliage de stock riche en Antimoine (entre 2 et 9 % en poids), ce qui donne lieu \u00e0 des grilles avec un alliage en phase eutectique tr\u00e8s sujette \u00e0 la corrosion (d\u00e9gradation \u00e9lectrochimique) et au ph\u00e9nom\u00e8ne d'autod\u00e9charge. Il serait donc techniquement plus judicieux de diminuer la concentration en Antimoine et la faire tendre vers 1%. Notre objectif principal est de mettre en \u00e9vidence (apr\u00e8s \u00e9laboration au laboratoire des alliages) dans la gamme de concentration 0.625- 2.5 (% en poids) les diff\u00e9rentes transformations de phases, leur nature et leurs effets sur les propri\u00e9t\u00e9s m\u00e9caniques afin de pouvoir obtenir des grilles plus dures et r\u00e9sistantes \u00e0 la corrosion.

Chapitre II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Chapitre II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II-1 Elaboration :

Nous avons utilisé pour l'élaboration de nos échantillons d'alliage Pb-Sb avec des teneurs en Sb variant de 0.625 à 2.5 (% en poids).

- du plomb de laboratoire de pureté 99.99 %.
- des lingots d'alliage Pb-5 Sb (%pds.) pré-allié (alliage de stock) fournis par la société ENPEC sise à Oued-Smar, Alger.

La composition de l'alliage est obtenue par le mélange des lingots Pb-5Sb (%pds.) et le plomb pur. Avant pesage des composants, les deux éléments sont décapés à l'aide d'un réactif approprié (acétylène) refondus dans un creuset en alumine de haute pureté. Pour la fusion nous avons utilisé un brûleur conventionnel (brûleur au propane). La température au niveau de ses flammes permet d'atteindre une vitesse de chauffage élevée (200°C/s) [38]. Pendant la fusion, nous assurons un bon mélange des composants dans le creuset afin d'assurer une grande homogénéité de l'alliage. L'alliage est ensuite coulé dans des nacelles en graphite ce qui permet d'avoir des lingots parallélépipédiques de dimensions 7.5x1x1 cm³:

II-2 Traitements thermiques :

La plupart des transformations de phases auxquelles nous nous intéressons dans le cadre de cette étude sont thermiquement activées. Donc afin de permettre aux différentes transformations d'apparaître, il est nécessaire de faire subir aux échantillons élaborés des traitements thermiques.

II-2-1 Traitement d'homogénéisation :

Les alliages métalliques binaires possèdent souvent à l'état brut de coulée une structure dendritique résultant des phénomènes complexes de la solidification. Il est possible de changer cette structure pour obtenir une structure granulaire tout en assurant une bonne homogénéisation des éléments en solution par un traitement thermique dit d'homogénéisation. Ce traitement (dicté par le diagramme de phases) consiste en un chauffage et maintien isotherme jusqu'à 270 °C pendant 30 minutes. A cette température et pendant ce temps, il y a réorganisation cristalline qui transforme les dendrites en grains et large diffusion des atomes de soluté dans les grains qui étaient agglomérés dans les espacements interdendritiques.

L'homogénéisation est suivie d'une trempe énergétique à l'eau, ce qui permet de figer la structure et de produire l'effet de sursaturation [39].

II 2-2 Traitement de revenu :

- L'état de notre échantillon est un état de solution solide sursaturée qui peut évoluer par précipitation au cours du temps. Cette évolution peut être obtenue soit par simple maintien à l'ambiante (vieillessement naturel qui est lent), ou peut être activé par un apport énergétique d'origine thermique et ceci en portant l'échantillon aux températures dictées par le diagramme de phases. Ce traitement thermique s'appelle traitement de revenu ou (vieillessement artificiel). Après chaque traitement de revenu l'échantillon subit une trempe rapide à la glace. Pour notre étude nous avons fait des traitements thermiques de revenu aussi bien à la température ambiante qu'aux températures comprises entre 40 et 160° C comme le suggère le diagramme d'équilibre du système étudié.

Nous avons effectué tous les traitements thermiques dans un four vertical de type CARBOLITE.

II-3 Traitements mécaniques (laminage)

Le traitement mécanique essentiel que nous avons effectué est le laminage. C'est une opération de mise en forme par

déformation plastique destinée à réduire la section d'un produit, par passage entre deux ou plusieurs outils axisymétriques tournant autour de leur axe comme le montre la figure II-1. Le frottement entre le métal et les cylindres est la seule force qui oblige le métal de passer entre les cylindres. Ce frottement existe sur l'arc de cercle où il y a contact.

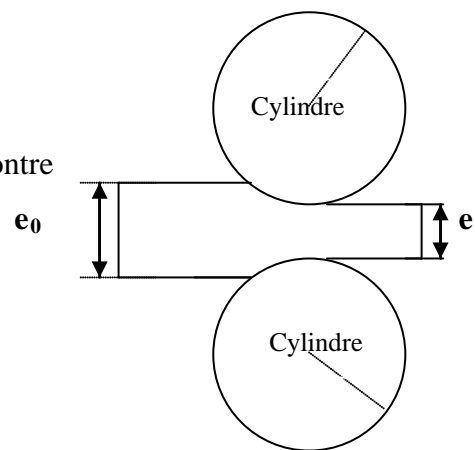


Figure II-1 : Schéma montrant l'opération de laminage.

Le laminage peut être réalisé à chaud (habituellement aux alentours de 330°C comme pour les alliages Al [40]) ou à froid.

Dans le cas de nos alliages et à cause de leur bas point de fusion, le laminage est nécessairement à froid; nous l'avons donc réalisé à température ambiante à l'aide d'un

laminoir de laboratoire. Après un nombre déterminé de passages, le taux de laminage obtenu est défini par $((e_0 - e) / e_0) \times 100$ où e_0 et e étant les épaisseurs initiale et finale de l'échantillon.

II-4 Caractérisation d'une solution solide par la diffraction des rayons X :

La caractérisation par diffraction des rayons X que nous avons utilisé a été largement présentée et décrite par Raho et al [12]. Cependant, le diffractomètre que nous avons utilisé est de type (X PERT - Pro – Phillips dernière génération, au sein du Laboratoire des Sciences Fondamentales à l'Université de LAGHOUAT). Nous avons utilisé La raie K_{α} ($\lambda = 1.54056\text{\AA}$) dans l'intervalle des angles 2θ [0 - 80°]. Les échantillons obtenus après élaboration et homogénéisation puis laminés ont été analysés sous forme massive. Cette caractérisation nécessite à l'instar de micrographie optique et électronique ainsi que pour les tests de dureté une bonne préparation de surface (polissage fin) des échantillons.

Cette préparation consiste essentiellement en :

- un polissage des échantillons

Le polissage conventionnel comprend une étape de dégrossissage et une étape de finissage. Les échantillons subissent un polissage en utilisant des papiers émeri de granulométrie décroissante n° 320, 400, 600, 1000 et enfin 1200 placés sur un disque rotatif d'une polisseuse type MECAPOL 200 PRESI.

- un finissage

Dans la deuxième étape (étape de finition), l'échantillon subit un polissage fin sur un feutre en utilisant une pâte diamantée spéciale et un agent mouillant approprié. En fin de polissage, les échantillons sont rincés à l'eau distillée, séchés à l'air chaud puis nettoyés avec de l'acétone afin d'éliminer toute trace de grains des papiers abrasifs.

II-5 Essais de microdureté :

La dureté d'un alliage est généralement définie comme étant la résistance qu'il oppose à la pénétration d'un autre corps. Ses valeurs caractérisent ainsi la plasticité de l'échantillon.

Par exemple le test de microdureté Vickers donne les valeurs H_V de la dureté du matériau selon l'équation:

$$H_V = 0.1854.P/d^2 \quad (\text{II-1})$$

Où : P est la charge appliquée sur le pénétrateur (en grammes) et d le diamètre de l'empreinte (en micromètres). Le microduremètre que nous avons utilisé est de type

REICHERST-AUSTRIA . Son pénétrateur (diamant) est de forme pyramidale à base carrée et d'angle au sommet égal à 136° .

Les échantillons sont soumis à une charge constante de 20g. Les diamètres des empreintes du pénétrateur obtenues après test sont lues au microscope optique à l'aide d'un micromètre oculaire à lames coulissantes.

Nous avons réalisé les essais de microdureté au sein du Laboratoire de Métallurgie du Centre de Développement des Matériaux, CDM-COMENA, DRARIA, ALGER.

II-6 L' analyse enthalpique différentielle (DSC) :

L'analyse enthalpique différentielle est une méthode calorimétrique très sensible qui permet de mesurer directement la chaleur dégagée ou absorbée par un échantillon d'alliage au cours d'une transformation de phases exothermique ou endothermique occasionnée par une montée en température à vitesse imposée ou par un palier isotherme contrôlé [3].

Elle permet également de déterminer avec précision les températures de transformations de phases que l'on étudie et sont indispensables pour la définition des conditions de mise en forme des alliages. [3].

Nous avons utilisé un appareil SETARAM (modèle DSC 11-B) dont le fonctionnement est basé sur la mesure du flux thermique entre l'échantillon et une cellule de référence (dans notre cas il s'agit de l'air). On soumet l'échantillon de notre alliage placé dans un creuset en alumine à une vitesse de montée en température de $0,25^\circ \text{C} / \text{mn}$ dans l'intervalle $20 - 260^\circ \text{C}$. Le thermogramme observé correspond à la différence des signaux obtenus lors d'une première montée en température (évolution structurale) puis d'une deuxième montée (ligne de base). Nous avons réalisé ces analyses au sein du Laboratoire d'Analyses Chimiques à l'Université Saad Dahleb, BLIDA.

Chapitre III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Chapitre III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

III-1 Elaboration :

Nous avons élaboré trois séries d'échantillons à différentes concentrations, la première est réservée à la caractérisation par les Rayons X, la deuxième à l'analyse enthalpique différentielle et la troisième série à la mesure de microdureté Vickers.

Afin de simuler toutes les opérations métallurgiques et notamment la plus importante industriellement qui est la mise en forme, les échantillons ont été préparés sous trois états métallurgiques :

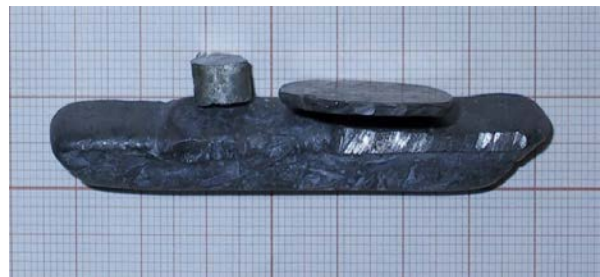
- I – échantillons brut de coulée
- II – échantillons rehomogénéisés
- III – échantillons laminés et rehomogénéisés

Comme préconisé par de nombreux auteurs [29], nous avons procédé au laminage des échantillons car il simule toutes les opérations de mise en forme par déformation plastique. Rappelons que ces opérations de mise en forme sont l'extrusion, l'étirage, le tréfilage, l'emboutissage (voir annexe I).

En figure III-1 sont présentées les photographies d'un lingot d'alliage, d'un échantillon découpé du lingot et d'un échantillon laminé.



a) Vue de dessus



b) Vue de face

Figure III-1: Photographie d'un lingot d'alliage Pb-Sb, d'un échantillon découpé du lingot et d'un échantillon laminé.

III-2 CARACTERISATION DES ECHANTILLONS :

III-2-1 Caractérisation par analyse semi-quantitative EDAX des échantillons :

Nous avons procédé à l'analyse chimique par spectroscopie des rayons X dispersés en énergie en microscope électronique à balayage (EDAX) d'un échantillon prélevé du lingot d'alliage de stock fourni par la société ENPEC. La figure III-2 montre le diagramme de dispersion des énergies des espèces présentes et le tableau III-1 inséré présente la quantité d'Antimoine présente.

La quantité de Plomb pur à ajouter pour la refusion des nos échantillons pour l'étude a été scrupuleusement calculée sur la base des résultats donnés par ce spectre.

Nous avons donc élaboré par refusions et ajouts de quantités adéquates de Plomb les alliages ayant exactement les concentrations suivantes : 0.625, 1, 1.25 ,1.5, 2 et 2.5 % en poids de Sb.

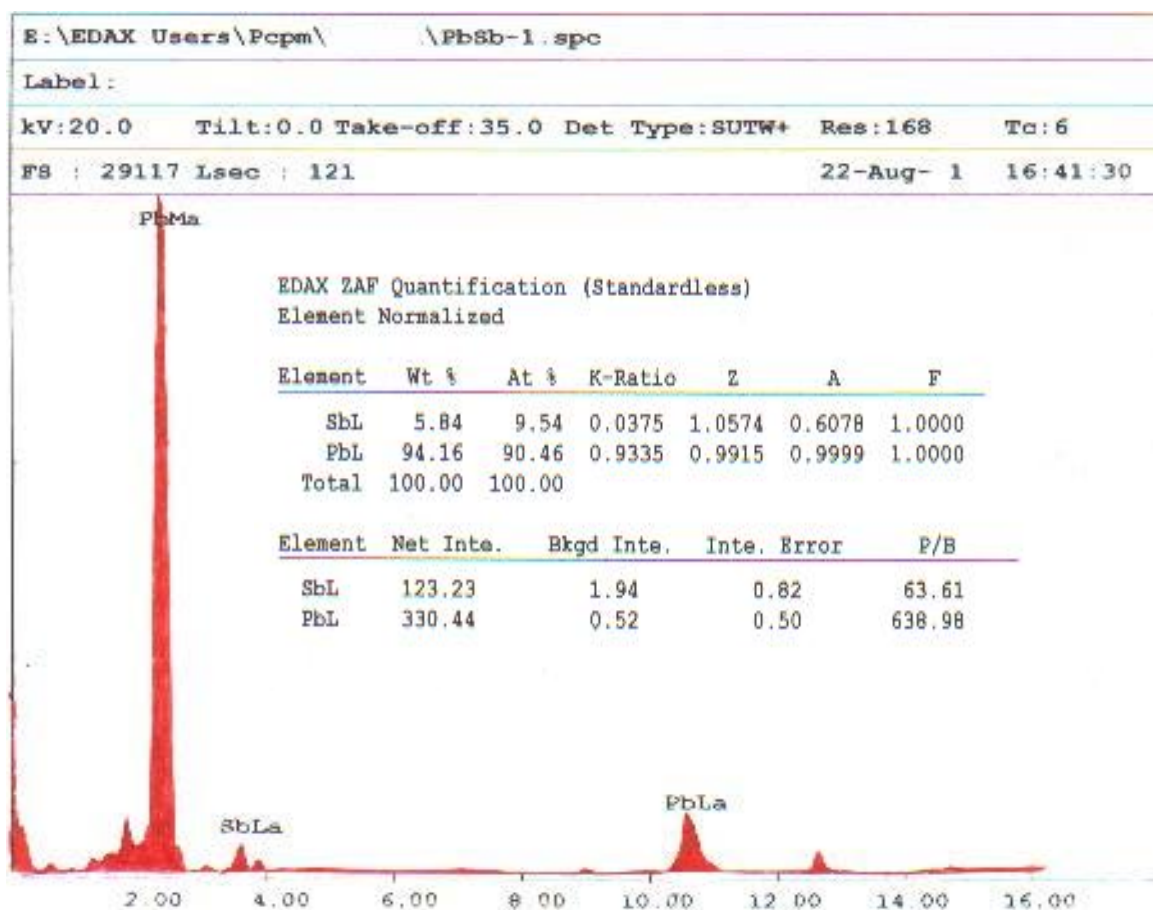


Figure III-2 : Spectre EDAX montrant la concentration en Sb d'un échantillon d'alliage de stock prélevé sur un barreau fourni par la société ENPEC (Oued-Smar, Alger).

III-2-2 Caractérisation des solutions solides par diffractométrie :

Les analyses par diffraction des rayons X auxquelles nous avons procédé ont consisté essentiellement en :

- caractérisation des solutions solides juste après homogénéisation.
- caractérisation du précipité ou des précipités.
- évolution de la structure en fonction des traitements thermiques et de la concentration en atomes de soluté.

La figure III-3 montre un diffractogramme d'une solution solide sursaturée Pb-0.625b (% en poids). L'utilisation d'une telle technique dans sa version la plus mise à jour (XPRT Graphics & Identify) rend les indexations et identifications très aisées. L'opérateur n'a plus besoin de recourir au calcul des positions angulaires des pics de diffraction ni des intensités diffractées. Elles sont directement données par les dispositifs d'analyse des résultats de l'appareil. Nous avons noté sur le diffractogramme présenté en figure III-3 qu'il y a présence strictement des 5 premières raies caractéristiques d'une structure CFC et absence d'autres raies.

Les 5 raies caractéristiques de la structure CFC sont (111), (200), (220), (311) et (222), ce qui confirme que la solution solide après homogénéisation n'a pas précipité.

Sur les tableaux III-2 et III-3 sont reportées respectivement les dépouillements des résultats de diffraction des rayons X pour le Pb pur (d'après les données cristallographiques sur le plomb pur in "*International Centre for Diffraction Data (ICDD), 1999*" (voir annexe II) et par notre analyse sur un échantillon Pb-0.625b (% en poids). Elles consistent en les positions angulaires 2θ , les distances interréticulaires, les paramètres de maille et enfin les rapports d'intensité (relatifs à la raie la plus intense 111) associés aux principaux pics de diffraction.

La comparaison nous permet d'affirmer que vu les faibles écarts et la bonne concordance des valeurs entre les deux tableaux, les échantillons analysés sont des solutions solides homogènes cristallisant dans la même structure que la matrice.

hkl	111	200	220	311	222
2θ	31.361	36.342	52.551	62.258	65.185
d (Å)	2.85	2.47	1.74	1.49	1.43
a (Å)	4.9363	4.940	4.921463	4.9417	4.9536
I/I ₁₁₁	100	50	50	50	17

Tableau III-2: Données cristallographiques du plomb pur d'après les données cristallographiques sur le plomb pur in "*International Centre for Diffraction Data (ICDD), 1999*".

hkl	111	200	220	311	222
2θ	31.67	36.63	52.57	62.45	65.57
d (Å)	2.82234	2.45112	1.73955	1.48592	1.42255
a(Å)	4.8893	4.9022	4.9201	4.9282	4.9278
I/I ₁₁₁	100	53.48	46.28	25.76	8.20

Tableau III-3: Donnés cristallographiques du dépouillement du diffractogramme de l'alliage Pb_{0.625}Sb (% en pds.) en poids homogénéisé.

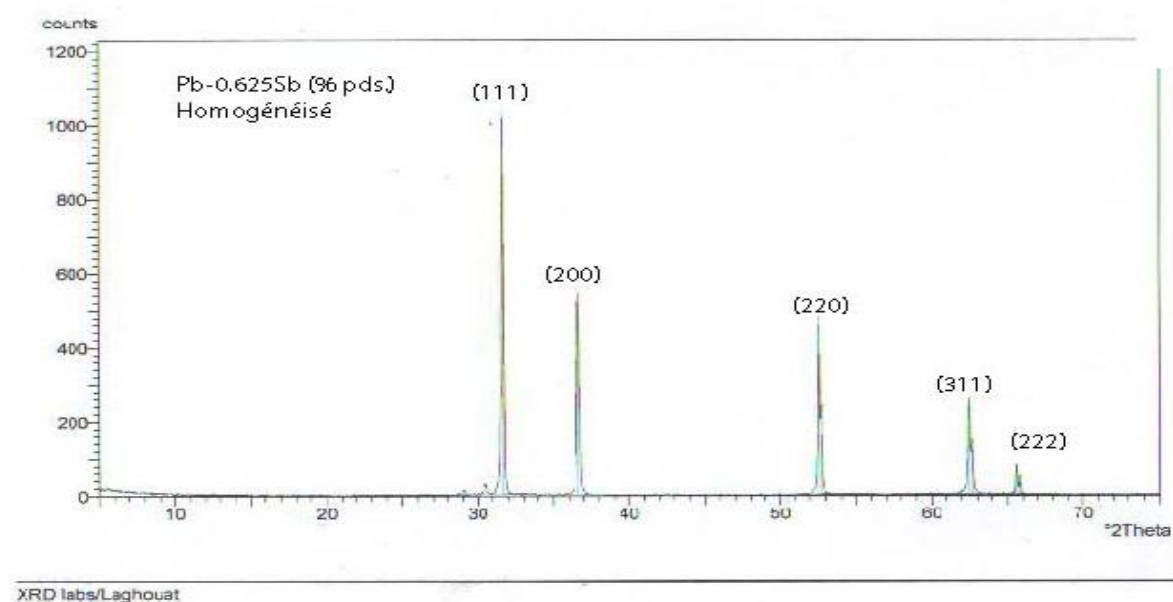


Figure III-3: Diffractogramme d'une solutions solide homogénéisée (sursaturée) Pb-0.625 Sb (% en poids)

III-3 Evolution du paramètre de réseau en fonction de la concentration et de la température :

Il nous a paru intéressant de suivre l'évolution du paramètre de maille de la solution solide Pb-C Sb en fonction de la concentration C du soluté et de température de revenu pour voir s'il y a corrélation entre une possible distorsion du réseau de la matrice et le durcissement par effet de solution solide ou de précipitation comme l'ont suggéré des travaux antérieurs [41,42]. A partir des diffractogrammes des solutions solides homogénéisées Pb-C Sb (%) avec C ayant les valeurs : 0.625, 1, 1.25, 1.5, 2 et 2.5% en poids nous avons procédé à l'affinement du paramètre de maille. La méthode d'affinement que nous avons utilisé est la méthode d'extrapolation de Neslon-Riley [43] qui a bien été décrite par Allili *et al* [44]. Cette méthode est décrite essentiellement comme suit :

A chaque famille de plans (hkl) du réseau (dont le paramètre de maille élémentaire est a) caractérisés par une distance interréticulaire d, correspond une raie du spectre de diffraction positionnée à un angle θ suivant la relation de Bragg :

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (\text{III-1})$$

)

où λ est la longueur d'onde des rayons X.

La relation (pour un système à symétrie cubique) entre le paramètre de maille a et la distance interréticulaire d pour une famille de plans d' indices (hkl) est donnée par:

$$a_{hkl} = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (\text{III-2})$$

2)

En différentiant la relation (III-1),

$$\frac{\delta d}{d} = \frac{\delta \theta}{\text{tg } \theta} \quad (\text{III-3})$$

Ce qui donne pour les erreurs maximales :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \theta}{\text{tg } \theta} \quad (\text{III-4})$$

Cette équation laisse prédire que l'erreur commise sur d (ou sur a) diminue lorsque θ tend vers les grands angles de diffractions (θ tendant vers 90°). Cette erreur est compensée par la méthode d'extrapolation de NELSON et RILEY [43] où la fonction d'extrapolation $F(\theta)$ est donnée par :

$$F(\theta) = 0,5 \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (\text{III-5})$$

Les différentes réflexions de Bragg sont voisines en θ d'un échantillon à un autre. Les variations des valeurs de a sont dues au fait que l'erreur commise sur a est en fonction de θ ; cette erreur est nulle pour $\theta = \pi/2$. Afin d'éliminer cette erreur, on représente a en fonction du terme d'extrapolation $F(\theta)$, en extrapolant pour $F(\theta) = 0$, on déduit la valeur de a affiné.

Pour l'étude de la variation du paramètre de maille a en fonction de la concentration en Antimoine, les analyses par diffraction des rayons X ont été obtenues à température ambiante sur des solutions solides juste après homogénéisation. Pour l'étude de la variation de a en fonction de la température, les diffractogrammes ont été obtenus après maintien de la solution solide de Pb-2.5 Sb (% en pds) homogénéisée et trempée (sursaturation) pendant 5 heures à des températures croissantes de 20°C jusqu'à 180°C par pas de 20°C (comme exemple le diffractogramme de la figure III-4).

La figure III-5 montre l'évolution linéaire de la courbe $a = F(\theta)$ qui permet par extrapolation de déduire le paramètre a affiné. Le tableau III-4 consigne les valeurs a - $F(\theta)$ présentes dans la figure III-5.

hkl	111	200	220	311	222
d (Å)	2.85	2.47148	1.74814	1.49143	1.42763
θ (°)	15.6645	18.1597	26.1439	31.0958	32.6530
A (Å)	4.9412	4.9429	4.9445	4.9465	4.9454
F (θ)	1.7461	1.4731	0.9297	0.7215	0.6676

Tableau III-4: les valeurs de a et de $F(\theta)$ (Pb -1.25 Sb% en poids) tirées à partir de son diffractogramme X.

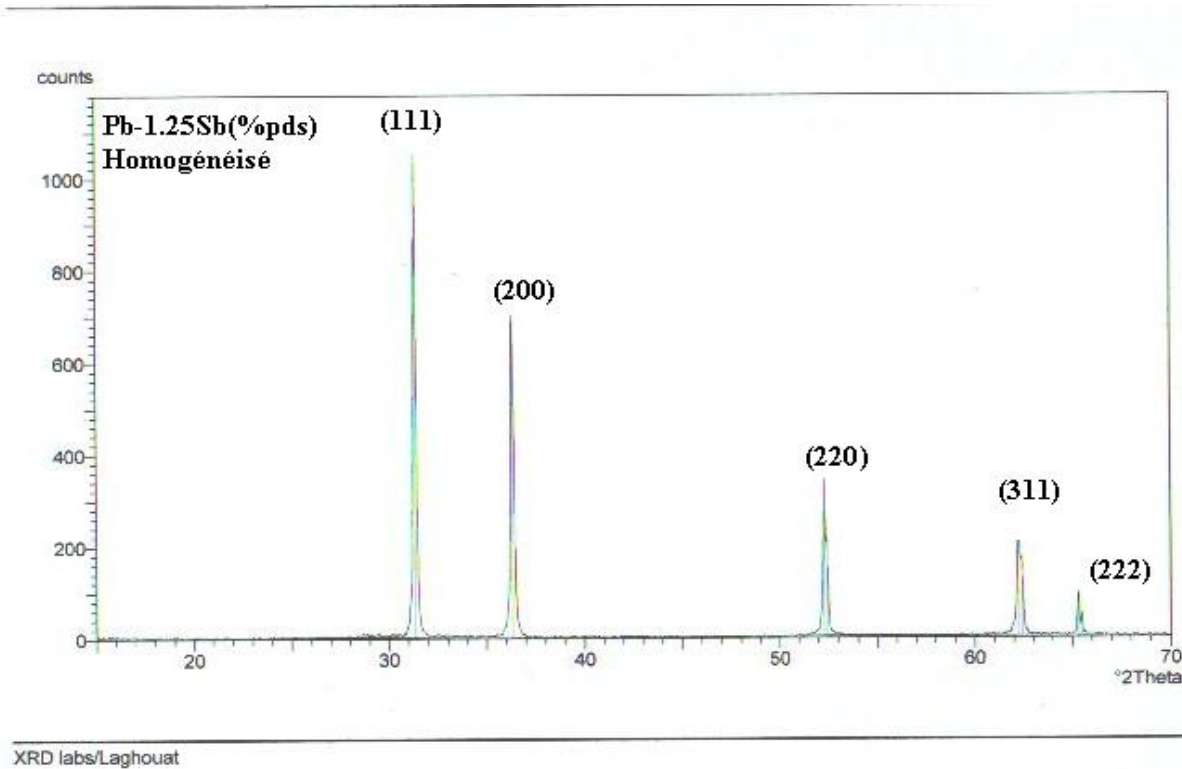
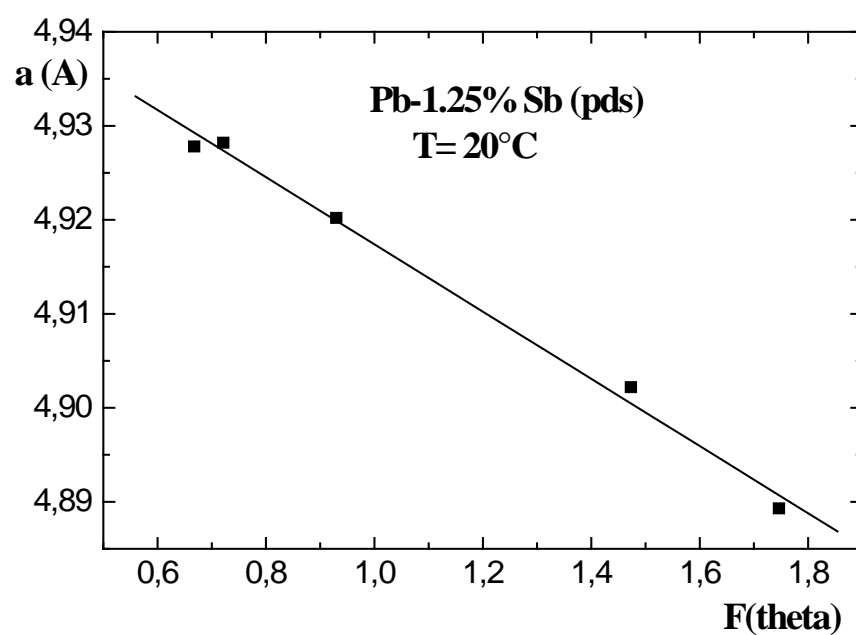


Figure III-4: Diffractogramme d'une solution solide homogénéisée (sursaturée) Pb-1.25 Sb (% en poids)



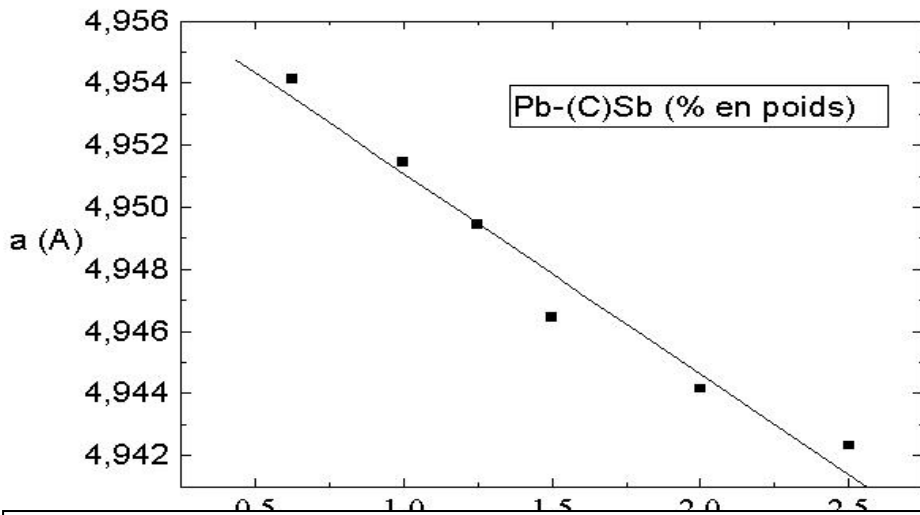


Figure III-5: Evolution du paramètre a dans la solution solide Pb-1.25 Sb (% en poids) en fonction de la fonction d'extrapolation $F(\theta)$ de Nelson-Riley [43].

Figure II-6 : Evolution du paramètre de maille a en fonction de la concentration en SB dans la solution solide Pb-C Sb (% en poids).

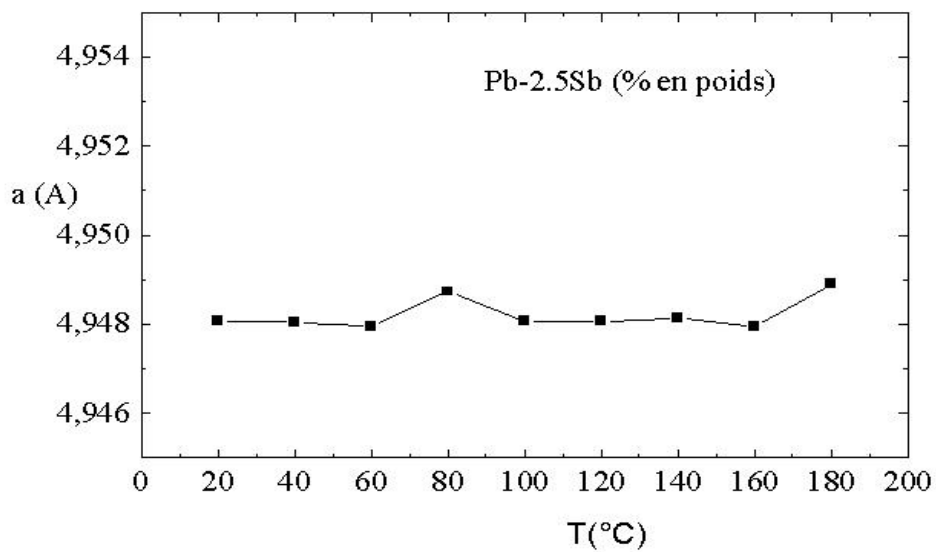


Figure III-7: Evolution du paramètre de maille a de la solution solide Pb-2.5 Sb (% en poids) en fonction de la température de revenu.

La figure III-6 présente l'évolution du paramètre de maille a en fonction de la concentration en Sb. Nous notons un sensible effet de contraction (évolution linéaire de la courbe) de la maille avec l'augmentation de la concentration. Cette contraction a été mise en évidence dans plusieurs systèmes métalliques binaires et est dite "contraction standard". Plusieurs tentatives d'explication de ces distorsions ont été proposées [41,42]. Elles sont toutes basées sur des considérations de différence de taille atomique, de valence électronique ou d'électro-négativité (recouvrement des zones de Brillouin par ajout ou retranchement d'électrons) entre le solvant et le soluté. Mais globalement, elles s'accordent toutes à expliquer la contraction par le fait qu'entre le solvant et le soluté existe une plus grande attraction qu'entre les atomes de solvants eux-mêmes, ce qui amène à une diminution de la distance intra-atomique de la solution solide. Pour l'alliage que nous étudions les rayons atomiques respectifs sont 1.81 et 1.53 Å alors que les électronégativités respectives sont 2.33 et 2.05. Ce qui corrobore l'application de la théorie de la contraction par effet de différence de taille atomique principalement.

Par contre nous n'avons noté aucun effet de la température de revenu sur le paramètre de maille. Comme le montre la figure III-7, la valeur du paramètre de maille a pour une solution solide Pb_{2.5}Sb (% en poids) homogénéisée trempée (sursaturation) et revenue 5 heures entre 20°C et 180 °C par pas de 20 °C est pratiquement constante, ce qui indique une absence totale d'effet de "distorsion thermique" comme c'est le cas dans les solutions solides de Magnésium [45].

III-4 Evolution de la microdureté Vickers :

Nous avons étudié l'évolution des propriétés mécaniques d'un alliage modèle parmi ceux que nous avons étudié (Pb-2.5Sb % en poids) en suivant l'évolution en fonction du temps de revenu de la dureté Vickers de l'échantillon. Cette évolution a été suivie à la température ambiante pour trois états métallurgiques initiaux : l'état brut de coulée (BC), l'état rehomogénéisé (R) et enfin l'état laminé-rehomogénéisé (LR). Sur ces échantillons le taux de laminage exercé a été de 50%.

Le tableau III-5 rassemble les valeurs des microduretés Vickers obtenus en faisant la moyenne de 5 indentations pour chaque essai.

Temps (heures)	1	24	90	301	827	1879	5472
H _V Etat BC	9.25	9.5	10.2	9.75	9.8	11.1	12.6
H _V Etat R	6.2	7.81	9.1	11.35	13.1	14.6	15.9
H _V Etat LR	7.5	11.2	13.2	18.5	18.39	18.4	17.1

Tableau III-5 : Valeurs de la dureté Vickers pour les trois états initiaux brut de coulée (BC), rehomogénéisé (R) et laminé-rehomogénéisé (LR) pour un alliage Pb-2.5Sb (% en poids) revenu à l'ambiante.

La figure III-8 présente les résultats qui sont consignés dans le tableau III-5. Comme il a déjà été observé [30], à l'état initial la dureté mesurée varie entre 6 et 9, valeur qui n'est pas très loin de celle du Plomb pur. L'effet du durcissement est relativement faible pour les états initiaux BC et R alors qu'on relève une légère évolution pour le troisième état (LR). Nous n'avons pu suivre l'évolution micrographique des échantillons, mais cependant et en accord avec les observations précédentes dans le même système [30], nous pouvons interpréter les évolutions de la dureté Vickers en les corrélant aux structures métallurgiques avant évolution. En effet, il a été observé [32] deux types de morphologie que nos alliages présentent au niveau de leur microstructure et qui sont :

- 1) alliage brut de coulée (BC) : l'alliage brut de coulée présente une microstructure de fonderie à gros grains comportant une sous-structure dendritique. La morphologie des grains rend compte de la direction de l'évacuation de la chaleur lors la solidification [32].
- 2) alliage rehomogénéisé : pour les alliages non laminés (R), la rehomogénéisation supprime la ségrégation et la sous-structure dendritique et augmente légèrement la sursaturation en élément d'addition. Par contre, les alliages laminés (LR) montrent une structure recristallisée fine à cause de l'augmentation du nombre des défauts produits par la déformation plastique [32].

La dureté initiale que présentent les courbes caractérise un durcissement par solution solide. Elle est plus grande pour la structure brute de coulée (BC) que pour la structure

rehomogénéisé (R). Elles sont néanmoins du même ordre de grandeur et proches de celle du Plomb pur. La dureté des échantillons rehomogénéisés est plus élevée que celle des échantillons brut de coulée à partir de 200 heures de revenu. Ceci est dû à la mise en solution des phases ségréguées au cours du traitement de rehomogénéisation, ce qui entraîne une sursaturation plus élevée après trempe à 20°C, puis un durcissement structural (type précipitation continue de la phase Sb) plus important au cours du vieillissement à 20°C et plus rapide pour les échantillons rehomogénéisés (100 heures pour R contre 1000 heures pour BC). Nous n'avons pu aller au delà de (5000 heures) de revenu, ce qui nous a pas permis d'atteindre la fin du durcissement et de mettre en évidence le phénomène de survieillissement, phénomène responsable de l'adoucissement du matériau comme observés dans d'autres systèmes [46]. Pour pouvoir mettre en évidence ce phénomène et aussi voir l'évolution jusqu'à la fin du processus de durcissement de nos alliages, nous avons étudié leur évolution en fonction de déformations plastiques initiales (différents taux de laminage) qui ont pour effet de provoquer et accélérer toute transformation de phases thermiquement activée.

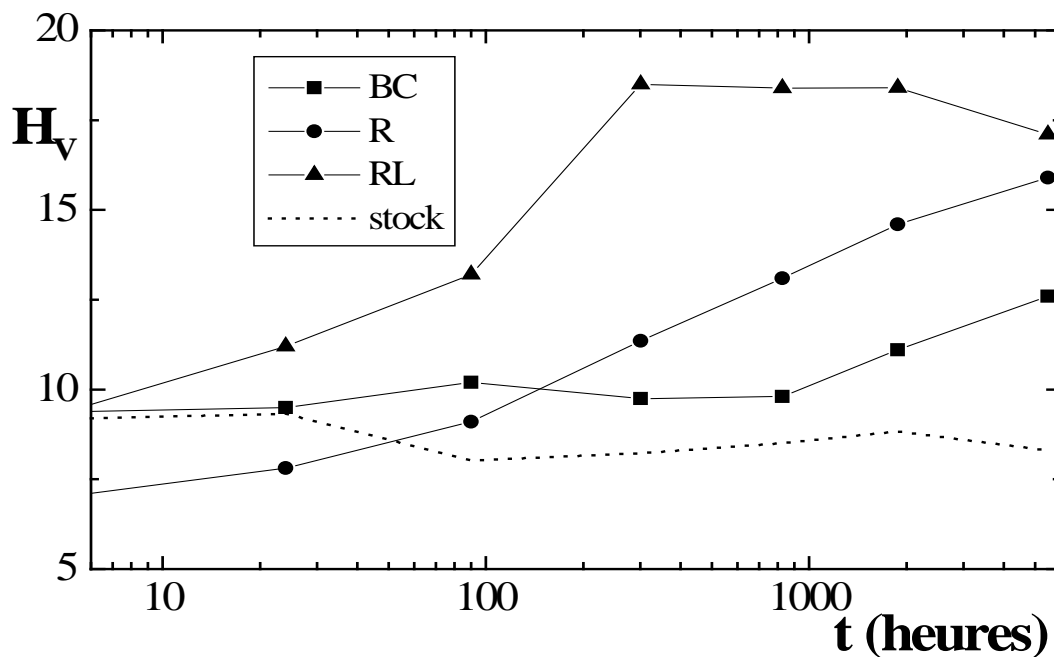


Figure III-8 : Evolution de la dureté Vickers de la solution solide Pb-2.5Sb (% poids) en fonction du temps de revenu (à l'ambiante) pour trois états structuraux initiaux : BC brut de coulée, R rehomogénéisé et LR laminé rehomogénéisé. La courbe en pointillés correspond aux valeurs de la dureté Vickers d'un échantillon d'alliage de stock Pb-5 Sb (% en poids).

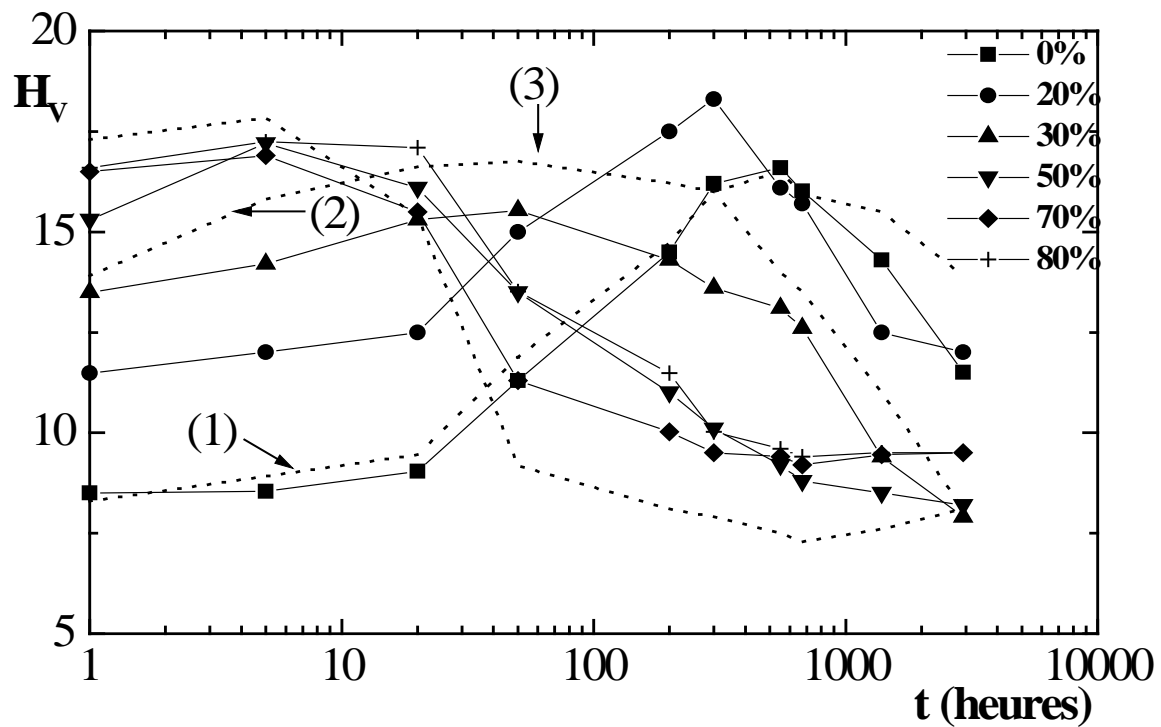
III-5 Influence de la déformation plastique initiale (taux de laminage) :

Le tableau III-6 et la figure III-9 respectivement consignent les valeurs et présentent l'évolution de la dureté Vickers des échantillons d'alliage Pb-2.5Sb (% en poids) maintenus à l'ambiante en fonction du temps pour plusieurs taux de laminage variant de 0, 20, 30, 50, 70 et enfin 80 %.

Avant de discuter et d'interpréter les résultats, nous devons tenir compte qu'à la température ambiante (température à laquelle nous avons maintenu nos échantillons pour nos études) il y a déjà un phénomène d'activation thermique de la diffusion des espèces chimiques présentes. En effet, 25 °C (300 K) est une température aux alentours de $0.5T_f$ où T_f est la température de fusion du Plomb. Il est connu en métallurgie que les défauts ponctuels et les amas de dislocations introduits par déformation plastique migrent facilement entre 0.4 et $0.5T_f$ (c'est justement à ces températures que se réalise le traitement d'homogénéisation ou de recristallisation etc....) et que la diffusion des espèces chimiques en volume (bulk) est favorisée. Par conséquent l'alliage recristallise et donne lieu à un adoucissement.

Temps (heures)	1	5	20	50	200	300	552	672	1392	2928
H _V 0%	8.5	8.54	9.04	11.3	14.5	16.2	16.6	16.02	14.3	11.5
H _V 20%	11.48	13.5	15.2	18.3	17.5	16.7	16.1	15.7	12.5	12
H _V 30%	13.5	14.2	15.3	15.5	14.3	13.6	13.1	12.6	9.4	7.9
H _V 50%	15.3	17.2	16.1	13.5	11	10.1	9.2	8.8	8.5	8.2
H _V 70%	16.6	16.9	15.5	11.3	10.0	9.5	9.4	9.2	9.45	9.5
H _V 80%	16.6	17.2	17.1	13.5	11.4	10.02	9.6	9.4	9.5	9.5

Tableau III-6: Valeurs expérimentales de l'évolution de la dureté Vickers en fonction du temps du revenu pour plusieurs taux de laminage d'une solution solide Pb-2.5Sb (% pds).



On constate premièrement que les différentes courbes évoluent et la dureté initiale et d'autant plus élevée et la dureté finale d'autant plus faible que le taux de déformation est important. Globalement, on distingue sur la figure III-9 deux allures différentes comme schématisé en figure III-10 :

- La première (allure I en figure III-10), est celle des courbes correspondant aux taux de laminage faible et moins de 50% (hormis celle correspondant à un laminage de 0%), pour lesquelles on observe bien un durcissement immédiat (entre $t = 0$ et 1 heures). Ce

Figure III-9: Evolution de la dureté Vickers de la solution solide Pb-2.5Sb (% poids) en fonction du taux de laminage (déformation plastique initiale) pour un traitement de vieillissement à la température ambiante, les courbes en pointillés sont tirées des travaux de [30] pour comparaison.

durcissement est dû à la création d'amas de dislocations par écrouissage. Ensuite le durcissement évolue jusqu'à atteindre la valeur d'environ 18 H_V mettant en évidence l'évolution structurale correspondant à la précipitation continue de la phase (Sb) comme observé aussi par [28]. Ce durcissement est suivi par un adoucissement (chute de la dureté) jusqu'à des valeurs proches de la dureté initiale. Cet adoucissement accompagne généralement une évolution structurale dite survieillissement qui est de type précipitation discontinue qui prend une structure lamellaire formé de lamelles alternées de phases (Pb) et (Sb). Cette structure est connue pour fragiliser le matériau [47-49].

- la deuxième (allure II en figure III-10) est celle des courbes correspondant aux taux de laminage importants 50,70 et 80 % pour lesquelles la dureté initiale est plus élevée (14-17 H_V). Ce qui explique aussi par une plus grande création d'amas de dislocations par écrouissage additionnée de la création d'un grand nombre de sites de germination intra-granulaire [30]. La dureté évolue sensiblement presque en plateau ensuite chute considérablement.

Cette chute correspondant à une recristallisation dynamique et à une restauration qui ramène la dureté sensiblement au niveau de celle d'un matériau non vieilli .

Notons que pour les forts taux de laminage, il y a un faible écart entre les courbes de dureté.

Après laminage, les grains sont progressivement allongés suivant la direction de laminage et au cours d'un maintien à la température ambiante postérieur au laminage, il y a apparition de nouveaux petits grains (recristallisation), phénomène responsable de la chute des propriétés mécaniques [2,4, 26-33].

Nous avons noté à la lumière de ces deux paragraphes et du suivant et en accord avec la littérature l'absence totale de formation de zones Guinier-Preston et de pré-précipitation qui normalement se manifesteraient par des pics de dureté aux premiers stades du vieillissement.

Généralement, les échantillons non vieillis présentent immédiatement après laminage une dureté élevée due à l'écrouissage. Au cours du traitement ultérieur de vieillissement à température ambiante, la structure évolue par vieillissement-recristallisation et le résultat final est la résultante de deux mécanismes: l'un adoucissant (recristallisation), l'autre durcissant (transformation continue ou discontinue).

En fin, ces allures de courbes sont en accord avec toutes les courbes que l'on rencontre dans tous les alliages de Plomb et particulièrement Pb-Sr ; Pb-Sr-Sn ;Pb-Sb-Cd qui ont été étudiés par [4, 28,29].

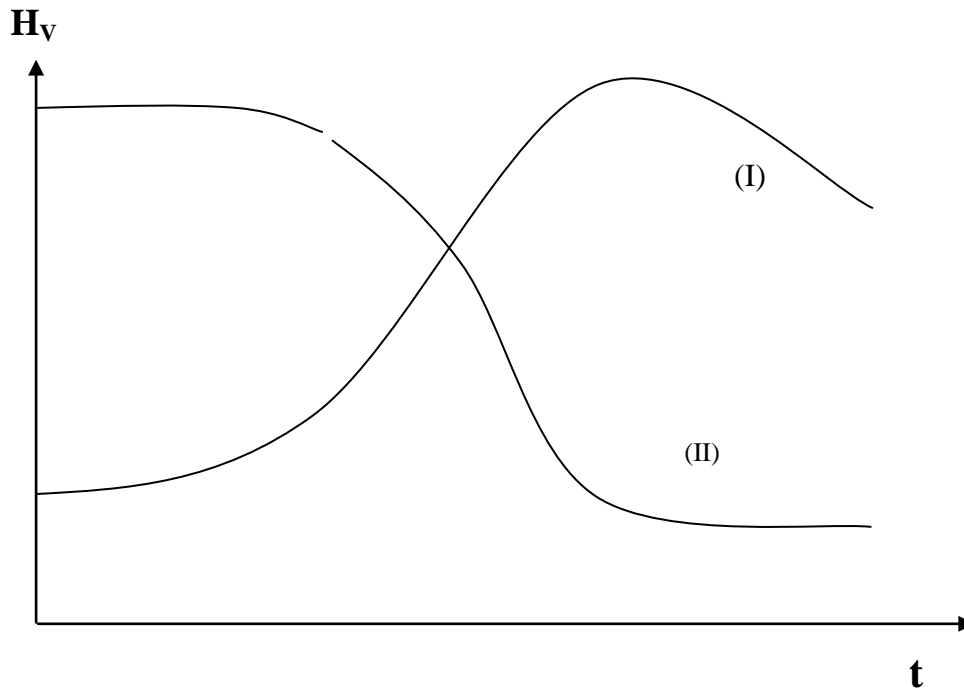


Figure III-10 : Schéma des allures typiques des courbes de la figure III-9.

III-6 Détermination des paramètres cinétiques de la précipitation :

La fraction volumique $X(t)$ transformée par une réaction de précipitation isotherme est décrite par une loi de la forme:

$$X(t) = F(t) \quad (\text{III-6})$$

De nombreux modèles mathématiques ont été proposés pour relier les paramètres cinétiques de germination et croissance à la vitesse de transformation [8]. Le modèle le plus utilisé est le modèle de Johnson, Mehl et Avrami [50] et qui est donné par :

$$X(t) = 1 - \exp(kt)^n \quad (\text{III-7})$$

où n et k sont des paramètres qui définissent le processus de germination - croissance et établissent le type de cinétique de la transformation. Le paramètre n est indépendant de la température alors que k en est dépendant.

En linéarisant l'équation (III-7). Il est alors aisé de déduire par régression linéaire les coefficients n et k .

A partir des courbes d'évolution de la microdureté pour un échantillon Pb-2.5 Sb (% en poids) rehomogénéisé (figure III-8) et en définissant le taux d'avancement X à l'instant t par la relation :

$$X(t) = \frac{H_V(t) - H_V(0)}{H_V(\max) - H_V(0)} \quad (\text{III-8})$$

ou $H_V(t)$, $H_V(0)$ et $H_V(\max)$ sont respectivement les valeurs de la dureté à l'instant t, initiale et maximale atteinte lors de la réaction.

Le tableau III-7 montre les valeurs de la fraction transformée en fonction du temps.

Les figures III-11) et III-12) présentent l'évolution sigmoïde du taux d'avancement de la réaction pour un échantillon d'alliage Pb-2.5Sb % (en poids.) rehomogénéisé ainsi que l'évolution de la fonction linéaire donnée par l'équation (III-7). Nous avons pu déterminer le paramètre n que nous avons trouvé égal à 1.27 valeur qui est proche de l'unité.

La valeur remarquée $n \cong 1$ que nous avons trouvé est selon la nomenclature de Christian [6] caractéristique d'une croissance contrôlée par un mécanisme interfacial avec germination localisée aux joints de grains avec une vitesse de germination nulle. C'est à dire avec une saturation des sites. Ce type de résultats a aussi trouvé pour la précipitation discontinue dans les systèmes Mg-Al [51], Cu-Ni [52], et Cu-Cd [53] .

T (h)	1	24	90	301	827	1879	5472
Log t (s)	3.556	4.936	4.510	6.034	6.473	6.830	-----
H_V	6.2	7.81	9.1	11.35	13.1	14.6	15.9
X(t)	-----	0.165	0.298	0.530	0.711	0.865	1
$\ln \ln(1-x)^{-1}$	-----	-1.715	-1.039	-0.281	0.216	0.694	-----

Tableau III-7: Valeurs des paramètres cinétiques (taux d'avancement de la précipitation etc...) pour une solution solide Pb-2.5Sb (% en poids.).

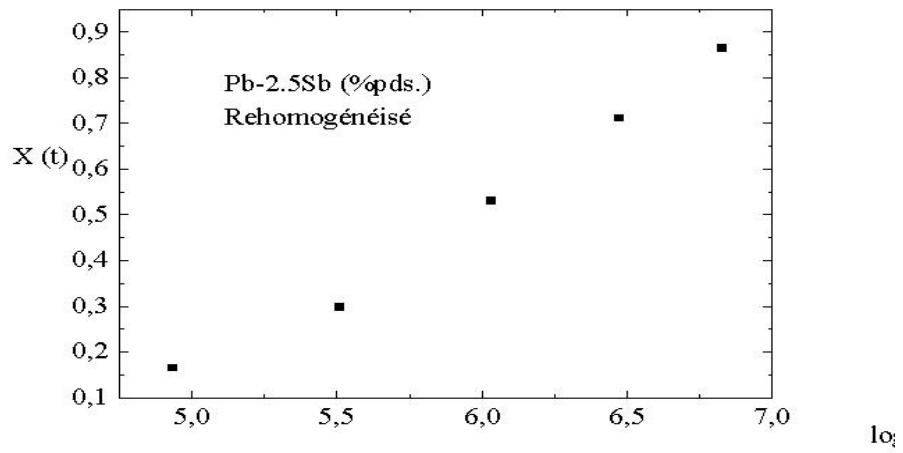


Figure III-11 : Evolution de la fraction volumique du matériau transformée par précipitation en fonction du temps de revenu pour une solution solide Pb-2.5 Sb (% en poids.).

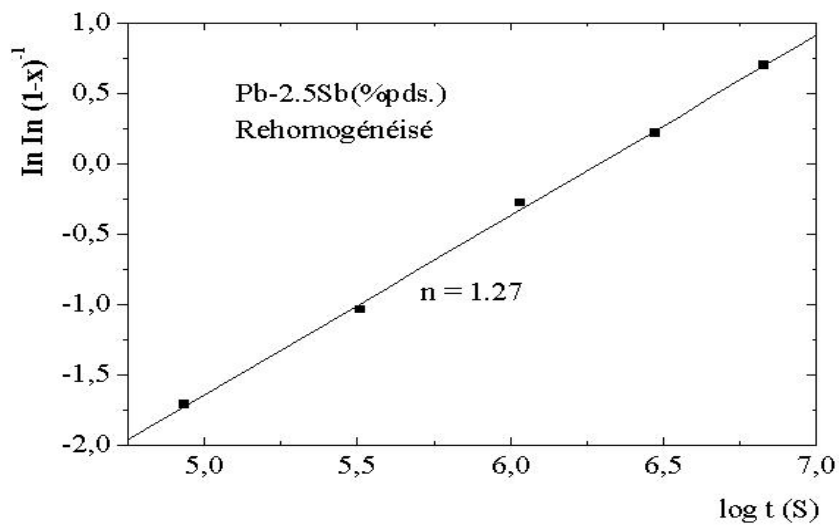


Figure III-12 : Courbe de la cinétique de précipitation obtenue par la linéarisation de l'équation (III-7). Le paramètre cinétique n est égal à 1.27.

III-7 Analyse enthalpique différentielle DSC :

La technique de la DSC nous a permis de mettre en évidence les différentes transformations que subit un échantillon d'alliage Pb-2.5Sb (% en poids.) au cours d'un vieillissement artificiel. A chaque transformation est associée un pic exothermique ou endothermique étendu dans un intervalle de température bien déterminé.

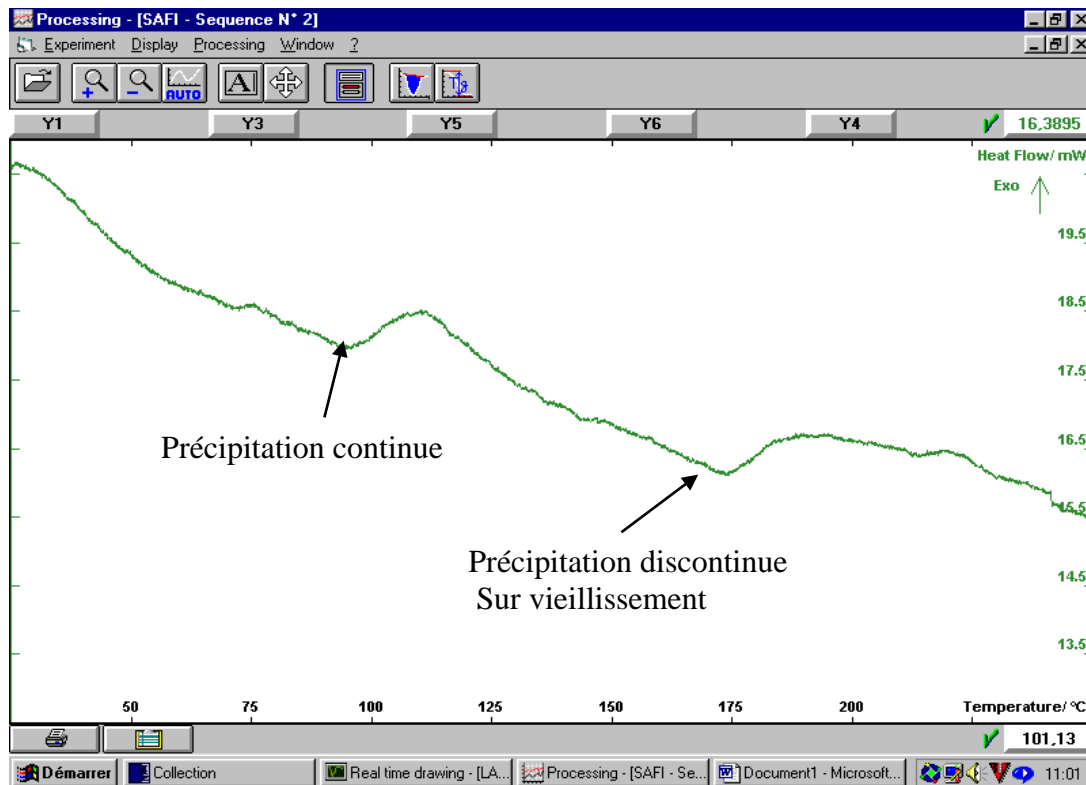


Figure III-13 : Thermogramme en analyse enthalpique différentielle (DSC) pour une solution solide PB-2.5Sb (% en poids) dans l'état initial brut de coulée, vitesse de chauffage 0.25 °C/mn.

La figure III-13 montre le thermogramme obtenu pour l'alliage Pb-2.5Sb(% en poids) brut de coulé en température croissante 0.25°C/mn. On observe principalement deux pics de transformations. Le premier pic endothermique est étendu entre 75°C et 110°C avec une puissance maximale dégagée égale à 15 mW/g. L'intégration de ce pic donne une énergie dégagée égale à 26.02 J/g. Nous attribuons ce pic à la transformation de type précipitation continue durcissante mise en évidence par mesure de dureté dans le paragraphe précédente.

Le deuxième pic est aussi endothermique est étendu entre 150°C et 190°C avec une puissance maximale dégagée égale à 16 mW/g avec une énergie égale à 24.41 J/g. Ce pic est attribué au survieillissement de type précipitation discontinue.

Les variations enthalpiques observées sont en bon accord avec l'évolution structurale déterminée par microdureté. En effet, le temps de vieillissement artificiel de notre échantillon d'alliage entre l'ambiante et 200°C avec une vitesse de chauffage de 0.25 °C/mn. est égal environ à 700 mn.; c'est pratiquement le temps du vieillissement naturel à l'ambiante pendant environ une année ou plus. Ce qui explique l'apparition forcée des transformations de phases de notre alliage.

CONCLUSION

CONCLUSION

Le travail consigné dans ce mémoire a été consacré à l'étude des mécanismes et processus de durcissement- adoucissement des alliages de Plomb allié à l'Antimoine dans la gamme de concentrations 0.625-3 % en poids.

Nous avons fait varier l'état structural initial par des traitements thermo- mécaniques adéquats qui simulent en laboratoire la production à l'usine des grilles de batterie.

- L'élaboration et l'homogénéisation des alliages s'est avérée réussie comme l'attende les analyses par diffraction des rayons X.

- Une étude poussée par diffraction des rayons X nous a permis de déterminer l'évolution de paramètre de maille du réseau de la matrice (Pb) en fonction de la concentration (X%) en (Sb), afin de caractériser son degré de distorsion par effet de mise en solution solide.

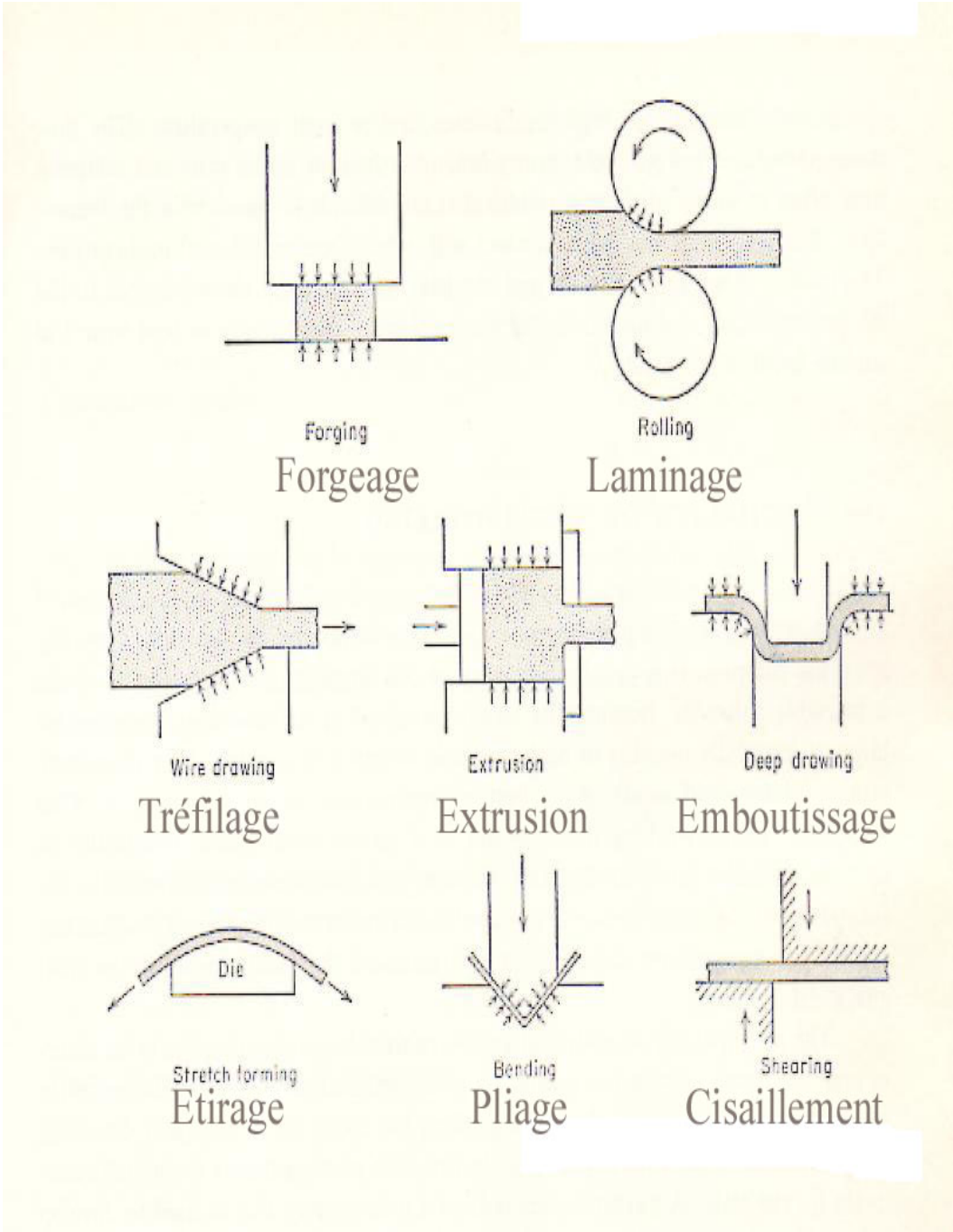
- La détermination de la microdureté Vickers du matériau au cours du temps de vieillissement et pour différents états structuraux initiaux nous a permis de déterminer les types de transformations de phases essentielles qui ont lieu dans le matériau ; elles se résument en une précipitation continue de la phase (Sb), une précipitation discontinue lamellaire (Pb)/(Sb) alternée et en fin un survieillissement responsable de l'adoucissement.

Un adoucissement après un durcissement survient aussi pour de forts taux de laminage initiaux qui sont dû à des phénomènes de restauration- recristallisation.

Nous avons noté une absence totale de toute formation de zones Guinier-Preston et de pré- précipitation.

Il serait intéressant de poursuivre les investigations sur cet alliage (Pb-Sb) et sur d'autres alliages à base de Plomb comme l'alliage Pb-Ca et même sur des alliages ternaires (Pb-Sb-Sn, Pb-Sb-Cd, Pb-Ca-Sn et Pb-Ca-Sn) par microscopie optique, électronique à balayage et transmission ainsi que par analyse calorimétrique (DSC) plus poussée

ANNEXE I : Différentes opérations de mise en forme des métaux et alliages par déformation plastique (d'après G. E. DIETER, "*Mechanical Metallurgy*" 2 ed. Mc-Graw Hill Series, New York (1976) p. 531.



ANNEXE II : Données cristallographiques sur le plomb pur d'après la base de données : International Centre for Diffraction Data (ICDD), 1999.

ANNEXE III :

Exemple de Résultat obtenu en utilisant le diffractomètre **X PERT-PRO** (Phillips) au sein du Laboratoire des Sciences Fondamentales à l'Université de LAGHOUAT), Solution solide Pb-0.625Sb (% en pds) homogénéisé.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] I. BUCHMANN , " *Le secret de la durée de vie des batteries*", [http:// www.buchman.com](http://www.buchman.com).
- [2] J. HILGER, *Lettre des Sciences Chimiques* , **63** (1997) 11.
- [3] *Techniques de l'Ingénieur, Tome 1," Matériaux Métalliques"*, M510 (1995) pp.3-12
- [4] P. SLEYAR, J. HILGER, " *Revue de Métallurgie*" (1996) 657.
- [5]Y. ADDA, J. M. DUPOUY, J. PHILIBERT,Y. QUERE, " *Eléments de métallurgie Physique*", Volume 4, 1990 pp1051-1059 et 1135-1141.
- [6] J.W. CHRISTIAN , " *The Theory of Tranformatiions in Metals and Alloys part I , Equilibrium and General KiniticTheory*" 2ème Edition (1975) pp 1-10
- [7] L. BOURDEN, Thèse de Doctorat, Université de Nancy I, (1990) pp 3 –34.
- [8] D. DULY, Thèse d'Université Grenoble, France (1992) pp 45-55.
- [9] *Metals. Handbook . Vol 8 , "Metallography , Structures and Phase Diagrams"*, American Society for Metals.M. 8th Edition , (1973) pp175.
- [10] A.GUINIER, *C. R. Acad. Sci.* **206** (1938) 1641.
- [11] G. FALCO, *Acta. Metall.* **13** (1965) 583.
- [12] A. RAHO, Thèse de Magister, USTHB,1988 pp29.
- [13] E. HORNOGEN, *Metall. Trans.*, **3** (1972) 2717.
- [14] B. E. SUNDQUIST, *Met . Trans.* **44** (1973).
- [15] M. N. THOMPSON. Phd. Thesis, University of Cambridge (1971) p100.
- [16] K. N. TU, D. TURNBULL, *Acta Metall.* , **15** (1967) 1317.
- [17] K. N. TU, D.TURNBULL, *Acta Metal.* , **15** (1967) 369.
- [18] E. NES, H. BILDAL, *Acta. Metall.* , **25** (1977) 1039.
- [19] G. MEYRICK, *Scripta. Metall*, **10** (1976) 649.
- [20] R. A. FOURNELLE, J. B. CLARK, *Metall. Trans.*, **3** (1972) 2757.
- [21] D. B. WILLIAMS, J. W. EDINGTON, *Acta. Metall.*, **24** (1976) 323.
- [22] M. FREBEL, J. SCHENK, *Z. Metallk.*, **70** (1979) 230.
- [23] W. GUST, " *Phase Transformations*", *The Institution of Metallurgists*, London , **1** (1979) p 11-27.
- [24] D.TURNBULL, *Acta . Metall.*, **3** (1955) 55.
- [25] J. PETERMANN, E. HORNOGEN., *Z. Metallkde.*, **59** (1968) 814.
- [26] J. HILGER, L. BOURDEN , *Journal of Alloys and Coumpounds*, **263** (1996) 224.
- [27] J. HILGER , A. BOULAHROUF, *Materials Characterization*, **24** (1990) 159.

- [28] J. HILGER, *Journal de Physique IV*, Volume **5** (1995), 39.
- [29] J. HILGER, *Matériaux et Techniques*, **6-7** (1993) 33.
- [30] J. HILGER, *Journal of Power Sources* **53** (1995) 45.
- [31] H. NABLI, J. HILGER, *Ann. Chim. Fr.* **21** (1996) 331.
- [32] H. NABLI, J. HILGER, *Ann. Chim. Fr.* **21** (1996) 33.
- [33] H. NABLI, J. HILGER *Ann. Chim. Fr.* **21** (1996) 311.
- [34] *Techniques de l'Ingénieur, Tome I, "Matériaux Métalliques", M600* (1995) pp.1-10.
- [35] M. HANSEN, *"Constitution of Binary Alloys"*, Mac Graw-Hill, New York, (1958) p.1101.
- [36] H. BORCHERS, M. REULEAUX, *Metall.*, **34** (1980) 811.
- [37] P. ADVA, M. ABALLE, *Acta. Stereol.*, **2** (Suppl.1)(1983) 49.
- [38] J. BARRALIS, G. MAEDER., *"Précis de Métallurgie"* 3^{ème} édition, Nathan(1986) 100.
- [39] D. BRADAI, Thèse de Magister, USTHB, 1990 pp 29.
- [40] G. E. DIETER, *"Mechanical Metallurgy"* 2 ed. Mc-Graw Hill Series, New York (1976) pp. 608-635.
- [41] S. ROBERT, B. BUSK, *Journal of Metals.*, **188** (1950) 1461.
- [42] D. HARDIE, R. N. PARKINS, *J. Inst. Met.*, **85** (1959) 815.
- [43] J. B. NELSON, D. B. RILEY., *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **48** (1945) 297.
- [44] B. ALLILI, Thèse de Magister, USTHB, (1988) p.35-38.
- [45] G. V. RAYNOR, T. B. MASSALSKI., *Acta Metall.*, **3** (1955) 480.
- [46] L. BOIRDEN, J. HILGER, J. HERTZ, *Journal of Power Sources*, **33** (1991) 27.
- [47] D. BRADAI, M. KADI-HANIFI, *"La revue de Métallurgie"*, SF2M, (1997) 97.
- [48] D. BRADAI, B. ALLILI, M. KADI-HANIFI, *ibidem* (2001) 174.
- [49] M. TABLAOUI, B. ALLILI, D. BRADAI, M. KADI-HANIFI, 3^{ème} Colloque Franco-Libanais sur la Science des Matériaux (CSM3), Mai 2002, Beyrouth-Liban.
- [50] W. A. JOHNSON, R. F. MEHL, *Trans. Ame. Inst. Min. Met. Eng.*, **135** (1945) 297.
- [51] M. AVRAMI, *J. Chem. Phys.*, **7** (1939) 102.
- [51] D. BRADAI, M. KADIHANIFI, P. ZIEBA, W. M. KUSCHKE, W. GUST, *J. Mat. Sci.*, **34** (1999) 5331.
- [52] S. P. GUPTA, *Mat. Sci. Eng.*, **83** (1986) 255.
- [53] M. SULONEN, *Acta. Metall.*, **8** (1960) 699.