Etude et compréhension des mécanismes de vieillissement des alliages de plomb-calcium

Frédéric Rossi

▶ **To cite this version:**

Frédéric Rossi. Etude et compréhension des mécanismes de vieillissement des alliages de plomb-calcium. Sciences de l'ingénieur [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 2006. Français. NNT : 2006ENAM0070 . pastel-00002514

HAL Id: pastel-00002514
https://pastel.hal.science/pastel-00002514

Submitted on 12 Jun 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N°: 2006 ENAM 0070

Ecole doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

T H È S E

pour obtenir le grade de

Docteur
de
l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité "Sciences et Génie des Matériaux"

présentée et soutenue publiquement
par

Frédéric ROSSI

le 11 décembre 2006

ETUDE ET COMPREHENSION DES MECANISMES DE VIEILLISSEMENT DES ALLIAGES DE PLOMB-CALCIUM

Directeur de thèse : ***Michel LAMBERTIN***

Codirecteur de thèse : ***Michel VILASI***

Jury :

M. Gérard BERANGER, Professeur Emérite, Laboratoire Roberval, UTC, Compiègne, Membre de l'Académie des Technologies	Président
M. Denis ANSEL, Professeur, LGIPM, SCR, INSA, Rennes	Rapporteur
Mme. Laurence DELFAUT-DURUT, Docteur, DRMN, CEA Valduc	Examinateur
M. Michel LAMBERTIN, Professeur, LaBoMaP, ENSAM, Cluny	Examinateur
M. Alexandre MAITRE, Maître de Conférences, LSPCTS, Université de Limoges	Rapporteur
M. Michel VILASI, Professeur, LCSM, UHP NANCY 1, Nancy	Examinateur
M. José FARRE, Ingénieur, DFTN, CEA Valduc	Invité

Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés
ENSAM, CER de Cluny

L'ENSAM est un Grand Etablissement dépendant du Ministère de l'Education Nationale, composé de huit centres :
AIX-EN-PROVENCE ANGERS BORDEAUX CHÂLONS-EN-CHAMPAGNE CLUNY LILLE METZ PARIS

REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont été réalisés pour le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) de Valduc. Ils se sont déroulés au sein du LaBoMaP (Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés) du CER ENSAM de Cluny (Centre d'Etude et de Recherche de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers). Ces travaux ont pu être complétés par une collaboration avec le LCSM (Laboratoire de Chimie du Solide Minéral) de l'Université de Nancy.

On ne fait pas une thèse tout seul, loin de là… aussi je voudrais profiter de ce manuscrit pour remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à ce travail.

Je voudrais remercier tout d'abord Madame et Messieurs les membres du jury pour l'attention qu'ils ont porté à mon travail et pour les échanges scientifiques qui ont pu découler pendant et après la soutenance.
Je remercie vivement Gérard BERANGER, Professeur émérite à l'UTC (Université Technologique de Compiègne) pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury de thèse, et Denis ANSEL, Professeur à l'INSA de Rennes ainsi que Alexandre MAITRE, Maitre de Conférence à l'Université de LIMOGES, pour leur travail de rapporteur.
Je remercie tout autant Laurence DELFAUT-DURUT, José FARRE, Michel VILASI et Michel LAMBERTIN pour leur participation à mon jury de thèse.

Mes remerciements vont également à mes responsables industriels pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur un sujet concret et motivant. Notamment à Mme Laurence DELFAUT-DURUT, ingénieur au CEA VALDUC, pour son investissement dans la thématique du sujet, ses conseils et son encadrement, mais également à tout ceux qui ont pu porter le projet: José FARRE, Pierre GIRAUD, Catherine TREMANY, Christophe THIEBAUT, Patrick ROFIDAL... Le Conseil Régional de Bourgogne est particulièrement remercié pour l'aide financière qu'il a attribué lors des premiers mois de ce travail de recherche, ainsi que l'ENSAM, et notamment Mr Jean-Paul Hautier, Directeur de la Recherche pour les décharges horaires dont il a pu me faire bénéficier.

J'adresse tout particulièrement ma reconnaissance à Michel LAMBERTIN, Professeur des Universités à l'ENSAM de Cluny et directeur du LaBoMaP, pour la direction de cette thèse, et tout les échanges et les discussions que nous avons pu avoir. Je tiens également à remercier Michel VILASI pour sa co-direction.

Toute ma reconnaissance va à mes collègues enseignants qui ont pu me soutenir dans mon travail et qui font du centre ENSAM de Cluny un lieu à la fois convivial et agréable. Plus particulièrement, je remercie mes deux collègues fondeurs Serge GUERIN et Jean QUESADA. Je remercie également tout le personnel de l'école qui a pu contribuer à la réussite de mes travaux, notamment les services qui ont été les plus fréquemment sollicités, comme les services Usinage, Forge, Matériaux, Electrotechnique, Informatique, mais aussi le service Entretien et nos deux bibliothécaires. Dans nos collaborations avec l'Université de Nancy, je dois beaucoup à Alexandre MAITRE pour son encadrement, ses conseils et les longues discussions que l'on a pu avoir ensemble. Je tiens également à remercier Jaafar GHANBAJA, Ghouti MEDJAHDI, et Sébastien JOULIER pour leur aide technique.

Un grand merci enfin à mon épouse Claire et à mes deux enfants pour leurs encouragements et leur soutien durant ces années.

SOMMAIRE

CHAPITRE I : INTRODUCTION 8
I.1. LE CONTEXTE INDUSTRIEL ET LES BESOINS DU CEA 9
I.2. LES OBJECTIFS DE LA THESE 10
I.3. LA DEMARCHE UTILISEE 11
CHAPITRE II : BIBLIOGRAPHIE 14
II.1. INTRODUCTION SUR LE PLOMB 15
II.2. LES MODES DE DURCISSEMENT DU PLOMB 16
II.2.1. L'effet durcissant d'un élément en solution solide 16
II.2.2. Le durcissement par écrouissage 16
II.2.3. Le durcissement structural 17
II.3. LE DIAGRAMME DE PHASES DES ALLIAGES DE PLOMB-CALCIUM 18
II.4. LES TRANSFORMATIONS DISCONTINUES 20
II.4.1. La précipitation discontinue 20
II.4.2. La prédiction des transformations discontinues 21
II.4.3. Les mécanismes de germination 22
II.4.4. La morphologie et les mécanismes de croissance en précipitation discontinue 25
II.5. LES TRANSFORMATIONS DES ALLIAGES PbCa 27
II.5.1. Introduction 27
II.5.2. La première transformation discontinue 27
II.5.3. La seconde transformation discontinue 31
II.5.4. La troisième transformation discontinue et le survieillissement 37
II.5.5. Les diagrammes TTT 38
II.6. LES EFFETS DES CONDITIONS THERMIQUES SUR LE VIEILLISSEMENT 39
II.6.1. L'influence de la température de vieillissement 39
II.6.2. L'influence de la vitesse de refroidissement 41
II.6.3. La réhomogénéisation des alliages 42
II.7. LES EFFETS DE LA COMPOSITION CHIMIQUE 43
II.7.1. Effet de la teneur en calcium 44
II.7.2. Effet de l'étain 45
II.7.3. Effet de l'aluminium 48
II.7.4. Effet de l'argent 49
II.7.5. Effet du bismuth 50
II.8. LES EFFETS DES DEFORMATIONS PLASTIQUES 51
II.8.1. Effet des déformations avant vieillissement 51
II.8.2. Effet des déformations après vieillissement 53
II.9. CONCLUSION SUR LES DONNEES ISSUES DE LA BIBLIOGRAPHIE 54
CHAPITRE III : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES 56
III.1. LA PREPARATION DES ECHANTILLONS 57
III.1.1. Les compositions chimiques des alliages 57
III.1.2. Les méthodes de réalisation des échantillons 61
III.1.2.1. La coulée des plaques *61*
III.1.2.1.a. La conception du système de coulée SAFT 61
III.1.2.1.b. La régulation thermique 66
III.1.2.1.c. La position des thermocouples sur le moule plaque 67
III.1.2.2. Les échantillons pour la mesure DSC *68*
III.1.2.3. Les échantillons pour la mesure de résistance électrique *69*
III.1.3. L'échantillonnage des plaques 70
III.1.4. Les traitements thermomécaniques 71

III.1.5. Les conditions d'élaboration 72
III.1.5.1. Le choix des paramètres 72
III.1.5.2. Les facteurs et leurs niveaux 74
III.1.5.2.a. Le pourcentage de calcium 74
III.1.5.2.b. La vitesse de descente en bain de trempe 74
III.1.5.2.c. La température du bain de trempe 74
III.1.5.2.d. La durée du palier de fin de trempe 74
III.1.5.2.e. La température de vieillissement 75
III.1.5.2.f. La température de fusion 76
III.1.5.2.g. La température de préchauffage du moule 76
III.2. LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION 77
III.2.1. La préparation métallographique 77
III.2.1.1. Le polissage chimique 77
III.2.1.2. Le polissage électrochimique 78
III.2.2. Les mesures de dureté en régime isotherme et anisotherme 79
III.2.2.1. Introduction 79
III.2.2.2. La préparation des échantillons 79
III.2.2.3. La macrodureté 79
III.2.2.4. La microdureté avec SAMMME 81
III.2.2.5. La macrodureté avec SAMDRA 84
III.2.3. La calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC : Differential Scanning Calorimeter) 87
III.2.4. La mesure du PTE 89
III.2.4.1. Le PTE 89
III.2.4.2. Comment est mesuré le PTE ? 89
III.2.4.3. Quelle est la sensibilité du PTE au vieillissement des alliages de plomb ? 90
III.2.4.4. Bilan sur les possibilités du PTE 91
III.2.5. Les mesures de résistivité en régime isotherme (SARRIME) 92
III.2.5.1. Eléments de théorie sur la résistivité 92
III.2.5.2. L'échantillon 94
III.2.5.3. Les mesures de résistance avec SARRIME 96
III.2.5.4. L'exploitation des mesures 98
III.2.6. Les mesures de résistivité en régime anisotherme (SARRA) 100
III.2.6.1. Introduction 100
III.2.6.2. Le cycle thermique 100
III.2.6.3. Les mesures de résistance avec SARRA 102
III.2.7. La microscopie électronique à transmission (MET) 105
III.2.7.1. Introduction 105
III.2.7.2. La préparation des échantillons 105
III.2.7.2.a. Les modes de préparation 105
III.2.7.2.b. La réalisation des lames minces par ultramicrotomie 107
III.2.7.2.c. La réalisation de lames minces par microtomie et polissage ionique 108
III.2.7.3. Les moyens d'observation 110
III.3. CONCLUSION SUR LES METHODES EXPERIMENTALES 111
CHAPITRE IV : IDENTIFICATION DES TRANSFORMATIONS EN RÉGIME ANISOTHERME 112
IV.1. MISE EN EVIDENCE DES TRANSFORMATIONS PAR CALORIMETRIE (DSC) 113
IV.2. MISE EN EVIDENCE DES TRANSFORMATIONS PAR MESURE DE RESISTIVITE ELECTRIQUE 115
IV.3. CARACTERISATION MECANIQUE DE L'ALLIAGE EN FONCTION DU VIEILLISSEMENT 119
IV.4. OBSERVATIONS A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE 121
IV.5. CONCLUSION 123
CHAPITRE V : LES TRANSFORMATIONS ET LEUR CINÉTIQUE EN RÉGIME ISOTHERME 124
V.1. L'EVOLUTION DES MICROSTRUCTURES EN METALLOGRAPHIE OPTIQUE 125
V.1.1. La première transformation 125
V.1.2. Le puzzling 128
V.1.3. Le survieillissement 131
V.2. L'EVOLUTION DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE 132
V.3. L'EVOLUTION DE LA MICRODURETE 137
V.4. OBSERVATIONS A L'ECHELLE NANOMETRIQUE 140

V.4.1. La première transformation discontinue 140
V.4.2. Le puzzling 142
V.4.3. La précipitation fine 142
V.4.4. La précipitation grossière 144
V.4.5. La coalescence lamellaire 145
V.4.6. Le survieillissement à haute température 147
V.4.7. Synthèse des transformations 149
V.5. LA CONSTRUCTION DU DIAGRAMME TTT 150
V.6. HETEROGENEITES DE TRANSFORMATION 154
CHAPITRE VI : LES EFFETS DES PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX 158
VI.1. LE BILAN DU PLAN D'EXPERIENCE 159
VI.2. EFFET DE LA TENEUR EN CALCIUM 165
VI.2.1. Teneur en calcium et résistivité en régime anisotherme 165
VI.2.2. Teneur en calcium et diagrammes TTT 166
VI.3. EFFET DE LA VITESSE DE TREMPE 171
VI.3.1. Vitesse de trempe et résistivité en régime isotherme 172
VI.3.2. Vitesse de trempe et microdureté 173
VI.3.3. Vitesse de trempe et microstructure 174
VI.4. LA REHOMOGENEISATION 178
VI.4.1. Réhomogénéisation et résistivité en régime isotherme 179
VI.4.2. Réhomogénéisation et microdureté 180
VI.4.3. Réhomogénéisation et observations au MET 182
VI.4.4. Conclusion sur les effets de la réhomogénéisation 182
VI.5. EFFET DE LA RECRISTALLISATION OU DES DEFORMATIONS PLASTIQUES 183
VI.5.1. Recristallisation et microdureté 183
VI.6. CONCLUSION SUR LES EFFETS DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX 186
CHAPITRE VII : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 188
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 194

CHAPITRE I : INTRODUCTION

Ce chapitre présente le contexte industriel et la problématique qui est à l'origine de cette étude. Les objectifs attendus sont exposés ainsi que la démarche utilisée pour les atteindre.

I.1. LE CONTEXTE INDUSTRIEL ET LES BESOINS DU CEA

Le CEA de Valduc utilise des pièces en alliage de plomb dans le cadre de ses études sur les matériaux. Les ébauches sont obtenues par fonderie suivie d'une trempe et subissent ensuite un usinage final de haute précision. Le plomb pur n'ayant pas une dureté suffisante, on utilise un alliage à très faible teneur en calcium (800 ppm environ) : cet élément a la particularité de durcir le plomb sans trop modifier ses constantes physico-chimiques ni sa microstructure. L'opération de trempe depuis le domaine de solubilité maximale du calcium (état liquide), permet d'obtenir un alliage sursaturé en calcium avec une dureté initiale très légèrement supérieure à celle du plomb pur (5 HV) par l'effet durcissant de la solution solide. Puis, lors de son maintien à température ambiante, il subit une succession de transformations qui se caractérisent par une importante augmentation de dureté dans une première phase puis une diminution de celle-ci dans une seconde phase. En effet, à température ambiante, les alliages de plomb qui présentent un bas point de fusion (327°C), sont soumis à un recuit permanent car à cette température, les transformations impliquant la diffusion en phase solide telles que la recristallisation, la précipitation ou le fluage sont fortement activées. Cette particularité des alliages de plomb-calcium trempés implique que pour leur utilisation, le CEA puisse maîtriser leur comportement en vieillissement à la température ambiante (temps de conservation des pièces), ceci afin de pouvoir disposer d'ébauches de fonderie suffisamment vieillies pour avoir une dureté importante lors des opérations d'usinage et que cette dureté soit conservée jusqu'à l'utilisation de la pièce (délais variant de quelques semaines à plusieurs années). La mise au point de la gamme de fonderie réalisée chez un sous-traitant du CEA (SICN) a montré des variations très importantes des temps d'apparition du survieillissement (de plusieurs mois) entre des pièces produites dans des conditions très proches. Les confrontations entre les données bibliographiques et les expertises métallographiques réalisées montrent que les phases de vieillissement et de survieillissement des alliages de plomb-calcium sont encore mal connues et sont sensibles aux conditions d'élaboration et de stockage des pièces, mais aussi aux faibles variations de la concentration en calcium et à la présence d'autres éléments d'addition secondaires ou ternaires. Il en résulte des difficultés pour maîtriser et garantir l'état microstructural des alliages au cours du temps et donc la conformité ou non des pièces.

I.2. LES OBJECTIFS DE LA THESE

Il est nécessaire de pouvoir prédire l'âge à partir duquel les pièces peuvent être usinées et celui à partir duquel elles deviennent inutilisables pour les essais envisagés. Les données bibliographiques étant incomplètes et souvent incohérentes, la maîtrise de la stabilité des alliages dans le temps passe par une compréhension à l'échelle microscopique des mécanismes de transformation ainsi que par la détermination des cinétiques des réactions. Ces besoins de compréhension et de maîtrise du vieillissement et du survieillissement des alliages de plomb-calcium ont conduit à l'élaboration de ce sujet d'étude pour réaliser un suivi en vieillissement d'alliages obtenus par fonderie.

Cette étude visera donc à la construction de diagrammes TTT permettant de synthétiser les données expérimentales recueillies. Ces diagrammes permettront, pour une application industrielle ultérieure, de pouvoir cibler un traitement thermique donné (temps et température) permettant d'amener une pièce à l'état métallurgique recherché (microstructure et comportement mécanique donnés) ou bien de déterminer avec précision l'état d'une pièce connaissant ses conditions de vieillissement (temps et température de stockage). Etant donnée l'influence que peuvent avoir de faibles écarts de conditions d'élaboration, nous nous sommes attachés à étudier l'influence sur le vieillissement des paramètres les plus importants que sont la teneur en calcium, les conditions de trempe et les conditions de stockage. De plus, cette étude permettra de vérifier à l'échelle micro et nanométrique si la gamme d'élaboration retenue est optimale et de proposer des modifications éventuelles permettant de bénéficier au maximum des avantages d'un tel alliage.

I.3. LA DEMARCHE UTILISEE

Les travaux ont été principalement réalisés au LaBoMaP (Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés) de l'ENSAM de Cluny. Notons toutefois que nous avons pu largement mettre à profit les compétences d'autres laboratoires avec lesquels nous avons collaboré tout au cours de cette étude et où a été effectuée une partie des essais :

- DRMN / SEMP (Département de Recherche sur les Matériaux Nucléaires / Service d'Etude et de Métallurgie Physique),
- LCSM (Laboratoire de Chimie du Solide Minéral) de l'Université de Nancy.

Le travail sur les alliages de plomb-calcium présente de nombreuses difficultés en raison de leur faible dureté et du fait qu'ils évoluent rapidement à température ambiante. Ces contraintes ont demandé l'adaptation ou la création de systèmes expérimentaux capables de conserver la chaîne du froid lors de la préparation des échantillons. De plus, il a été nécessaire de diversifier les techniques utilisées (métallographie optique, microdureté, résistivité électrique, calorimétrie, microscopie électronique par transmission) car chacune ne permet pas d'observer la totalité des transformations. Nos travaux se basent sur une forte partie expérimentale qui a permis d'obtenir de nombreux résultats, notamment grâce à l'automatisation des systèmes de mesure.

Dans un premier temps, nous avons identifié les transformations ayant lieu dans les alliages de plomb-calcium à partir de la matière d'approvisionnement du CEA. On constate que pour des températures de vieillissement voisines de l'ambiante, les premières transformations sont déjà entamées ou terminées avant même de pouvoir les observer tandis que les stades ultimes de survieillissement n'apparaissent qu'après plusieurs années. Pour répondre à cette difficulté, les alliages ont été caractérisés en régime anisotherme pour permettre d'observer toutes les transformations en un temps raisonnable.
Des mesures calorimétriques (DSC) permettent d'identifier les transformations qui se succèdent dans ces alliages. Ces identifications ont été précisées grâce à l'utilisation d'autres techniques originales et complémentaires avec notamment le développement en interne de systèmes automatisés de mesure de résistance électrique (SARRA) et de mesure de dureté (SAMDRA). Ces méthodes d'analyse mettent en évidence les superpositions des transformations dans le temps, qui rendent difficile l'identification des températures de début et de fin de réaction.
Les mesures de résistance à très basse température ont permis d'explorer pour la première fois le premier stade des transformations et de déterminer à quelle température les évolutions des alliages de plomb-calcium sont figées.

Après avoir établi les transformations en régime anisotherme, leur étude en conditions de vieillissement isotherme permet de déterminer leur cinétique. Des observations métallographiques utilisant des attaques électrochimiques répétées ont permis de visualiser les progressions des premières transformations. Les mécanismes de transformation n'étant pas encore connus, des observations à l'échelle nanométrique avec l'utilisation du MET permettent d'en définir les mécanismes. Pour cela, nous avons utilisé, en collaboration avec l'Université de Nancy, deux microscopes électroniques à transmission (M.E.T. et M.E.T.H.R.) dotés d'un dispositif d'analyse chimique tels que l'EDX (Energy Dispersive X-Rays Analysis) qui permet de suivre l'évolution in situ de l'alliage au cours de son vieillissement.

L'étude de l'influence des conditions d'élaboration (conditions de trempe, composition en calcium, …) et de stockage (température et temps) sur le vieillissement a nécessité la réalisation d'un plan d'expérience. La production d'échantillons obtenus avec des conditions d'élaboration bien précises a été possible grâce à la réalisation d'un système expérimental de fonderie (SAFT) reproduisant de manière fiable et maîtrisée les conditions de coulée définies dans le plan.
Les échantillons ont ensuite été suivis sur plusieurs années à diverses températures de vieillissement (de -20°C à 180°C) afin de définir l'influence des conditions d'élaboration et permettre d'évaluer les écarts acceptables vis-à-vis de la gamme de fabrication. Ces données ont été synthétisées par le tracé de diagrammes TTT plus réalistes et plus justes que ceux issus de la littérature, permettant une prédiction, en fonction du temps et de la température de stockage, de l'état de vieillissement d'une pièce ou d'un alliage donné. Ce travail permet de mieux comprendre et maîtriser les phénomènes de vieillissement et de survieillissement de ces alliages.
Un nombre limité de paramètres sont étudiés dans le plan d'expérience. Les effets d'autres paramètres, tels que la vitesse de trempe, la réhomogénéisation ou la recristallisation, sont étudiés lors d'essais complémentaires.

Ces analyses permettent de définir clairement les transformations ayant lieu dans les alliages de plomb-calcium et de déterminer l'influence des paramètres de la gamme de fabrication sur les cinétiques des transformations. Ces résultats permettent de valider la gamme de fabrication optimale et de vérifier sa robustesse.

CHAPITRE II : BIBLIOGRAPHIE

Les mécanismes de vieillissement et de survieillissement dans les alliages de plomb-calcium ont fait l'objet de nombreuses études depuis la découverte de leurs propriétés au début du siècle dernier et leurs applications dans les grilles de batteries. Pourtant, il subsiste encore actuellement des incertitudes et des incohérences entre les auteurs, notamment à cause des difficultés d'observation des nombreuses transformations qui s'y succèdent et de leur sensibilité à la composition chimique et aux conditions d'élaboration et de stockage. Ce chapitre présente les modes de durcissement, les modes de précipitation ainsi que l'état actuel des informations sur le vieillissement des alliages de plomb-calcium. Seront également présentées les données les plus significatives sur les effets des éléments secondaires.

II.1. INTRODUCTION SUR LE PLOMB

Le plomb, matériau connu depuis les romains, est encore de nos jours utilisé dans un grand nombre d'applications malgré sa toxicité. Il est employé dans des secteurs tels que la mécanique, le nucléaire, les télécommunications, le stockage et le transport de l'énergie électrique. Les atouts de ce matériau sont sa température de fusion peu élevée (environ 327°C), sa stabilité sous irradiation, sa plasticité ainsi que son excellente résistance à la corrosion. Par contre ses faibles caractéristiques mécaniques (σ_e très faible) peuvent être un obstacle à son utilisation. Il devient alors nécessaire de lui ajouter certains éléments pour produire un durcissement structural. Le plomb, comme la plupart de ses alliages, possède une température de fusion approximativement égale au double de la température ambiante (en Kelvin). Cette propriété rend possible, dès 20°C, la diffusion des défauts cristallins, des éléments en solution solide ainsi que l'autodiffusion du plomb. Les différents processus de transformation (restauration, recristallisation, précipitation…) peuvent avoir lieu à cette température et conduisent à des évolutions rapides de ses propriétés mécaniques. On peut donc considérer que les alliages de plomb subissent un traitement thermique continu à température ambiante. Cette propriété peut être un avantage car elle autorise une mise en forme par déformation plastique illimitée sans recuit intermédiaire. Mais, elle est aussi un inconvénient, car il est difficile d'obtenir des structures et des propriétés mécaniques stables du fait de la compétition entre les mécanismes durcissants et adoucissants.
Dans cette étude, nous nous intéressons au durcissement des alliages de plomb-calcium. La plupart des travaux effectués sur ces matériaux sont destinés à l'industrie de la batterie au plomb et concernent l'étude du vieillissement et de la tenue à la corrosion en milieu sulfurique.

D'un point de vue électrochimique, le plomb pur serait le matériau idéal pour les grilles de batteries, mais ses faibles propriétés mécaniques imposent l'utilisation d'alliages. Dans les années 1950, les alliages eutectiques à 11% d'antimoine étaient courants, jusqu'à ce que le phénomène d'empoisonnement (diffusion de l'antimoine de la plaque positive à la plaque négative entraînant la baisse du surpotentiel de l'hydrogène causant un excès de gazage par décomposition de l'eau) des grilles par l'antimoine soit reconnu et amène à utiliser des alliages beaucoup moins chargés avec 6 à 9%, puis 2 à 3% d'antimoine. Les problèmes de corrosion et de dégagement gazeux des alliages à l'antimoine ont été supprimés en éliminant l'antimoine avec l'apparition des grilles en alliages de plomb-calcium (0,04 à 0,1%pdsCa) qui ont permis de réaliser des batteries scellées sans maintenance permettant la recombinaison de l'oxygène et de l'hydrogène. Notons que le calcium est associé à une faible proportion d'aluminium pour limiter son oxydation lors de l'opération de fonderie. L'augmentation des températures de service des batteries a amené à utiliser des alliages à plus hautes performances mécaniques et à meilleur comportement à la corrosion, obtenus avec une faible teneur en calcium et une forte proportion d'étain (0,6 à 2%pds). Les évolutions actuelles s'intéressent à l'augmentation et à la stabilisation des propriétés des alliages PbCaSn par l'ajout d'autres éléments tels que l'argent ou le baryum…

II.2. LES MODES DE DURCISSEMENT DU PLOMB

On dispose de plusieurs méthodes pour améliorer les propriétés mécaniques d'un métal [CAILLERIE-TI]. Ces méthodes consistent à créer des obstacles à l'intérieur du métal qui s'opposeront à la création de nouvelles dislocations et au déplacement des dislocations existantes. Différents processus peuvent conduire au durcissement d'un alliage, ces processus peuvent être :

- la formation d'une **solution solide** par substitution, dans le réseau cristallin du plomb (solvant) par des atomes de l'élément d'alliage (soluté),
- l'**écrouissage** par travail à froid,
- le **durcissement structural** par la **précipitation** d'une seconde phase finement dispersée à l'intérieur de la matrice.

II.2.1. L'effet durcissant d'un élément en solution solide

Les règles de Hume-Rothery précisent les conditions dans lesquelles la substitution des atomes de solvant par ceux du soluté peut avoir lieu. Il faudra, en particulier, que le diamètre des atomes du soluté ne diffère pas de plus de 14 à 15% de celui des atomes du solvant ; dans le cas contraire, le domaine de solubilité sera très faible. Le durcissement est possible avec tous les éléments pour lesquels le diagramme d'équilibre avec le plomb laisse prévoir une certaine solubilité à l'état solide.

Les rayons atomiques des éléments d'alliage les plus courants dans les alliages de plomb et leur solubilité à l'état solide dans le plomb (pourcentage massique) sont rassemblés dans le tableau suivant :

élément		Ag	As	Ba	Bi	Ca	Cd	Cu	Li	Ni	Sb	Sn	Pb
rayon atomique moyen (nm)		0,144	0,148	0,224	0,182	0,197	0,144	0,128	0,157	0,125	0,161	0,158	0,174
solubilité à l'état solide dans le plomb (%pds)	100°C	0,02	…….	……	19	……	0,4	….	……	0,02	0,44	4	
	25°C	…	<0,01	0,02	18	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	…..	1,9	

Tableau 1 : rayons atomiques [CAILLERIE-TI].

Dans le cas des alliages de plomb-calcium, le durcissement par solution solide permet d'atteindre une dureté de 7 HV [CAILLERIE-TI], juste après la trempe, pour des compositions à 700 ppm de calcium, contre 5 HV pour le plomb pur. Si les concentrations en éléments secondaires sont supérieures aux limites de solubilité dans le plomb, d'autres mécanismes de durcissement peuvent apparaître, comme les phénomènes de vieillissement (durcissement structural) observables dans les alliages de plomb-calcium.

II.2.2. Le durcissement par écrouissage

Le durcissement par écrouissage, que l'on observe pour la plupart des métaux, est un phénomène instable dans le cas du plomb pur. Ce dernier durcit après écrouissage et se restaure ou recristallise rapidement à la température ambiante, l'effet durcissant produit disparaissant [HILGER 1995]. Pour les alliages de plomb, la température ambiante est voisine de 0,5 T_f (T_f température de fusion du plomb en Kelvin), ainsi, sous l'effet de l'agitation

thermique, les dislocations deviennent mobiles et on assiste à un adoucissement par restauration. Grâce à des mesures de dureté, Nicolardot [NICOLARDOT 1919] a montré que le plomb écroui par compression se restaure et recristallise rapidement : à 17°C, il suffit de six minutes pour que le métal reprenne très sensiblement son état initial. Au dessus de 50°C, la recristallisation est pratiquement instantanée. Des études par microcalorimétrie et des mesures de dureté [MOLNAR 1930], [HEMMINGER 1978], [SCHMIDT 1991], ont montré que des températures inférieures à -60°C sont nécessaires pour bloquer la recristallisation du plomb. Plus le taux d'écrouissage sera important et plus la température de recristallisation sera basse. La température ambiante correspond déjà à un traitement thermique à haute température et la déformation à cette température est considérée comme une " déformation à chaud ".
Cependant, certains éléments d'alliage permettent de bloquer les mécanismes de restauration et de recristallisation. Parmi ces alliages, on trouve les PbCaSn (0,04 à 0,2%pdsCa et 0,3 à 1%pdsSn) qui ne sont pas sensibles à cette restauration à la température ambiante et conservent l'effet durcissant de l'écrouissage [BORCHERS 1979]. C'est une des raisons pour laquelle les alliages PbCaSn ont été développés pour la fabrication de grilles d'accumulateurs par laminage et déploiement.

II.2.3. Le durcissement structural

Pour les éléments dont la solubilité dans le plomb décroît avec la température, on peut effectuer un refroidissement rapide soit à partir de l'état liquide, soit à partir de l'état solide (à une température proche de la température de fusion). On obtient alors après trempe à température ambiante, une phase sursaturée dont la composition est hors équilibre. Elle va tendre à retrouver son état d'équilibre, et pour cela les atomes de soluté vont diffuser à travers le solvant de manière à former des précipités. Il en résultera une distorsion du réseau cristallin du solvant et, par voie de conséquence, une consolidation.
Comme tous les phénomènes qui mettent en jeu la diffusion, le durcissement structural est thermiquement activé. En première approximation, tous les alliages binaires de plomb dont la teneur en élément d'addition est supérieure à la solubilité à l'état solide prévu par le diagramme d'équilibre correspondant, sont susceptibles de produire un durcissement structural. Les éléments les plus utilisés pour le durcissement structural des alliages de plomb sont le calcium, l'antimoine, l'étain, l'argent et le cuivre. La figure 1 montre que le calcium est l'élément d'addition qui a le plus d'effet à faible concentration sur les propriétés mécaniques du plomb.

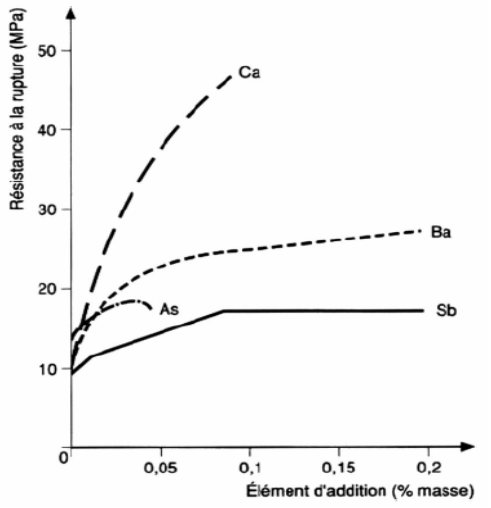


Figure 1 : résistance à la rupture par traction du plomb en fonction de la nature et de la quantité des éléments ajoutés [ILZRO 1962].

Enfin, dans les alliages industriels plusieurs éléments d'addition susceptibles de produire des durcissements par formation de solutions solides ou vieillissement peuvent être présents. Les effets dus séparément à chacun des éléments peuvent parfois se superposer. C'est par exemple le cas de l'addition d'arsenic dans les alliages de plomb-antimoine, qui accélère le vieillissement et augmente encore davantage le durcissement [WILLIAMS 1966]. Ce n'est cependant pas une règle générale et certains éléments qui, pris séparément, ont une action durcissante, peuvent perdre leur effet lorsqu'ils sont simultanément présents dans un même alliage.

II.3. LE DIAGRAMME DE PHASES DES ALLIAGES DE PLOMB-CALCIUM

La découverte du durcissement du plomb par le calcium remonte à 1930, suite aux travaux de Schumacher et Bouton [SCHUMACHER 1930]. Les études de ce système se sont ensuite multipliées avec l'utilisation des alliages de plomb-calcium comme plaque négative des batteries au plomb. La connaissance du diagramme binaire du plomb-calcium est indispensable pour comprendre et interpréter ces transformations métallurgiques.

Le plomb et le calcium ont des températures de fusion respectives de 327,5°C et 842°C. Ils peuvent former plusieurs composés intermétalliques : $PbCa_2$, Pb_3Ca_5, PbCa et Pb_3Ca (figure 2).
Le calcium forme avec le plomb une solution solide. Toutefois, il présente une faible solubilité dans celui-ci (approximativement 0,08% à 327°C et 0,001% en masse à la température ambiante). Le composé intermétallique formé (Pb_3Ca) et le plomb possèdent respectivement une structure de type $AuCu_3$ (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$) et Cu (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$). Ils cristallisent dans des réseaux cubiques à faces centrées.

L'alliage à 0,08% massique en calcium est principalement utilisé dans certaines applications industrielles nécessitant un durcissement structural et une bonne coulabilité. En effet, cette composition correspond à la composition péritectique de l'alliage binaire (figure 3).

De nombreuses études thermodynamiques ont été menées pour déterminer la nature exacte de l'équilibre invariant correspondant à la formation de Pb_3Ca. Sa nature est d'autant plus importante qu'elle va influer sur le type de ségrégation produite lors de la solidification de l'alliage. Deux hypothèses sont envisagées. Pour décrire l'équilibre invariant du côté riche en plomb Itkin et Alcock [ITKIN 1992] à partir notamment des travaux de Vigdorovich et Nashel'skii [VIGDOROVICH 1959] décrivent cet invariant comme un eutectique ; Schumacher et Bouton [SCHUMACHER 1930], [ADEVA 1982], ainsi que Notin et al. comme un équilibre péritectique [NOTIN 1989] (figure 3).
Ces études sont effectivement contradictoires. Ces doutes proviennent de l'écart de température entre le palier invariant et la température de fusion du plomb pur qui n'excède pas 1,5°C. De plus, de faibles variations des paramètres " vitesse de refroidissement " et " pureté des matériaux " peuvent également expliquer les difficultés rencontrées pour lever cette incertitude. D'après les travaux les plus récents [CARTIGNY 2004], l'équilibre du côté des fortes concentrations en plomb serait un péritectique (figure 3). Dans le cas d'un alliage industriel présentant des impuretés comme dans le cas des alliages de seconde fusion, il est alors difficile de savoir avec certitude si l'on est en présence d'un eutectique ou d'un péritectique.

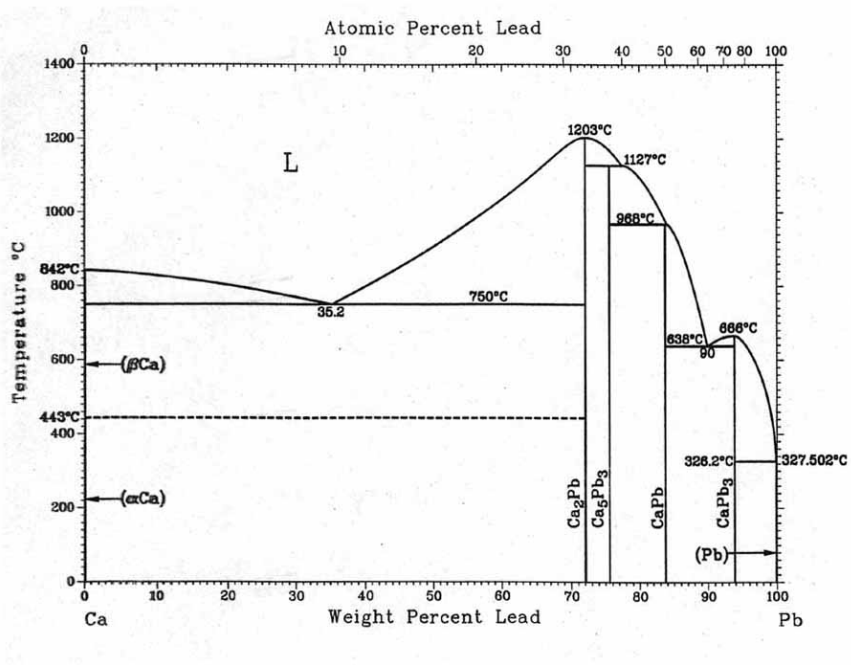


Figure 2 : diagramme de phases du système PbCa par Itkin et Alcock [ITKIN 1992] d'après les travaux de [DONSKI 1908], [BAAR 1911], [COWAN 1921], [SCHUMACHER 1930], [VIGDOROVICH 1959], [FREDOROV 1962], [LANGE 1963], [BRUZZONE 1976], [BOUIRDEN 1984].

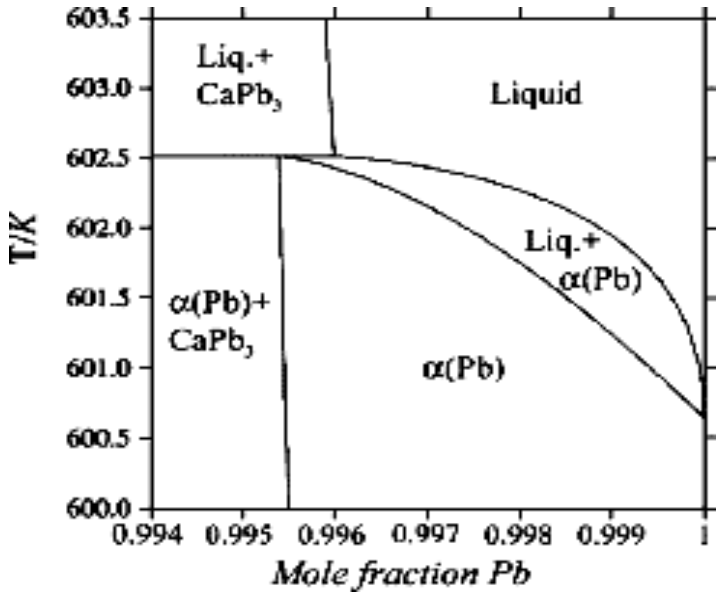


Figure 3 : détail du diagramme PbCa dans le domaine riche en plomb par Cartigny et al. (péritectique) [CARTIGNY 2004].

II.4. LES TRANSFORMATIONS DISCONTINUES

II.4.1. La précipitation discontinue

Le retour à l'équilibre d'une solution homogène sursaturée se fait par diffusion du soluté. La diffusion peut se faire d'une façon homogène dans la matrice avec formation d'une deuxième phase comme le montre le diagramme de phases. Ce mécanisme, thermiquement activé est considéré comme étant continu car la réaction s'initie et croît de manière homogène dans la matrice. A basse température (en dessous de 120°C pour le plomb), quand la diffusion en volume devient difficile, un autre processus de diffusion localisée aux joints de grains peut apparaître : c'est le mécanisme de transformation discontinue. Cette précipitation discontinue se propage suivant un front de transformation souvent initié au niveau d'un joint de grains, séparant ainsi la matrice transformée de la matrice initiale.

Les transformations par précipitation discontinue engendrent généralement la formation de structures lamellaires provoquant un adoucissement du matériau. Nous verrons au contraire, que les premières transformations discontinues des alliages de plomb-calcium augmentent les propriétés mécaniques de manière significative. Ceci est d'autant moins commun que les transformations discontinues ont généralement un effet faible sur les propriétés mécaniques devant les transformations par précipitation continue.

Les phénomènes de précipitation discontinue ont été décrits en détail par Williams et Butler [WILLIAMS 1981]. Dans la littérature, cette réaction est aussi appelée réaction cellulaire, ségrégation cellulaire, réaction de joint de grains et réaction autocatalytique. Nous retiendrons uniquement les termes de précipitation ou transformation discontinue conformément aux travaux de Butler car cette désignation est devenue la plus couramment utilisée pour décrire la discontinuité de la réaction entre les deux côtés du front de transformation.
La précipitation discontinue est caractérisée par l'association d'une précipitation aux joints de grains et d'un déplacement de ce joint de grains. La précipitation apporte l'énergie nécessaire au déplacement du joint et le joint correspond à une zone de forte diffusion pour le soluté. Généralement, la réaction dissocie la solution solide sursaturée en deux phases avec la formation de précipités dans une matrice de sursaturation réduite. La seconde phase est souvent de structure lamellaire, mais peuvent aussi se présenter sous la forme d'aiguilles ou de précipités sphériques. Cette réaction est de type 1 (figure 4) suivant la nomenclature de Thompson [THOMPSON 1971].

Type 1 : $\boxed{(\alpha' \rightarrow \alpha + \beta)}$ *Équation 1*

Il existe également deux autres types de transformations (figure 4) :

Type 2 : $\boxed{\alpha' + \gamma \rightarrow \alpha + \gamma}$ *Équation 2*

Type 3 : $\boxed{\alpha' + \gamma \rightarrow \alpha + \delta}$ *Équation 3*

La transformation de type 2 correspond à une transformation discontinue traversant une matrice sursaturée, partiellement transformée par une première précipitation continue. La transformation de type 3 est similaire à celle du type 2 à la différence que les précipités initiaux γ sont transformés en une phase δ thermodynamiquement plus stable.

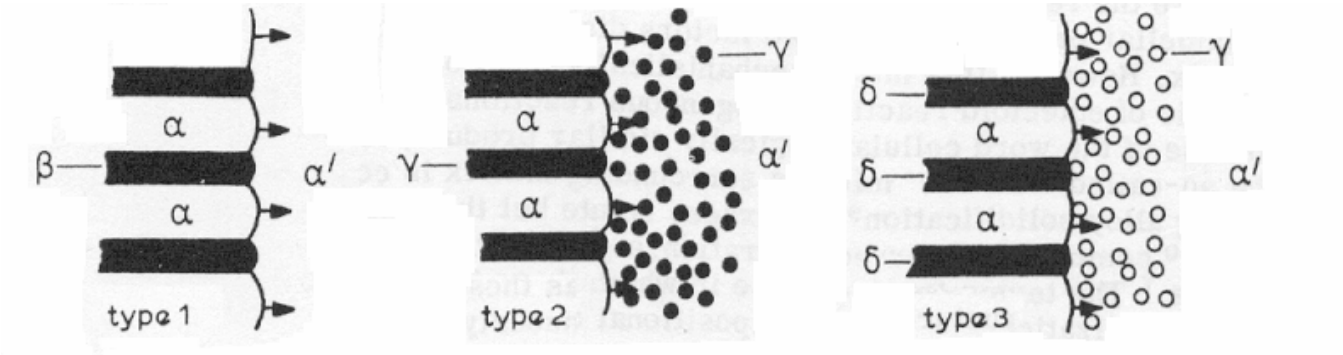


Figure 4 : classification des types de transformations discontinues [THOMPSON 1971].

II.4.2. La prédiction des transformations discontinues

De nombreuses hypothèses ont été avancées pour permettre de déterminer si la précipitation est continue ou discontinue.
Des premiers travaux [HAGEL 1959] ont proposé que la différence de taille de réseau entre la matrice et le précipité devait être supérieur à 1% pour avoir une précipitation discontinue. Mais des systèmes avec des écarts de seulement 0,02% tels que AlLi précipitent de manière discontinue en formant des précipités Al_3Li [WIILIAMS 1981]. Böhm [BOHM 1961] a suggéré que la différence de taille entre le soluté et la matrice devait être supérieur à 11% pour qu'apparaisse une précipitation discontinue. Mais les systèmes CuFe [NEWKIRK 1958] et CuCo [PEROVIC 1981] pour lesquels les différences de rayon atomique sont de 1,6% et 2,3% ne suivent pas cette règle.
Meyrick [MEYRICK 1976] a plus récemment proposé que la précipitation discontinue devrait se produire pour des alliages dans lesquels le soluté ségrège aux joints de grains. Le soluté va former un précipité dans le joint et va en augmenter localement l'énergie à cause du transfert du soluté du joint vers le précipité. La diminution de la concentration intergranulaire en soluté ségrégé (à cause de sa précipitation) peut fournir la force motrice nécessaire pour le déplacement du joint dans le grain dans le cas ou celui-ci n'a pas été appauvri en soluté. Ainsi la ségrégation du soluté peut être utilisée comme critère pour prédire la précipitation discontinue. Il n'explique toutefois pas les transformations discontinues pour les systèmes présentant un péritectique où la ségrégation n'est pas attendue aux joints des grains. Pourtant des transformations discontinues sont observées dans des systèmes péritectiques comme AlZr [NES 1977], CuFe [NEWKIRK 1958] ou bien PbCa. Notons qu'il est, dans ce cas, difficile de pouvoir quantifier l'importance de la ségrégation dans les joints et son effet sur l'énergie du joint.
Wirth et Gleiter [WIRTH 1981] ont proposé, plus récemment, pour le système CuAg que la précipitation discontinue ne pouvait avoir lieu que si la structure d'un joint statique se transformait en un joint de grande mobilité. En effet, expérimentalement, les joints à haute énergie peuvent provoquer la germination de la précipitation discontinue tandis que les joints à faible énergie ne le peuvent pas.
Le fait qu'aucun de ces critères ne soit entièrement satisfaisant pour prévoir si la précipitation discontinue aura lieu n'est pas surprenant quand on sait qu'il existe plusieurs types de précipitations discontinues et que de nombreux paramètres comme la composition chimique ou la température peuvent conduire à une modification des mécanismes.

II.4.3. Les mécanismes de germination

Les mécanismes d'amorçage des précipitations discontinues proposés se répartissent en deux groupes suivant que la précipitation induise le mouvement du joint de grains ou que la précipitation se fasse sur la frontière en mouvement. Le premier groupe comprend les mécanismes proposés par Tu et Turnbull [TU 1967a-b], Ness et Billdal [NESS 1977] et Meyrick [MEYRICK 1976]. Le second groupe comprend les mécanismes de Fournelle et Clark [FOURNELLE 1972] ainsi que ceux de Williams et Edington [WILLIAMS 1976].

La formation des précipités peut se traduire par le mécanisme de plissage qui a été introduit par Tu et Turnbull [TU 1967a-b] après leur étude sur les alliages PbSn. Ce mécanisme débute par la minimisation de l'énergie d'interface du joint de grains avec la formation d'un précipité (figure 5a). Ce précipité est incohérent sur une de ses interfaces avec le grain et cohérent ou semi-cohérent avec l'autre. Si le précipité grossit (figure 5b) en voulant maintenir sa basse énergie d'interface sur un côté, sa frontière va dévier de sa position d'origine pour une configuration plissée de plus haute énergie. L'état de haute énergie peut être réduit par le déplacement du joint le long de l'interface de haute énergie (figure 5b). Le joint contourne le précipité pour former une nouvelle interface de basse énergie (figure 5c). Le précipité se retrouve ainsi dans le grain. Le joint de grains est de nouveau orienté pour voir apparaître un nouveau précipité (figure 5d). Le processus se répète pour construite une série de particules parallèles qui font avancer le joint. Il est généralement accepté que dans ce mécanisme, ce n'est pas le plissement mais la migration du joint de grains qui est le critère de la germination de la précipitation discontinue.
Aaronson et Aaron [AARONSON 1972] ont analysé le mécanisme de plissement d'un point de vue théorique. A cause du nouveau joint de grains formé lors du plissement, une plus grande force motrice est nécessaire pour l'amorçage par rapport à un joint immobile. Leur analyse montre que pour le germe à simple facette, le mécanisme de plissement est favorisé par un petit intervalle de relation d'orientation entre la face facettée du précipité et le joint de grains.

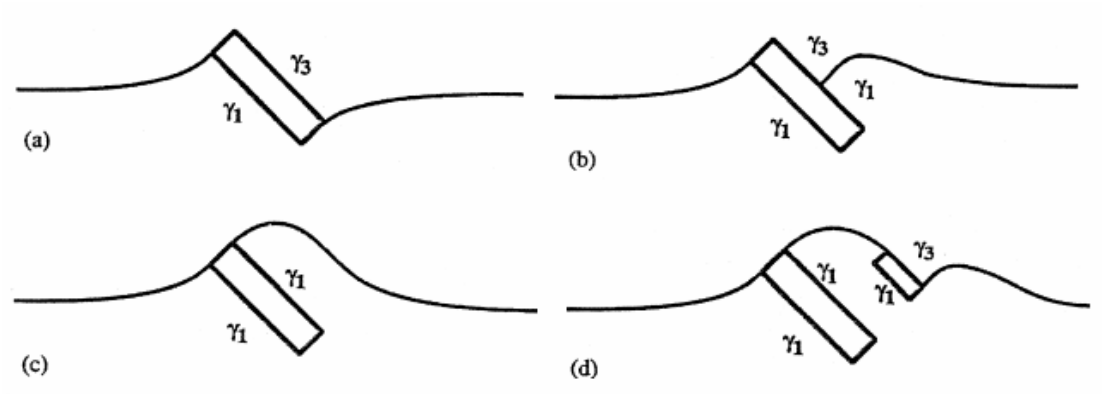


Figure 5 : schématisation du mécanisme d'amorçage d'une précipitation par plissage [TU 1997b].

Un second mécanisme a été proposé par Ness et Billdal [NESS 1977] en se basant sur leur étude des alliages AlZr. Ce mécanisme est similaire à celui décrit par Tu et Turnbull [TU 1967a-b], mais le mécanisme ne nécessite pas que le précipité ait une interface de basse énergie avec le grain. Au lieu de cela, de manière à minimiser la zone de haute énergie précipité/matrice à l'interface dans le joint de grains, le précipité va croître perpendiculairement à la frontière (figure 6). Lorsque le précipité croît, le joint de grains est repoussé en avant ce qui permet la germination de nouveaux précipités (figure 6a). La Figure 6 d illustre la ramification des précipités produite quand la courbure du joint induit une énergie d'interface trop grande entre la matrice et le précipité au joint de grains. La ramification permet aux précipités de toujours croître de manière perpendiculaire aux joints de grain (figure 6f). Dans ce cas de précipitation, c'est de nouveau le mouvement du joint de grains et non la formation du précipité qui détermine la germination.
Un troisième mécanisme est proposé par Meyrick [MEYRICK 1976] qui donne un critère basé sur la minimalisation de l'énergie du joint lorsqu'il voit augmenter sa concentration en soluté. Si le soluté présent dans le joint de grains précipite, la quantité de soluté va diminuer et l'énergie du joint va augmenter. Pour baisser son énergie, le joint de grains va ensuite avancer dans la matrice plus riche en soluté.

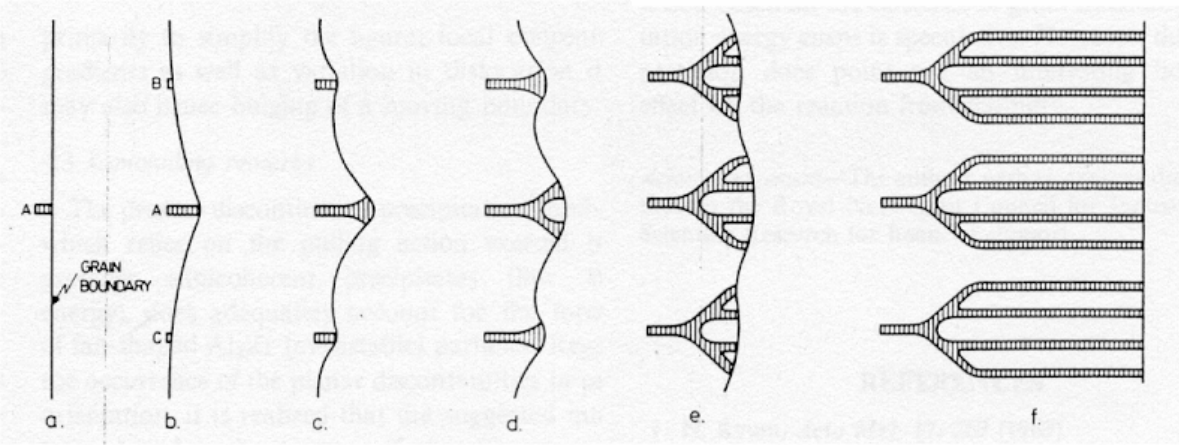


Figure 6 : schématisation du mécanisme de nucléation proposé par Ness et Billdal [NESS 1977].

La seconde classe de mécanismes de germination avec précipitation sur le joint en mouvement peut être décrit par le mécanisme initialement proposé par Fournelle et Clark [FOURNELLE 1972] dans les alliages CuIn.
Un joint avec une légère courbure va se déplacer vers son centre de courbure pour minimiser son énergie. Lors de ce mouvement, le joint accumule des atomes de soluté pouvant amener à la précipitation. Les précipités formés sont ancrés sur le joint mais le joint avance entre eux sous l'effet de l'énergie due au gradient de concentration de part et d'autre du joint (voir figure 7). Le soluté est transféré vers les précipités qui croissent alors avec le déplacement du joint. Le point critique de ce mécanisme est la courbure entre les précipités liée au gradient de concentration en soluté. Le joint ne se déplacera que si l'augmentation de l'énergie associée à celle de la longueur du joint est compensée par la diminution de l'énergie résultant de l'appauvrissement en soluté dans le volume balayé.

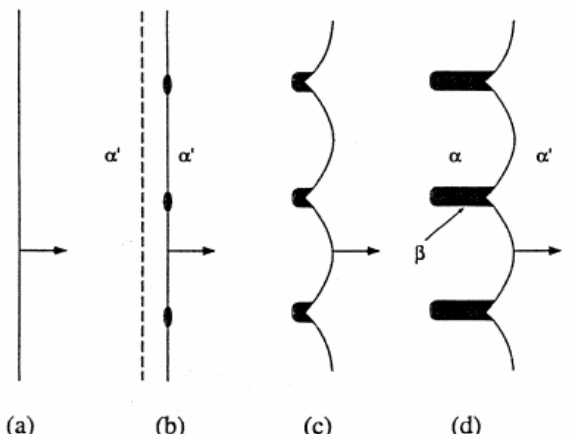


Figure 7 : schématisation du mécanisme de germination sur un joint de grains mobile proposé par Fournelle et Clark [FOURNELLE 1972].

Un second mécanisme de déplacement du joint de grains est proposé par Williams et Edington [WILLIAMS 1976] pour traduire la réaction de précipitation discontinue de type 2 dans les alliages AlLi. Le joint de grains se déplace et rencontre des précipités déjà formés (figure 8) Les précipités présents dans le grain dans lequel se déplace le joint, sont dissous dans le joint et une reprécipitation se produit de nouveau dans le joint de grains (figure 8a et b). En avançant, le joint rencontre de nouveaux précipités qui permettent d'alimenter la réaction (figure 8c). Si lors de son déplacement, le joint de grains ne rencontre pas de nouveaux précipités à dissoudre, le soluté doit diffuser dans le joint pour assurer la croissance des précipités en formation (figures 8d et e).

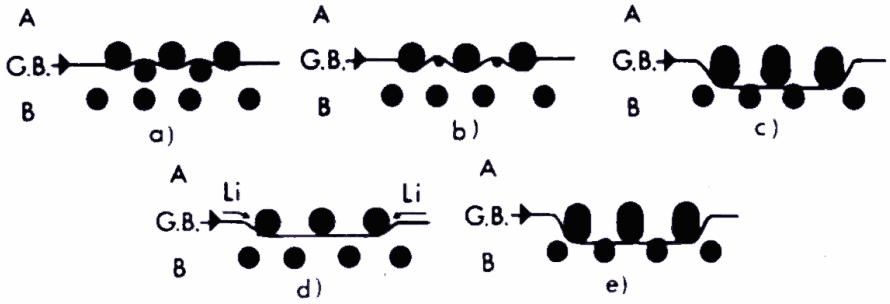


Figure 8: schématisation du mécanisme de précipitation discontinue par grossissement compétitif proposé par Williams et Edington [WILLIAMS 1976].

D'autres mécanismes de germination de précipités discontinus existent mais ne sont pas présentés ici. Notons aussi que plusieurs mécanismes peuvent être observés dans un même alliage selon la composition chimique et les conditions de vieillissement. Ces mécanismes ont été établis d'après des observations métallographiques en faisant un raisonnement a posteriori pour expliquer le phénomène de germination. Des études microscopiques in situ à l'échelle nanométrique sont souvent nécessaires pour pouvoir statuer sur un mécanisme de germination.

II.4.4. La morphologie et les mécanismes de croissance en précipitation discontinue

Les modèles de morphologie de précipitation par transformation discontinue supposent que la réaction est plane avec des espacements entre lamelles constants. Ce type de réaction plane est rare comme par exemple dans les alliages austénitiques FeMnVC [COCKS 1980], [AINSLEY 1979]. Les précipités formés derrière ce type de front sont fibreux et perpendiculaires aux joints mobiles. Les précipités sous forme de particules sont généralement formés derrière des fronts non plans.
La croissance de cellules de précipitation discontinue dépend directement des mécanismes de germination des précipités formés. Les modèles de croissance peuvent se répartir en deux groupes suivant que le mécanisme de germination ne se produit d'un ou des deux côtés du joint de grains.
Fournelle et Clark [FOURNELLE 1972] ont observé la croissance d'un seul côté du joint de grains et en déduisent que le joint doit d'abord migrer pour que la précipitation puisse avoir lieu. Ainsi, le déplacement du joint de grains se ferait vers le centre de courbure du joint, et la croissance, le long du joint de grains serait seulement dans une seule direction.
Williams et Edington [WILLIAMS 1976] ont suggéré que la croissance unidirectionnelle est liée à la température. A haute température (supérieure à la moitié de la température de fusion), les processus thermiquement activés comme la diffusion et la croissance des grains sont importants. Le joint se déplace dans une seule direction pour minimiser sa position hors équilibre. Ainsi l'amorçage de cellules de précipitation discontinue par le mécanisme de Fournelle et Clark résulte de la croissance dans une seule direction, selon le sens de courbure du joint dans sa position initiale. D'après les recherches de Williams et Butler [WILLIAMS 1981], cette relation est toujours vérifiée à haute température.
La croissance dans deux directions à partir d'un joint de grains nécessite que la réaction s'initie de chaque côté du joint. La croissance issue de ces cellules de précipitation résulte de ce qui a été appelé le mécanisme de formation en " S " décrit par Fournelle [FOURNELLE 1979] ou croissance en double front décrit par Frebel [FREBEL 1979] (figure 13). Si la courbure du joint change le long de celui ci, la croissance peut avoir lieu ensuite dans deux directions de part et d'autre du joint de grains. Cependant, sur un joint initialement droit, cette ondulation dans les deux directions est due au grossissement d'un précipité en contact avec le joint et doit avoir lieu avant que la morphologie du double front puisse se développer. Certaines études [WILLIAMS 1976], [FREBEL 1979], ont montré que ce mécanisme prédomine dans des domaines de températures inférieures à la moitié de la température de fusion de l'alliage. Une étude bibliographique sur le sujet [WIILIAMS 1981] montre que la croissance dans deux directions se manifeste dans 15 alliages sur 23 à basse température.
Dans de nombreux systèmes, la précipitation discontinue a une structure lamellaire. Les mécanismes de ramification des lamelles ont été répertoriés par Butler [BUTLER 1979] (figure 10). La multiplication peut se faire suivant trois mécanismes : par ramification [FOURNELLE 1979], [TU 1972], par germination sur le joint ou par germination derrière le joint de grains.

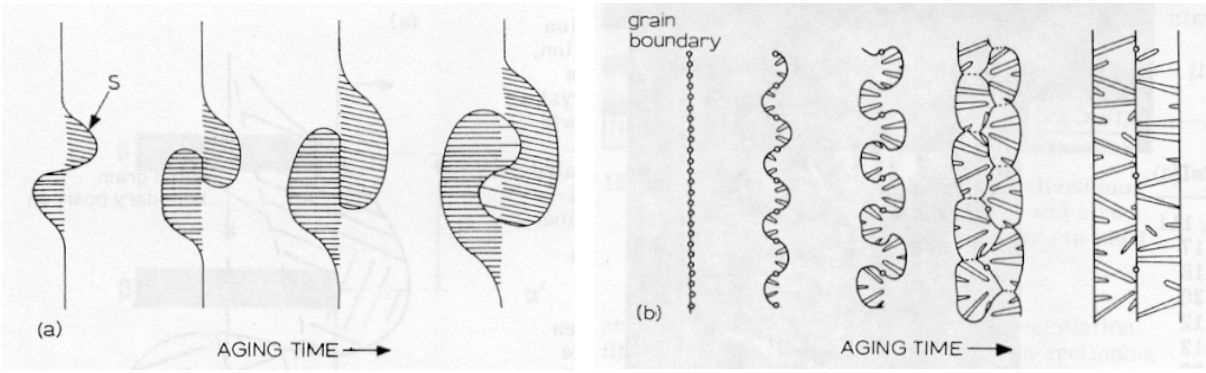


Figure 9 : (a) schématisation du mécanisme en S d'après Fournelle et Clark [FOURNELLE 1979]
(b) développement de double front par mécanisme en S selon M. Frebel [FREBEL 1979].

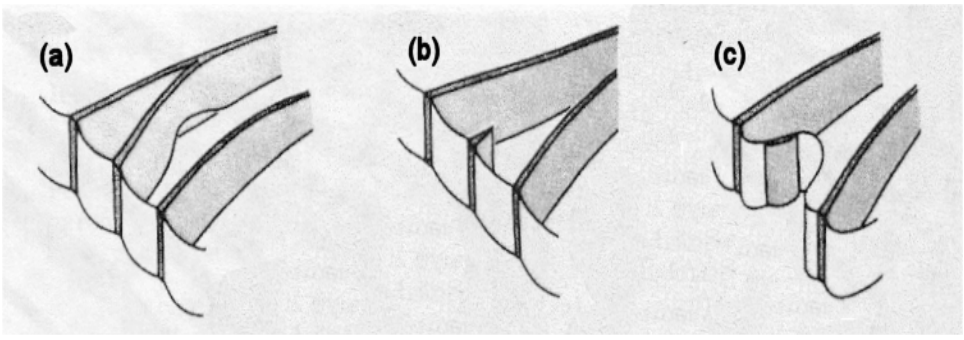


Figure 10 : mécanismes de multiplication des lamelles : (a) ramification, (b) nucléation sur le joint,
(c) germination en retard sur un joint [BUTLER 1979].

II.5. LES TRANSFORMATIONS DES ALLIAGES PbCa

II.5.1. Introduction

L'étude du vieillissement des alliages de plomb-calcium est rendue relativement difficile du fait de la complexité des mécanismes mis en jeu (successions de transformations discontinues et continues) ainsi que la rapidité des premières étapes de vieillissement à température ambiante. Les études réalisées antérieurement montrent que le vieillissement des alliages de plomb-calcium contenant de 250 à 1000 ppm masse en calcium s'effectue à température ambiante en plusieurs étapes consécutives. Si l'on ajoute une forte sensibilité à la température, à la composition chimique et aux modes d'élaboration, il devient rapidement délicat de comparer les résultats des différents auteurs. Les résultats issus de la bibliographie sont ainsi bien souvent contradictoires.

Les alliages de plomb-calcium subissent deux réactions de précipitation discontinues durcissantes et successives à température ambiante. Leurs effets sont visibles avec les deux premiers sauts de dureté observés sur la figure 11. Elles sont suivies d'une troisième transformation qui va amener à l'adoucissement de l'alliage (survieillissement). Nous allons nous intéresser aux transformations se déroulant dans les alliages de plomb-calcium en décrivant chacune d'elles.

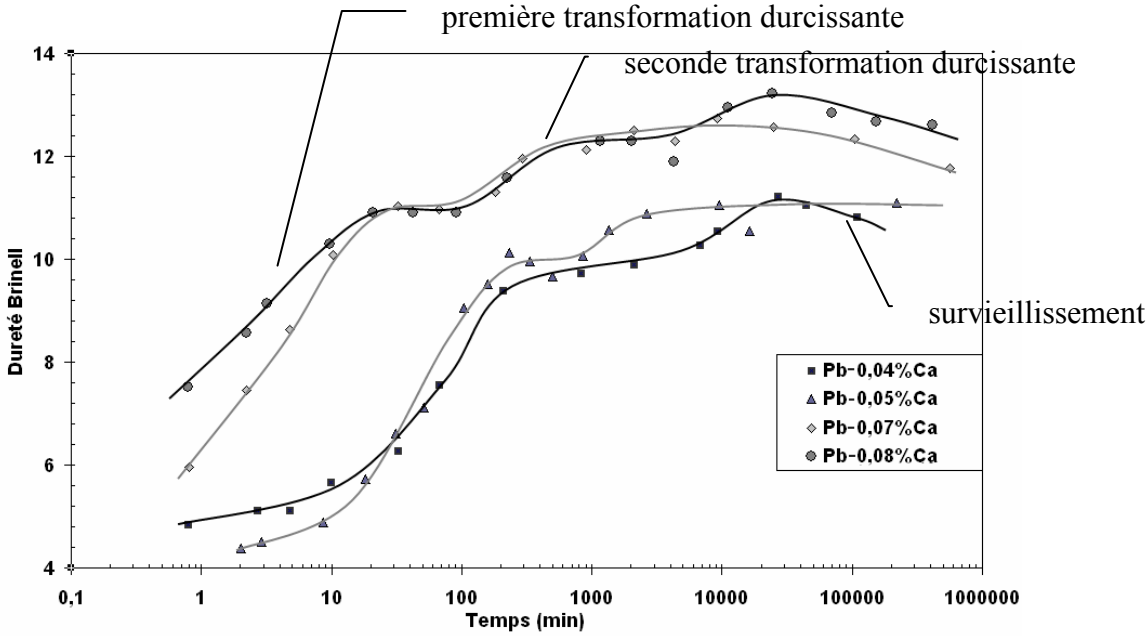


Figure 11 : évolution de la dureté d'alliages de plomb-calcium pour différentes concentrations en calcium [SCHARFENBERGER 1975].

II.5.2. La première transformation discontinue

Etudions plus précisément comment se manifeste la première transformation. Celle ci a lieu immédiatement après la trempe, accroissant ainsi la dureté de 5 à 10-11 HV. Selon les auteurs, pour une même composition (600 ppm de calcium), cette transformation dure moins d'une heure [MYERS 1974], [BOUIRDEN 1990] ou jusqu'à une dizaine d'heures [BORCHER 1975], [SCHARFENBERGER 1973], [CAILLERIE 1988].

Les observations métallographiques montrent que la transformation est de type discontinue. Le terme " discontinue " est utilisé pour caractériser le fait que la transformation s'effectue par mouvement d'un front qui sépare la zone transformée de la zone non transformée. Le front de transformation prend naissance au niveau des joints de grains lors des premières minutes et va balayer l'ensemble des grains (figure 13). Les observations montrent que les fronts de transformation sont rectilignes et ont une vitesse de déplacement qui diminue avec l'avancement de la réaction. Sur la figure 12, nous avons représenté les différentes valeurs des mesures des vitesses des fronts de réaction fournies dans la littérature. Ces données sont cohérentes et l'on remarque une augmentation des vitesses avec la teneur en calcium. Le développement des nouveaux joints de grains se fait certainement en relation avec des directions de croissance et de plans cristallographiques particuliers. A la fin de la réaction, tout le volume de l'échantillon est transformé. Notons qu'au cours de cette phase de transformation, la structure cellulaire de fonderie reste visible (figures 13a et 14).

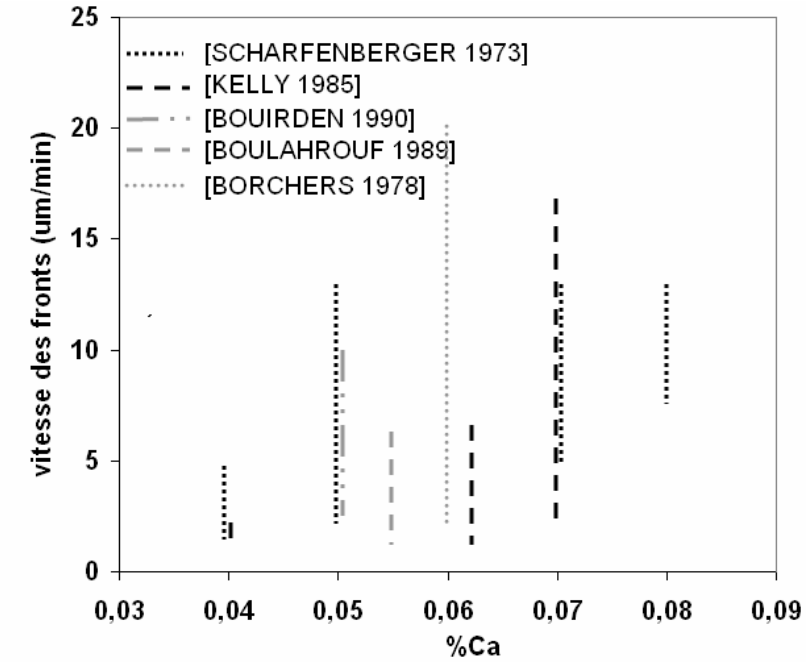


Figure 12 : vitesses des fronts de la première transformation à 20°C pour différents compositions en calcium.

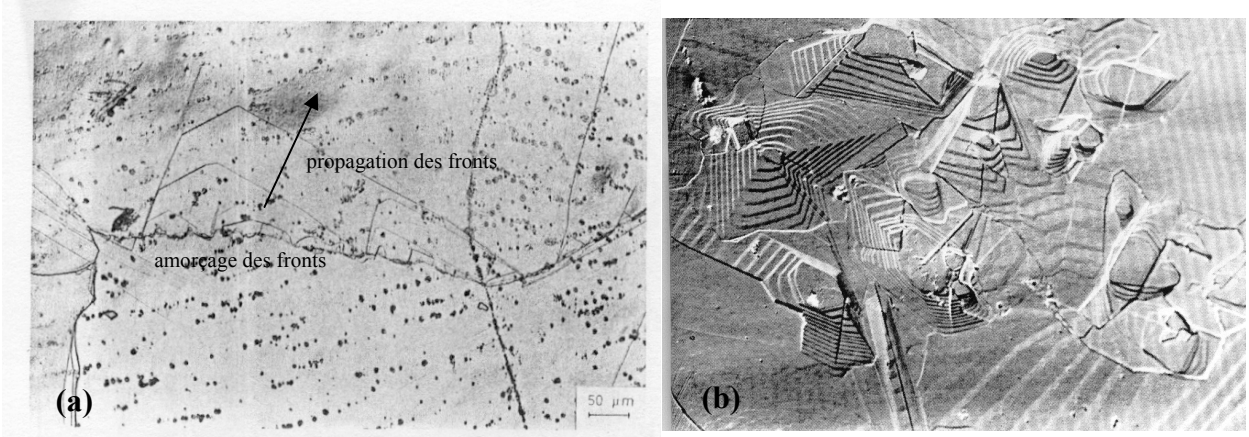


Figure 13 : transformation discontinue sur un alliage Pb-0,058%pdsCa réhomogénéisé et trempé, avec des attaques à 0, 2, 7, 15, 23 minutes (a) et des attaques toutes les minutes (b) [HILGER 1990-1993].

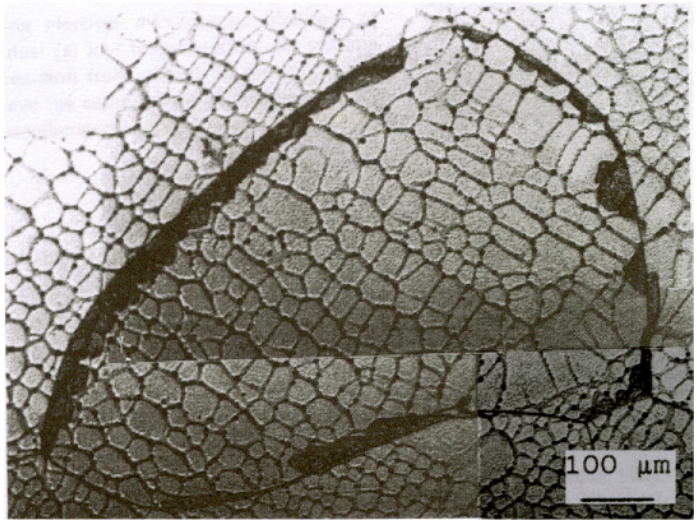


Figure 14 : métallographie d'un grain sur un alliage de plomb Pb-0,04%pdsCa trempé à l'eau et vieilli 155 minutes à 23°C [COLMENERO 1993].

Si on se réfère aux attaques métallographiques répétées effectuées par Boulahrouf et al [BOULAHROUF 1989], aux contrastes d'attaque entre les domaines transformées et ceux non transformés par la réaction discontinue [SMITH 1953], et aux observations en lumière polarisée [TSUBAKINO 1990], on montre que le nouveau grain après transformation n'a pas la même orientation cristallographique que l'ancien grain dans lequel la transformation a eu lieu. De manière schématisée, les grains numérotés 4 et 5 sur la figure 15, ont une nouvelle orientation par rapport au grain 2 dans lequel ils se développent. Le grain 4 est formé à partir de plusieurs germes qui ont tous pris naissance sur le même joint de grains. Au fur et à mesure qu'ils se développent et arrivent au contact l'un de l'autre, la frontière commune disparaît, ce qui prouve bien qu'ils ont une orientation identique. Inversement, quand deux germes 4 et 5, par exemple, ayant pris naissance sur deux joints différents arrivent en contact l'un de l'autre, leur frontière commune subsiste et devient un réel nouveau joint de grains. D'après Scharfenberger [SCHARFENBERGER 1973], c'est dans ces nouveaux joints de grains que prend naissance le front de la seconde transformation discontinue, dont la cinétique est plus lente. D'autres auteurs [BOUIRDEN 1990], par contre, ont pu observer que la seconde transformation débute sur les anciens joints préalablement transformés. D'après Kelly [KELLY 1985], cette précipitation discontinue provoque une réduction de la taille des grains sans que de nouvelles orientations de grains soient développées.

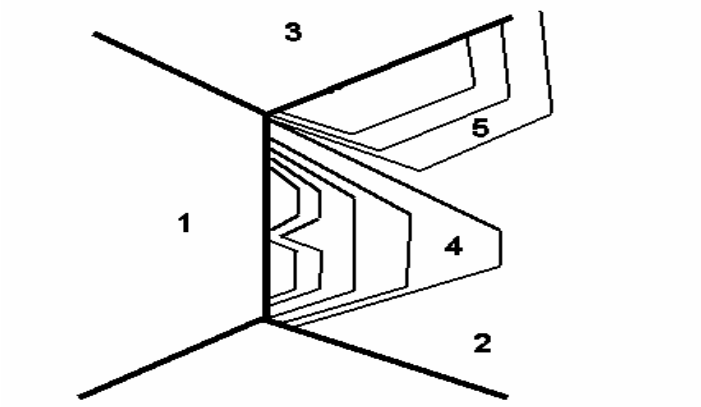


Figure 15 : schématisation de l'évolution des fronts de la première transformation discontinue d'après Boulahrouf [BOULAHROUF 1989].

Des mesures de microdureté [TSUBAKINO 1990-1993] (figure 16) effectuées lors des premières minutes de vieillissement, ont permis de montrer que les zones transformées, en aval du front de transformation, sont plus dures que le reste du grain non transformé. Ces mesures montrent bien que la structure subit une transformation discontinue durcissante.

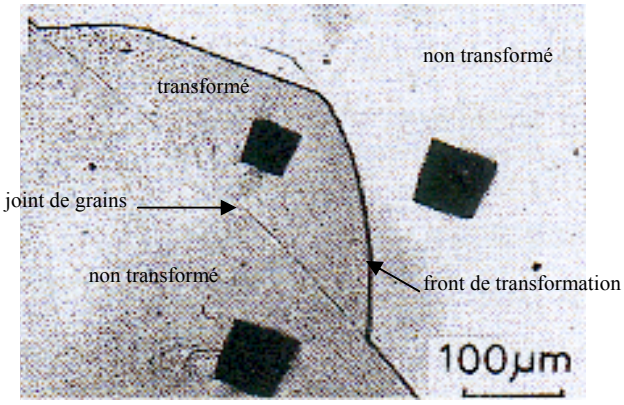


Figure 16 : Pb-0,025%pdsCa, vieilli 70 minutes à 20°C [TSUBAKINO 1993].

Les produits de la réaction discontinue n'ont pas pu être observés par métallographie optique. Trop petits, ils ne peuvent être mis en évidence que par des observations au microscope électronique à transmission (MET).
Ces observations au MET sur des alliages frais de trempe [CAILLERIE 1986] montrent que le durcissement du premier stade de transformation serait lié à une très fine organisation qui apparaîtrait dans les grains sous la forme de petits domaines désorientés (100 Å). La figure 17 révèle une fine structure caractérisée par la présence d'une série d'étroites lignes rectilignes (simple flèches) distantes de seulement 3,53 Å. Elles correspondent aux plans cristallographiques [110], organisés en domaines extrêmement fins. Aucun précipité n'est mis en évidence [BORCHER 1975].

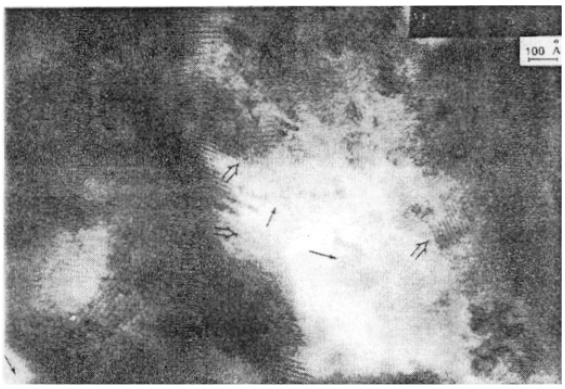


Figure 17 : cliché MET de l'organisation dans le grain lors de la première phase de durcissement. Les flèches simples montrent les franges espacées de 3,53Å du Pb_3Ca suivant le plan (110). Les flèches doubles montrent les franges espacées de 6,25 Å de la structure modulée touts les 6 plans (102). Echantillon vieilli quelques heures à température ambiante [CAILLERIE 1986].

Tsubakino [TSUBAKINO1993] a également mis en évidence par METHR, sur des échantillons frais de trempe, l'apparition de petits domaines, orientés suivant la direction [100], ayant un paramètre de maille deux fois supérieur à celui de la matrice de plomb (figure 18). L'auteur attribue ces structures à des précipités métastables ayant un degré d'organisation inférieur à celui des précipités Pb_3Ca et formés lors de la première phase de précipitation discontinue.

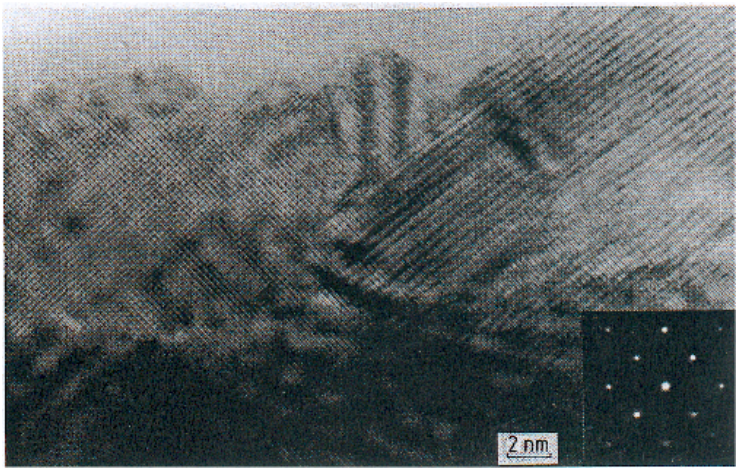


Figure 18 : METHR du vieillissement après 24 heures à 20°C d'un Pb-0,04%pdsCa [TSUBAKINO 1993].

II.5.3. La seconde transformation discontinue

Une seconde transformation par précipitation apparaît après la transformation discontinue et complète. Son temps d'incubation après la trempe est relativement court puisqu'elle débute après 3,5 minutes pour 700 ppm de calcium, 4 h pour un 620 ppm de calcium et 24 h pour un 400 ppm [KELLY 1985]. Les cinétiques de cette seconde transformation sont très variables suivant les auteurs : de 24 heures [BOUIRDEN 1990] à 1000 heures [BORCHER 1975] [SCHARFENBERGER 1973] de vieillissement. Cette seconde transformation amène la dureté de 11 à 13 HV et est cent fois plus lente que la première. Elle reste souvent incomplète même après plus d'un an de vieillissement. Toute la microstructure est balayée au bout de 40 jours pour une composition à 620 ppm masse de calcium alors qu'au bout de 100 jours, l'alliage à 400 ppm masse de calcium ne sera transformé qu'à 20%. Les quelques mesures de vitesse de déplacement des fronts disponibles dans la littérature sont représentées en figure 19. On peut remarquer que les vitesses des fronts de la réaction décroissent pour finir quasiment nulles (transformation incomplète).

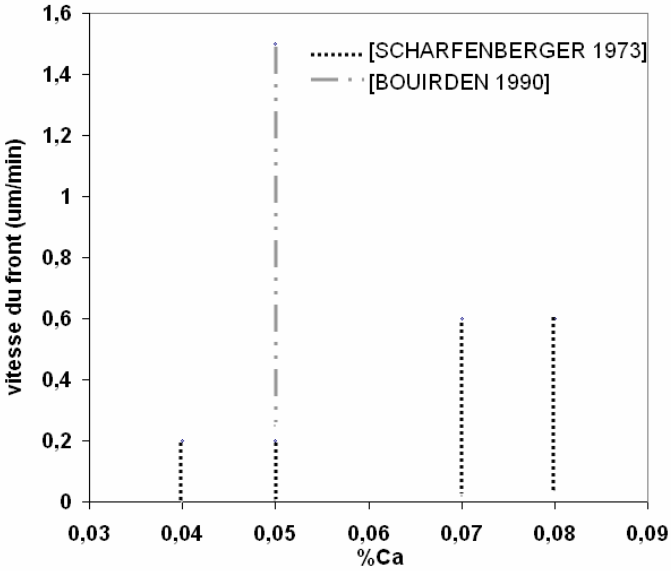


Figure 19 : plages de vitesses des fronts de la seconde transformation à température ambiante pour les alliages de plomb-calcium.

La seconde transformation s'initie dans les zones déjà transformées par la première transformation. Le fait que la première transformation soit discontinue permet à la seconde de débuter avant que la première ne soit entièrement terminée (figure 20). Les auteurs ne s'entendent pourtant pas sur les sites sur lesquels s'initie la seconde transformation. Certains auteurs montrent qu'elle s'initie uniquement sur les joints de grain de la structure de fonderie, c'est-à-dire sur les joints des grains déjà transformés (mêmes sites de germination que la première transformation) [BOUIRDEN 1990] ou bien également sur les nouveaux joints résultant de la rencontre des fronts de la première transformation [KELLY 1985]. La transformation se caractérise par des déplacements de fronts irréguliers et la formation des zones aux directions de croissance alternées de part et d'autre du joint de grains initial, ce qui lui a valu le nom de " puzzling ". C'est le mouvement des fronts de transformation qui est à l'origine de la structure de vieillissement qui finit par ressembler à un puzzle (figure 21).
A cause de la ségrégation du calcium lors de la solidification, certaines zones sont plus concentrées en solutés que d'autres. La croissance varie donc suivant les zones. Ces différences de mouvement des joints de grains vont produire des îlots ou des péninsules sans précipité entourées de grains avec des précipités (figures 21 et 22).
Les zones transformées par la seconde transformation discontinue et celles affectés uniquement par la première transformation sont côte à côte et ne sont pas directement différentiables en métallographie optique. Pour les identifier, on peut, comme Scharfenberger [SCHARFENBERGER 1973], se baser sur leurs différences de dureté (figure 23). En effet, tout comme les produits issus de la première transformation discontinue sont plus durs que la matrice sursaturée initiale, les produits de la seconde sont plus durs que ceux de la première. Ces différences de dureté sont visibles sur la figure 22 où on constate une différence de taille des empreintes de microdureté.

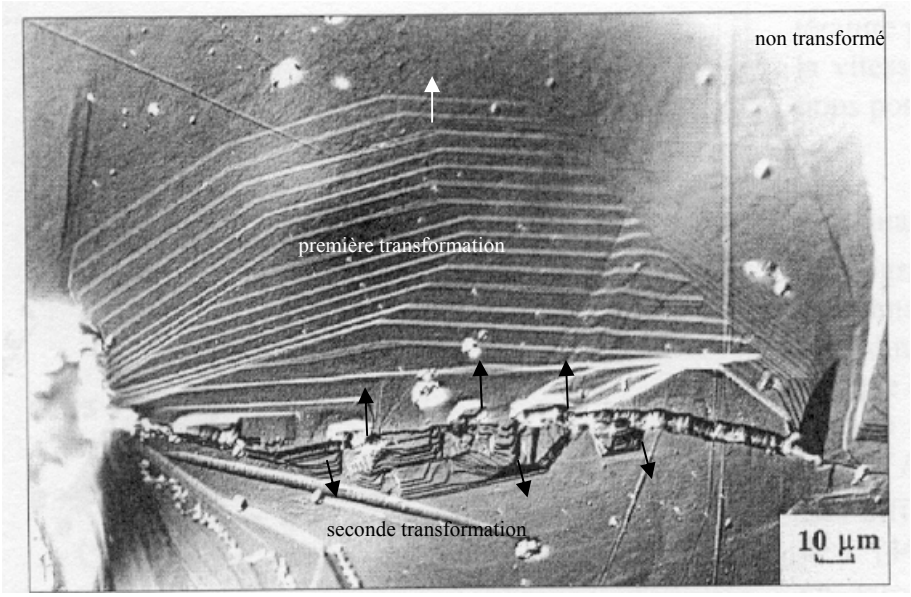


Figure 20 : alliage Pb-0,058%pdsCa homogénéisé et trempé, évolution de la structure avec des attaques métallographiques toutes les minutes à 20°C [HILGER 1993].

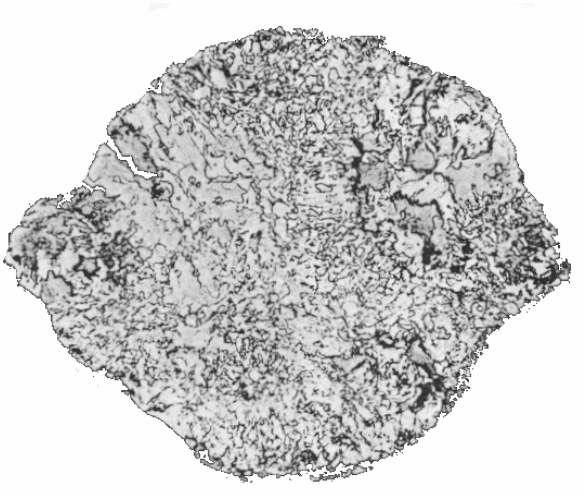


Figure 21 : métallographie de la structure de vieillissement d'un fil Pb-0,08 %pdsCa de diamètre 1,5 mm [DIMARTINI 1985].

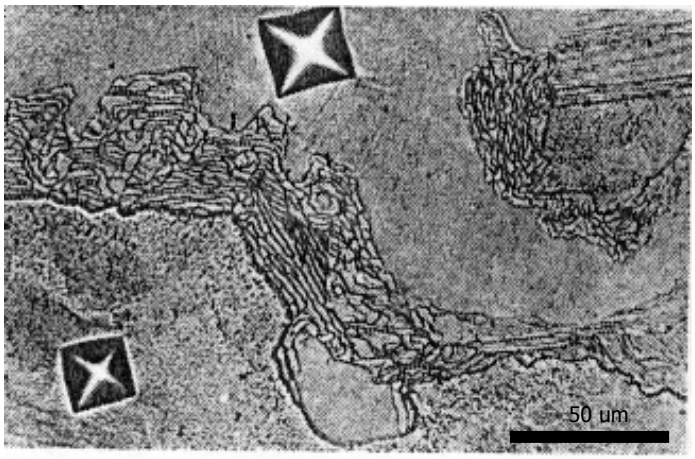


Figure 22 : seconde et lente transformation de précipitation discontinue d'un alliage Pb-0,05%pdsCa vieilli 220 heures à la température ambiante [SCHARFENBERGER 1973].

Scharfenberger et al. [SCHARFENBERGER 1973] ont aussi remarqué que, dans le temps, la dureté des zones traversées par la première transformation discontinue augmente, alors que la dureté des zones traversées par la seconde et lente transformation discontinue diminue un peu (figure 23). Les deux domaines finissent par avoir pratiquement la même microdureté après 2000 heures de vieillissement, de telle sorte que l'indice de microdureté ne peut plus servir de critère de différenciation. La détermination des zones transformées ne peut se faire que par des attaques métallographiques à des temps suffisamment espacés pour visualiser les directions de propagation des fronts. L'auteur explique la baisse de dureté des zones affectées par le puzzling par une augmentation de la distance entre précipités ou par le fait que la proportion de calcium en solution solide est plus faible lorsque débute la seconde transformation.

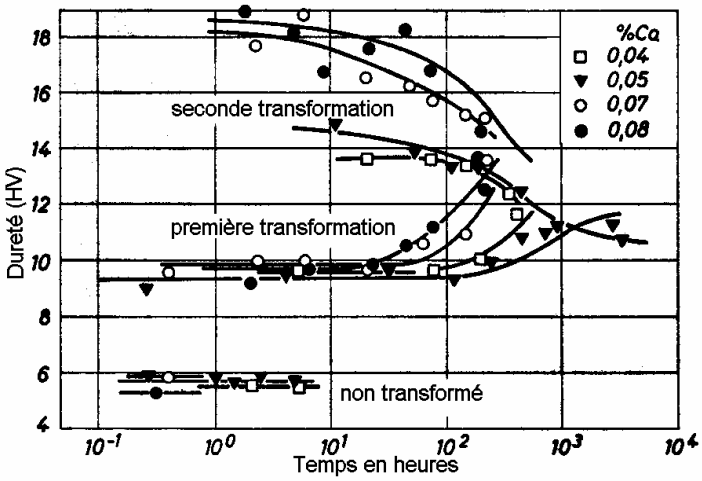


Figure 23 : microduretés des zones ayant subis la première et la seconde transformation de précipitation discontinue [SCHARFENBERGER 1973].

Les mesures de Tsubakino montrent que la chute de résistivité électrique observée à la fin de la première réaction discontinue représente 25 à 30% de la chute totale de résistivité sur toute la durée de vieillissement de l'alliage. Si on considère que la résistivité est liée à la quantité de calcium en solution solide, on en déduit qu'à la fin de la première réaction, la majeure partie (70 à 75%) du calcium demeure en solution solide.
Des doutes subsistent sur la nature même de la transformation et sur les structures formées. La métallographie optique n'est pas suffisamment fine pour détecter facilement d'éventuels précipités. Kelly [KELLY 1985] a pourtant observé des précipités sous forme de bâtonnets espacés de 0,6 µm et perpendiculaires au front de transformation dans les alliages à faible teneur en calcium où les transformations sont lentes. Dans ce cas, les précipités ne sont pas observables directement mais sont mis en évidence par des artefacts d'attaque métallographique.
Scharfenberger [SCHARFENBERGER 1973] a également observé sur les alliages de plomb-calcium, après un stockage de 200 heures à température ambiante, l'apparition de petites formes rondes ou de bâtonnets, d'une taille d'environ 1000 Å, à l'intérieur des cellules formées par la seconde transformation discontinue (voir figure 24). Ces particules se trouvent préférentiellement dans les zones se situant derrière les fronts mobiles de transformation visibles en métallographie optique. La coalescence de ces particules est proportionnelle aux temps de stockage.

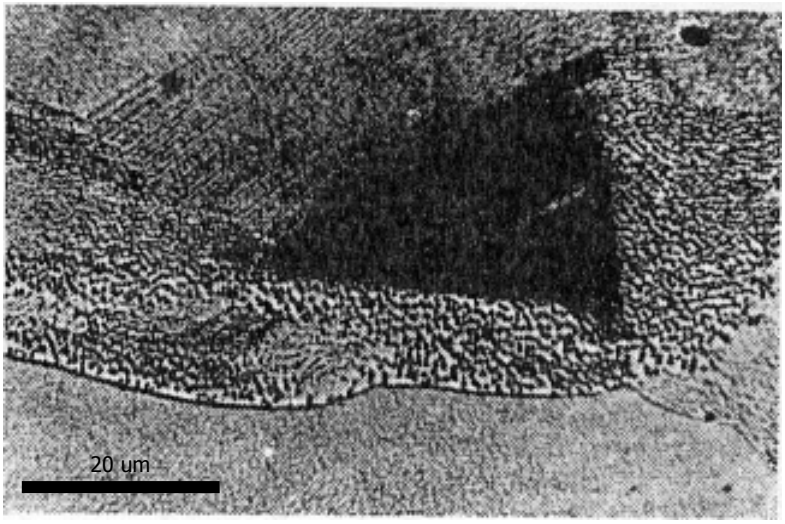


Figure 24 : particules précipités dans un alliage Pb-0,05%pdsCa après 720 heures à température ambiante [SCHARFENBERGER 1973].

Des études par MET ont permis d'avancer quelques pistes plus précises. Les résultats ne sont pas unanimes, probablement en raison de la difficulté à observer uniquement les produits de la seconde transformation indépendamment des autres. D'après Bouirden [BOUIRDEN 1990], il s'agirait en fait de zones à fluctuations de concentration en calcium, préfigurant la formation future de Pb_3Ca. D'après les observations au MET de Tsubakino [TSUBAKINO 1993], il s'agit de précipités sous formes de lamelles (figure 25). Ces lamelles ont une épaisseur de 10 nm et gardent leur cohérence avec la matrice. Pour lui, la seconde transformation est de type continue alors que pour Borchers [BORCHERS 1975], elle se formerait derrière un front de transformation et donc de manière discontinue.

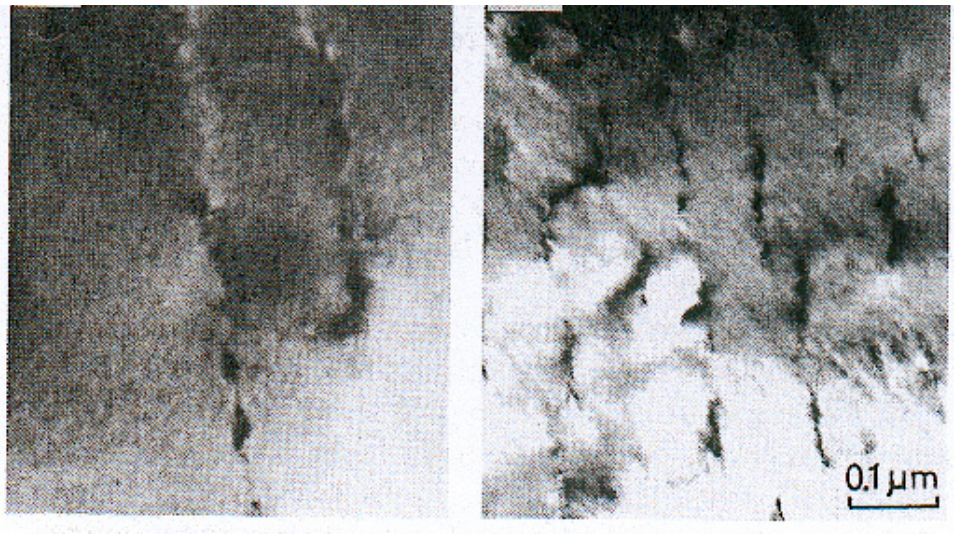


Figure 25 : clichés met des précipités lamellaires Pb_3Ca dans un alliage Pb-0,04%pdsCa vieilli 7 jours à 20°C [TSUBAKINO 1993].

Des précipités sphériques ont également été observés par Tsubakino [TSUBAKINO 1993] (figure 26) et présentent des plans atomiques alignés suivant la direction [100] et espacés de 0,5 nm. Ce paramètre correspond au double du paramètre de maille de la matrice cfc de plomb. Ces résultats permettent de montrer la présence de précipités Pb_3Ca de structure de type $L1_2$. Des précipités fins de même type ont été observés par Borchers [BORCHERS 1978] et mis en évidence au MET dans des échantillons de Pb-0,06%pdsCa vieillis 120 heures à 20°C et 2000 heures à 100°C.

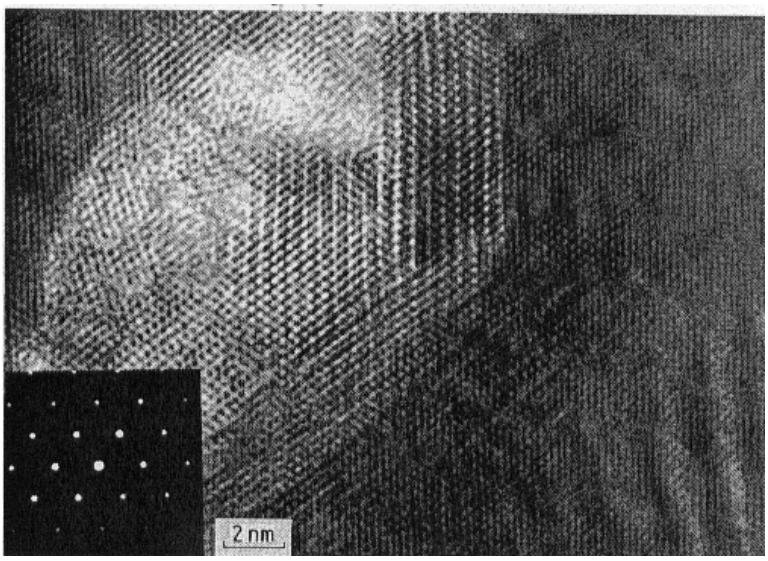


Figure 26 : clichés MET des précipités Pb_3Ca dans un Pb-0,04%pdsCa vieilli 7 jours à 20°C [TSUBAKINO 1993].

A plus haute température de vieillissement, de l'ordre de 100°C [TSUBAKINO 1990], le second front de précipitation discontinue devient encore irrégulier et laisse derrière lui des îlots non transformés (figure 27). Après que les cellules soient affectées, Tsubakino observe des précipités en pointillés qui apparaissent aux frontières des cellules et à l'intérieur des cellules.

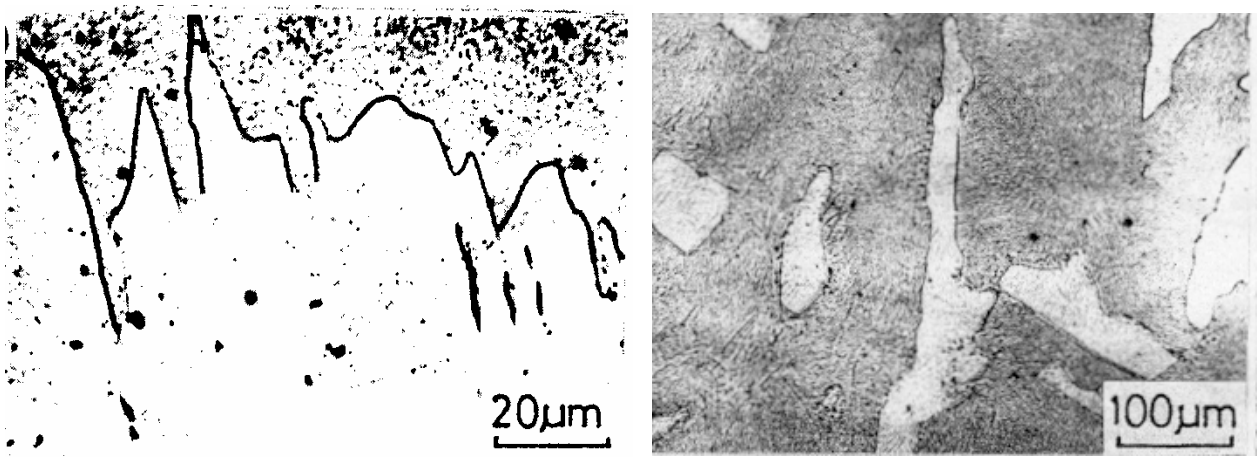


Figure 27 : alliage Pb-0,04%pdsCa trempé à l'eau (0°C), vieilli 6 min à 100°C, et vieilli 25 h à 125°C [TSUBAKINO 1990].

Les observations et les interprétations des mécanismes et des cinétiques de la seconde transformation sont très variables suivant les auteurs. Ces différences proviennent

principalement de la complexité des mécanismes qui se succèdent dans l'alliage. Il est donc difficile de définir clairement cette transformation à partir des données disponibles dans la littérature. Notons que certains auteurs comme Boulahrouf [BOULAHROUF 1989] ont montré que le vieillissement des alliages de plomb-calcium se fait en une seule étape de précipitation discontinue. Il n'observe donc pas la seconde transformation par puzzling (figure 33).

II.5.4. La troisième transformation discontinue et le survieillissement

L'évolution des alliages de plomb-calcium fait intervenir une dernière transformation qui elle aussi est considérée comme étant de type discontinu. Il s'agit d'une précipitation lamellaire de Pb_3Ca localisée au voisinage des joints de grain (figure 28). On assiste alors à une diminution progressive de la dureté par croissance de ces lamelles (survieillissement). Le temps d'incubation du survieillissement est une information essentielle pour déterminer les conditions d'utilisation des alliages de plomb-calcium. Suivant les travaux, ce temps d'apparition varie considérablement, même pour des études faites à un an d'intervalle dans le même établissement. Par exemple pour un alliage contenant 800 ppm masse de calcium vieilli à température ambiante, le survieillissement intervient, suivant les auteurs, au bout d'un mois [BOUIRDEN 1990], [SCHARFENBERGER 1973], [BORCHERS 1975] ou plusieurs années [BOULAHROUF 1989], [KELLY 1985]. Dans tous les cas, le survieillissement présente une cinétique très faible. D'après Hilger [HILGER 1989], seulement 10% de la structure présenterait ce type de précipitation après 2 ans de vieillissement. A partir de la chute de dureté sur des alliages de plomb-calcium, Caillerie [CAILLERIE 1986] a estimé l'énergie d'activation du survieillissement à 120 kJ/mole. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle de l'autodiffusion du plomb. On peut alors calculer que pour perdre 4 HV par survieillissement, il faut 5 années à 70°C et 4000 années à 25°C.
Les différences importantes de temps d'incubation et de niveaux de dureté entre les auteurs, pour des compositions chimiques semblables, restent encore inexpliquées. La transformation de survieillissement a fait l'objet de beaucoup moins d'investigations que les transformations durcissantes, car elle apparaît après des temps importants de stockage et aussi parce qu'on ne s'y intéresse pas du fait que l'on cherche surtout à éviter son apparition.

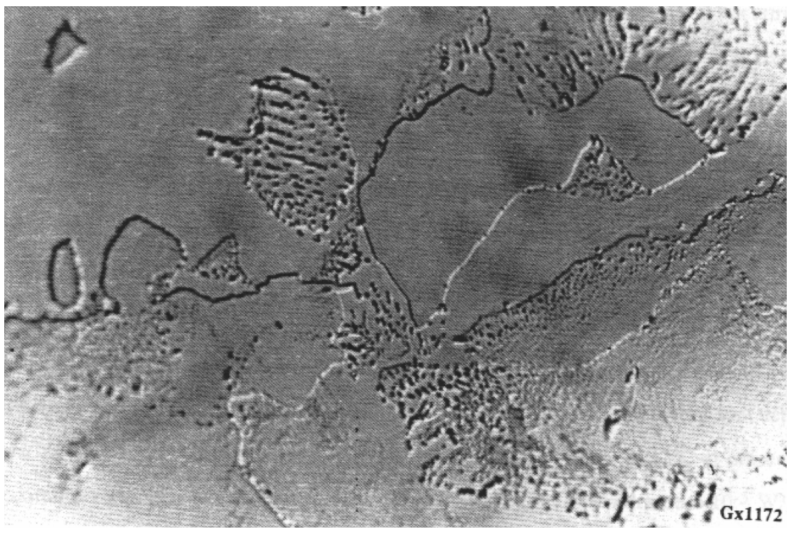


Figure 28 : alliage Pb-0,093%pdsCa brut de coulée et vieilli 52 jours à 70°C [BOUIRDEN 1990].

II.5.5. Les diagrammes TTT

Nous avons vu que les cinétiques des transformations varient en fonction de la température de vieillissement du fait que la diffusion est thermiquement activée. Des diagrammes de Transformation-Temps-Température (TTT) ont été établis de manière à délimiter les domaines de chaque transformation. Ces diagrammes serviront soit à déterminer l'état de vieillissement d'un alliage connaissant son histoire thermique, soit à déterminer le chemin thermique à lui faire subir pour atteindre un état (mécanique ou métallurgique) souhaité. Quelques diagrammes TTT issus de travaux sur différentes compositions d'alliages de plomb-calcium sont présentés figure 29 et 30. Ces diagrammes TTT ont été tracés à partir de l'identification des temps de début et de fin des transformations par la déconvolution des courbes de dureté ou de résistivité d'alliages de plomb traités en conditions de vieillissement isothermes.
La figure 29 présente les diagrammes TTT obtenus par Tsubakino [TSUBAKINO 1990-1996] pour quatre teneurs en calcium. Pour de faibles concentrations en calcium (0,025 et 0,04%pdsCa) et des températures supérieures à 160°C, on constate que l'évolution se fait par une transformation unique. Pour les plus forts taux de calcium, la première transformation est déjà initiée au cours de la mise en sursaturation par trempe. Le temps d'incubation est alors nul. Les courbes présentent des formes typiques en "C" produites par la compétition entre l'augmentation de la sursaturation à basse température et le fait que la diffusion soit thermiquement activée.

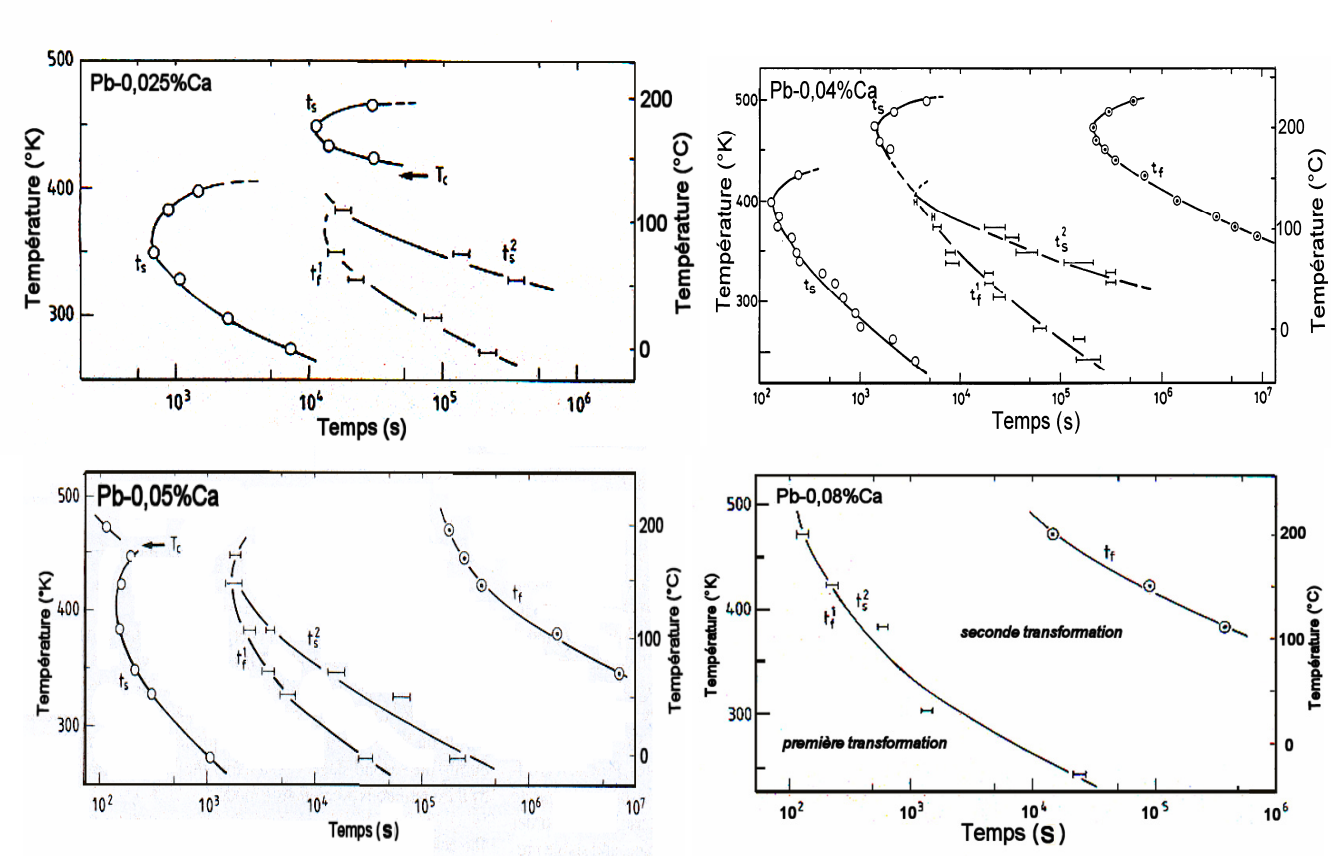


Figure 29 : diagrammes TTT pour les alliages Pb-X%pdsCa (X = [0,025; 0,04; 0,05; 0,08]) alliage pur synthétisé réhomogénéisé et trempé à l'eau 0°C [TSUBAKINO 1990-1996]. t_s correspond au temps de début de la transformation et t_f au temps de fin.

Hilger [HILGER 1996] a produit à partir des résultats de Bouirden [BOUIRDEN 1990] des courbes TTT pour des alliages PbCaSn. Il a également étudié deux nuances d'alliages binaires à 0,058 et 0,09%pdsCa. Les échantillons ont été refroidis par trempe à l'eau à 20°C, correspondant à une vitesse de refroidissement de 40°C/s. Quatre phases on été identifiées (figure 30). Les domaines 1 et 2 correspondent aux deux transformations discontinues observées en métallographie optique. Ces deux transformations seraient suivies d'une troisième. Sans jamais l'avoir observée, l'auteur émet hypothèse d'une précipitation continue durcissante par similitude aux transformations des alliages PbCaSn. Cette précipitation devient ensuite adoucissante (4) par reprécipitation lamellaire proche des joints de grains. D'après les diagrammes, on constate que le survieillissement est atteint au bout de seulement un mois à température ambiante alors que le diagramme de Tsubakino de la figure 29 montre qu'à ce stade on est seulement au début de la seconde phase de durcissement.

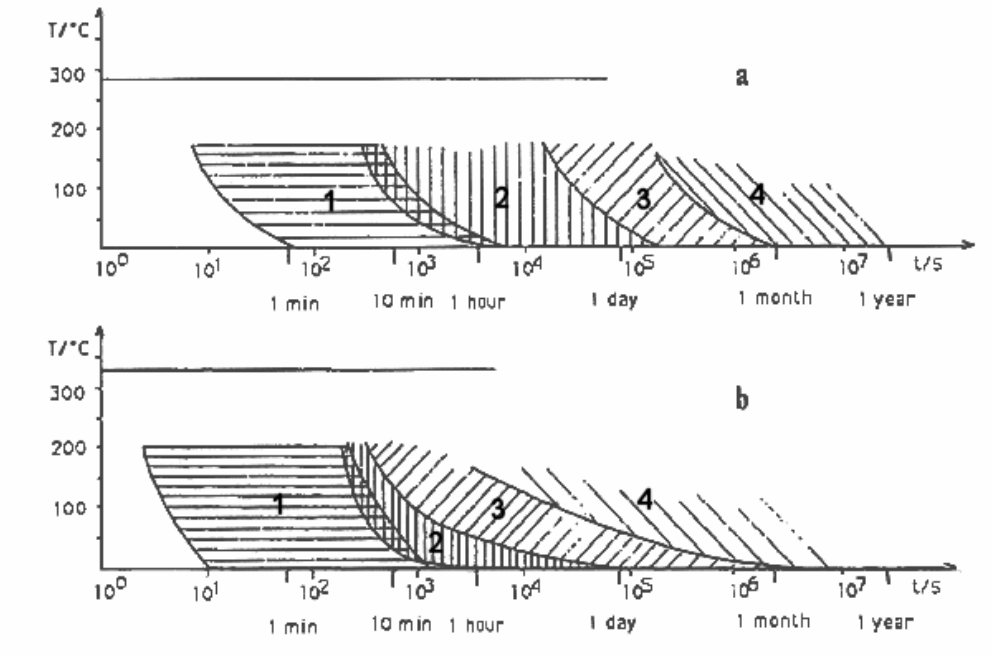


Figure 30 : diagrammes TTT à partir d'échantillons trempés à -40°C/min : (a) Pb-0,058%pdsCa, (b) Pb-0,09%pdsCa [HILGER 1996].

II.6. LES EFFETS DES CONDITIONS THERMIQUES SUR LE VIEILLISSEMENT

II.6.1. L'influence de la température de vieillissement

L'augmentation des températures de fonctionnement des grilles de batteries en environnement moteur (risque de survieillissement précoce des grilles) et la nécessité d'accélérer le vieillissement pour pouvoir manipuler rapidement sans risque de déformation ces mêmes grilles lors de leur fabrication, a amené à étudier l'influence de la température de vieillissement sur les cinétiques des transformations. Notons qu'il faut descendre à très basse température pour bloquer complètement les transformations. A -20°C, les alliages de plomb Pb-0,06%pdsCa évoluent encore [CAILLERIE 1986]. De plus, en fonction des températures,

le vieillissement se fait suivant des séquences différentes. La transformation discontinue est ainsi plus complexe lorsque l'on augmente la température en raison du rapprochement des deux coefficients de diffusion en volume et aux joints de grains. Ceci peut entraîner la formation de germes de précipités Pb_3Ca par transformation continue [BOULAHROUF 1989], [BORCHERS 1975]. Ces germes peuvent épingler et ralentir localement le mouvement des joints de grains de la transformation discontinue. Cette interprétation a également été faite par Kelly [KELLY 1985] pour expliquer la formation des étranglements des joints de grain et des grains insulaires.

Scharfenberger [SCHARFENBERGER 1973] a identifié, pour des alliages entre 0,04%Ca et 0,08%pds de calcium, trois modes de décomposition fonction de la température :

- en dessous de 100°C deux précipitations discontinues,
- entre 120°C et 220°C précipitations continues et discontinues simultanées,
- au delà de 270°C degrés une précipitation continue.

Plus récemment Tsubakino [TSUBAKINO 1990-1993] a identifié, pour des alliages à 0,025%Ca et 0,05%Ca, deux modes de décomposition fonctions de la température (figure 29). Il a établi une température critique Tc de transition entre les deux modes. Cette température augmente avec le taux de calcium de l'alliage (figure 31). Tc correspond à la température de dissolution de la phase métastable :

- en dessous de Tc, l'alliage évolue par précipitation discontinue de précipités métastables de petite taille avec un faible degré d'organisation. Cette étape est suivie d'une seconde phase de précipitation continue formant des précipités stables Pb_3Ca de structure $L1_2$,
- au dessus de Tc, l'alliage évolue en une seule phase de précipitation continue.

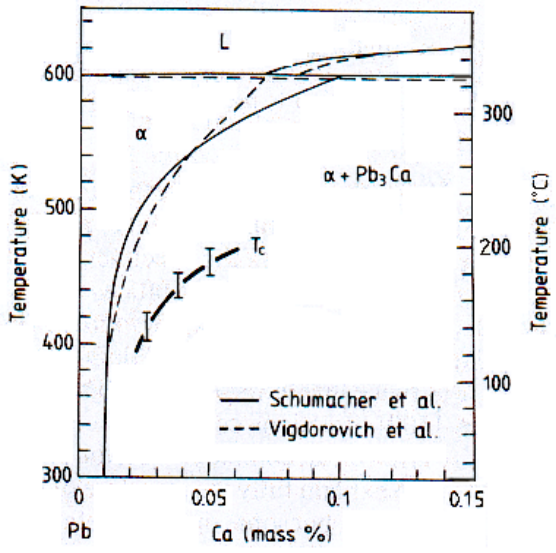


Figure 31 : relation entre Tc et le taux de calcium [TSUBAKINO 1993].

D'après Tsubakino [TSUBAKINO 1990-1993], à haute température, de l'ordre de 200°C, ou bien pour les plus forts taux de calcium et à des températures proches de Tc, il est possible d'observer des précipités quasi lamellaires dans les cellules, ainsi qu'une précipitation continue dans les grains n'ayant pas développé de puzzling (figure 32).

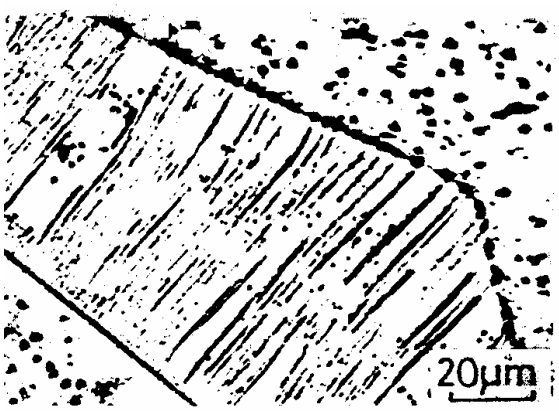


Figure 32 : Pb-0,04%pdsCa trempé à l'eau à 0°C et vieilli 20 heures à 200°C [TSUBAKINO 1990].

II.6.2. L'influence de la vitesse de refroidissement

Les paramètres de trempe (vitesse, température) permettent la mise en sursaturation des alliages de plomb-calcium et influent directement sur les étapes du vieillissement. Les alliages de plomb-calcium évoluant très vite, un début de transformation peut ainsi intervenir lors de la trempe et compromettre le durcissement. Boulahrouf [BOULAHROUF 1989] a observé que pour une vitesse supérieure à 30°C/s (vitesse de trempe critique), la structure obtenue a une dureté initiale faible (7 HV) et va évoluer rapidement à l'ambiante (figure 33). Pour des vitesses de refroidissement inférieures à 1°C/s, les transformations se manifestent déjà lors de la trempe [BOULAHROUF 1989]. La dureté initiale obtenue est de 9 à 10 HV et n'évolue que très faiblement (figure 33).

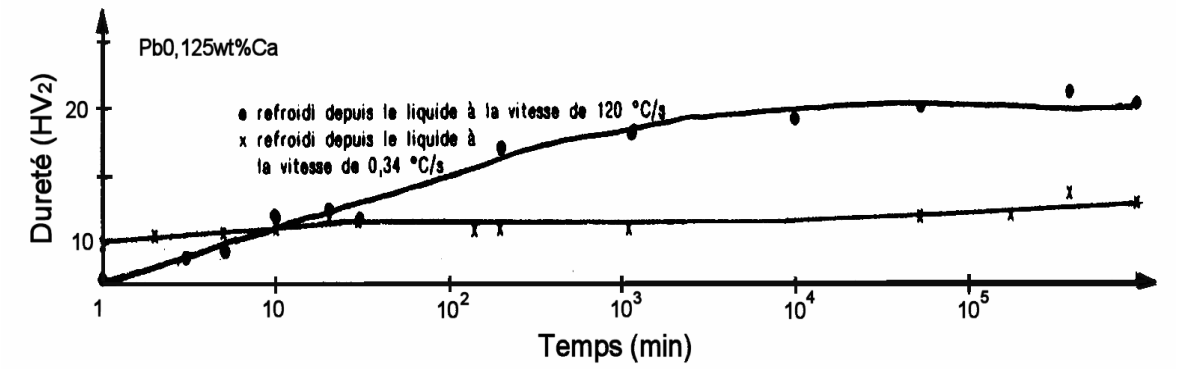


Figure 33 : Pb-0,125%Ca refroidi depuis la phase liquide avec des vitesses de 120 et 0,34°C/s. Evolution de la dureté à la température ambiante [BOULAHROUF 1989].

Notons l'étude de Muras et al. [MURAS 1995] sur l'influence des conditions de trempe sur un alliage Pb-0,1%pdsCa-0,3%pdsSn (figure 34). L'échantillon trempé le plus drastiquement (trempé à l'eau) évolue plus rapidement mais atteint une dureté maximale plus faible. Des observations des précipités formés à 400 jours de vieillissement par MET montrent des populations de précipités différentes. La rapide évolution de l'alliage trempé à l'eau est expliquée par sa plus grande concentration en lacunes de trempe. Notons que l'effet des conditions de trempe sur les alliages PbCaSn est en grande partie causé par l'étain du fait de sa ségrégation et des précipités qu'il va produire. Ce phénomène n'a jamais été prouvé sur les alliages de plomb-calcium.

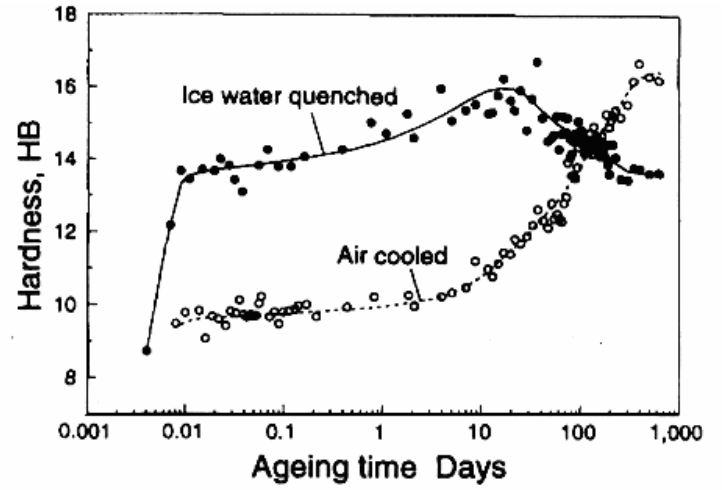


Figure 34 : courbe de dureté d'un Pb-0,1%Ca-0,3%Sn pour 2 conditions de refroidissement (trempé à l'eau et à l'air) [MURAS 1995], [CHEN 1993].

II.6.3. La réhomogénéisation des alliages

Après solidification, les grilles de batterie à durcissement structural produites industriellement subissent une trempe par un refroidissement plus ou moins brutal à l'air ou à l'eau depuis l'état solide. Ces grilles sont soient obtenues par coulée par gravitée en moule métallique, soient obtenues par coulée continue sur un tambour. La trempe est ainsi directement consécutive à la solidification et est souvent définie par les contraintes de la ligne de fabrication.
Pour des coulées expérimentales, c'est-à-dire pour des petites séries, la réalisation de la trempe se fait par immersion de l'échantillon dans un fluide froid juste après son démoulage à chaud ou bien par la coulée directement dans un moule maintenu à basse température. Il est parfois nécessaire ou plus simple de réaliser ces opérations en deux temps :

- tout d'abord, la coulée,
- puis, dans un second temps, une réhomogénéisation suivie d'une trempe.

Il est alors nécessaire de déterminer les différences de comportement induites par ce traitement par rapport aux alliages obtenus par trempe à l'état liquide. Il est nécessaire de déterminer :

- quel est le traitement de réhomogénéisation à appliquer (temps et température) ?
- quels sont les effets de la réhomogénéisation sur le vieillissement ultérieur ?

D'après Ghachcham et Boulahrouf [GHACHCHAM 1995], [BOULAHROUF 1989], sur les alliages de plomb-calcium et plomb-calcium-étain, une réhomogénéisation, à une température située légèrement en dessous du palier péritectique où la solubilité est maximale, permet de remettre le calcium en solution solide et de faire disparaître la sous-structure de fonderie (dendrites ou cellules) sans toucher aux grains de la structure de fonderie (taille et morphologie).
La redissolution des précipités propéritectiques est quasi-instantanée à haute température. Schumacher et Bouton [SCHUMACHER 1930] ont montré que les précipités propéritectiques d'un alliage Pb-0,1%pdsCa, se redissolvaient en 30 minutes à 326°C. D'après Boulahrouf [BOULAHROUF 1989], un traitement d'une heure à 300°C constitue un minimum pour obtenir une réhomogénéisation complète des alliages de plomb-calcium alors que Ghachcham

[GHACHCHAM 1995] préconise de ne pas dépasser 5 minutes, temps au bout duquel il obtient une distribution homogène des éléments d'alliage sans observer de grossissement de la taille des grains.

Les avis sur l'effet de la réhomogénéisation sur l'évolution de la dureté divergent selon les auteurs. Hilger [HILGER 1993] précise que les alliages réhomogénéisés, puis trempés, vieillissent globalement de la même manière que ceux sursaturés de fonderie. Alors qu'ultérieurement, il montre que les ségrégations cellulaires dans la structure de fonderie accélèrent les transformations [HILGER 1996]. Boulahrouf [BOULAHROUF 1989] a montré que suite à la réhomogénéisation, la dureté d'alliages à 0,06%pdsCa et 0,09%pdsCa sont respectivement plus faibles de respectivement environ 11 et 19%. Il en conclut que la ségrégation mineure joue un rôle important en augmentant le nombre de sites pour l'amorçage des transformations discontinues. Bouirden [BOUIRDEN 1990] a quant à lui, montré que seuls les alliages à forte concentration en calcium (0,1%pdsCa) sont sensibles à l'effet de la vitesse de refroidissement et à la réhomogénéisation.
D'après Ghachcham [GHACHCHAM 1995], la structure obtenue par réhomogénéisation évoluera ensuite pour atteindre l'état stable de la même façon que les échantillons trempés à partir de l'état liquide et non réhomogénéisés. L'effet du vieillissement serait également le même pour les alliages écrouis, puis réhomogénéisés. Le maximum de dureté est un peu plus faible mais le survieillissement est moins prononcé, d'où un état final plus dur. La recristallisation permettrait donc de réduire partiellement le survieillissement.

II.7. LES EFFETS DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

Les vieillissement et survieillissement des alliages de plomb-calcium vont être affectés par la teneur en calcium, mais également par la présence d'éléments ternaires introduits volontairement ou bien considérés comme des impuretés (utilisation de plomb secondaire issu du recyclage). Ces éléments vont influer sur les types de transformations, sur leurs cinétiques et sur les niveaux de dureté atteints. Le durcissement structural de l'alliage de plomb-calcium étant très sensible à la teneur en calcium, il est nécessaire d'en maîtriser parfaitement la concentration de manière à pouvoir isoler l'effet de l'élément ternaire.
Les éléments ternaires peuvent avoir une influence sur :

- la limite de solubilité du calcium,
- la composition du précipité et donc la force motrice de la réaction,
- la structure cristallographique des phases précipitées,
- l'amorçage de la transformation,
- la mobilité du joint de grains suite à leur ségrégation,
- l'énergie libre du joint de grains,
- la diffusion dans le joint de grains,
- la structure du joint de grains.

Ils ont un effet fort lorsqu'ils influencent la germination (par ségrégation dans les joints des grains) ou bien la croissance des cellules de précipitation discontinue. Suivant les alliages, on constatera l'accélération, le retardement ou la suppression complète ou partielle des réactions de précipitation discontinue.

II.7.1. Effet de la teneur en calcium

La teneur en calcium modifie les cinétiques et les modes de transformation en changeant notamment le degré de sursaturation et par conséquence la force motrice des réactions.
Prengaman [PRENGAMAN 1991] a tracé l'évolution de la dureté en fonction de la teneur en calcium pour des échantillons fraîchement coulés. Quand le taux de calcium descend en dessous de 0,07%pds, la dureté décroît de manière significative. On remarque que le maximum de dureté est atteint aux environs de 0,11%pdsCa. Les mêmes types de courbes ont été obtenues par Bolotovsky (figure 35) ainsi que Schumacher et Bouton en mesurant la limite à la rupture [SCHUMACHER 1930]. Pour obtenir un bon durcissement, il est donc inutile de surconcentrer l'alliage ; la teneur idéale en calcium se situe à 0,10%pds (composition péritectique) et doit être comprise entre 0,06 et 0,12%pds. Kelly [KELLY 1985] a montré que des variations de teneur en calcium de 400 à 700 ppm masse augmentent l'effet durcisseur de la seconde transformation discontinue et que la dureté atteinte après la première transformation est toujours de même valeur. De nombreuses études [PRENGAMAN 1973-1991], [SHARFENBERGER 1975], [MAO 1969-1973], [MANDERS 1996], [ZHONG 1996] ont montré que la taille de la structure de vieillissement diminue au fur et à mesure que la proportion de calcium augmente (figure 36). L'effet très net d'affinement de la structure à partir de 0,06%pdsCa est attribué à l'augmentation de la force motrice de la réaction due à l'augmentation de la proportion en calcium. Le calcium rend également la seconde transformation discontinue plus complexe comme l'ont remarqué Borchers et Boulahrouf [BORCHER 1975], [BOULAHROUF 1989]. Elle devient beaucoup plus irrégulière avec la formation d'étranglements et de grains insulaires. L'origine de ce phénomène est attribuée par les auteurs à la variation de force de motricité liée à une augmentation des variations locales de la concentration en calcium par rapport à la teneur moyenne.

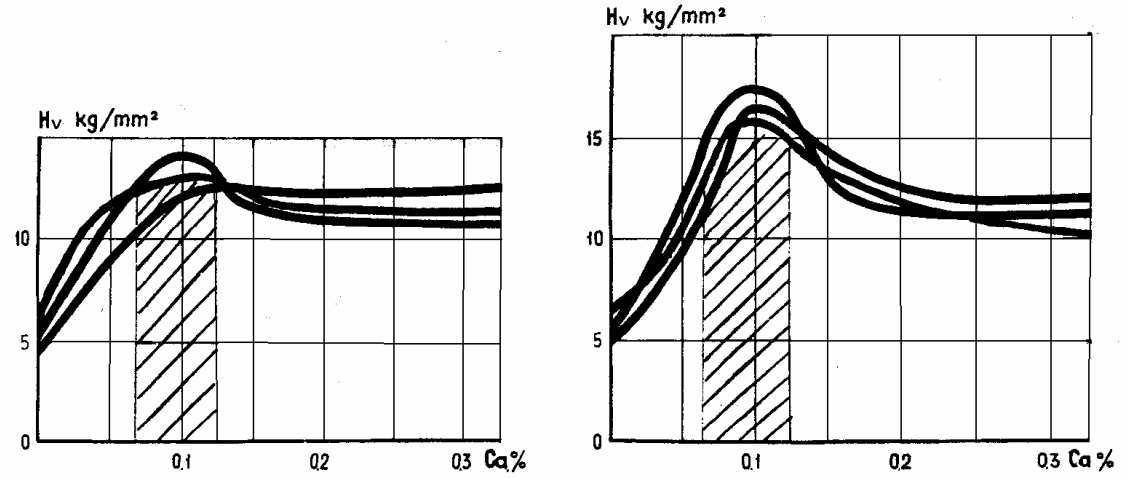


Figure 35 : évolution de la dureté en fonction de la proportion de calcium à 24 et 72 heures de vieillissement (effets d'ajouts d'aluminium et d'étain) [BOLOTOVSKY 1991].

La figure 37 représente la résistance mécanique à la traction à plusieurs temps de vieillissement en fonction de la concentration en calcium. On remarque que plus le taux de calcium est faible, plus le temps d'incubation du durcissement est important. Pour un alliage à 600 ppm masse de calcium, le début du durcissement intervient dans la minute alors que pour avoir le même effet, il faudra une heure pour un composé de 400 ppm masse en calcium. Les cinétiques des transformations sont également plus rapides quand la teneur en calcium augmente.

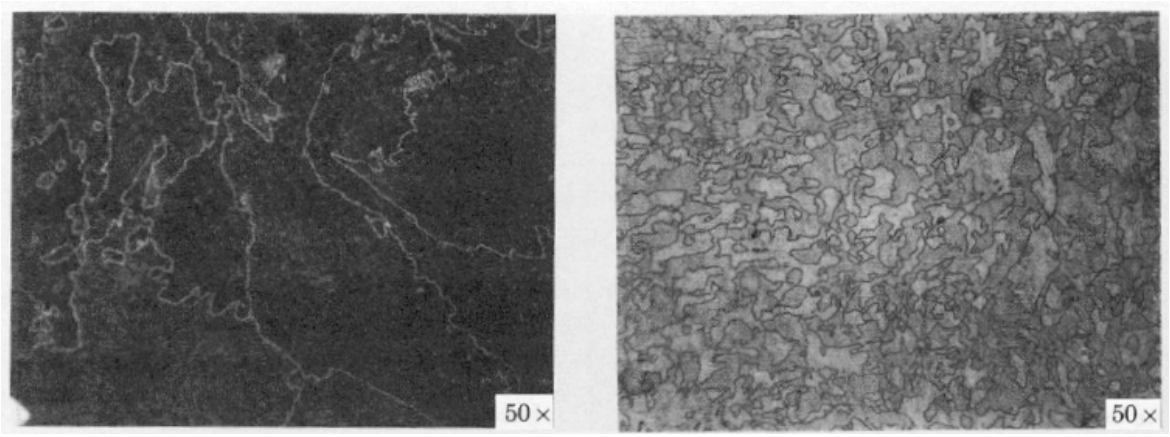


Figure 36 : micrographies d'alliages Pb-0,04%pdsCa et Pb-0,09%pdsCa [PRENGAMAN 1991].

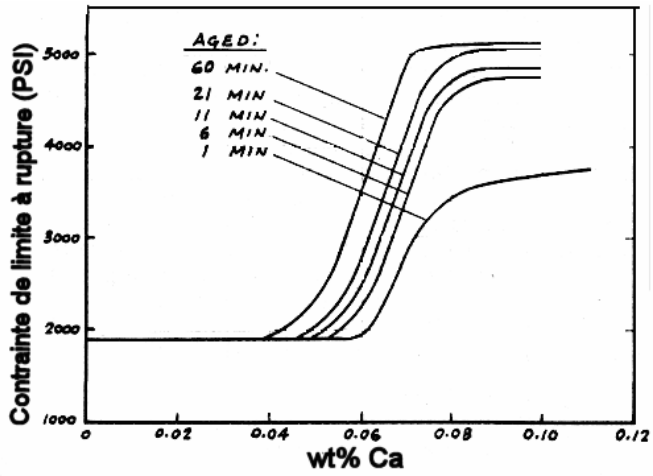


Figure 37 : résistance mécanique à la traction en fonction du taux de calcium montrant l'effet des premiers instants du vieillissement. Echantillons réhomogénéisés 5 h à 300°C et trempés à l'eau [MYERS 1974].

II.7.2. Effet de l'étain

La plupart des études récentes sur le vieillissement des alliages de plomb s'intéressent aux alliages ternaires de plomb-calcium-étain. Cette nuance correspond aux besoins de l'industrie des batteries avec de meilleures caractéristiques mécaniques et une amélioration de la résistance à la corrosion en milieu sulfurique.
La figure 38 montre l'évolution de la dureté pour plusieurs teneurs en étain. Les courbes débutent à 6 HV soit à peu près la dureté du plomb pur pour ensuite augmenter rapidement et atteindre une valeur fonction de la concentration en étain. L'étain augmente significativement la dureté avec une valeur de 21 HV pour l'alliage à 2%pds contre 18 et 12 HV pour les alliages avec 0,06%pds de calcium et sans étain. L'auteur signale que l'alliage faiblement allié en étain atteint son survieillissement le premier jour à 40°C alors qu'avec 2%pds d'étain le durcissement se poursuit encore au bout de 12 mois.

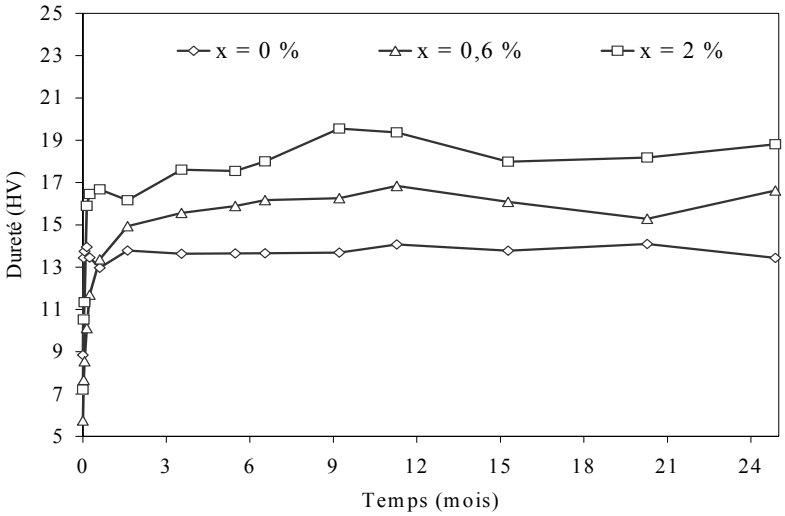


Figure 38 : évolution de la dureté de Pb-0,08%pdsCa-[0; 0,6; 2]%pdsSn à 40°C [BOURGUIGNON 2003].

Plusieurs études [PRENGAMAN 2001], [LAKSHIM 1998], [STEYER 1998] ont montré que l'évolution des alliages PbCaSn (microstructure et propriétés mécaniques) est caractérisée par le rapport Sn/Ca. L'amélioration de la dureté par rapport aux alliages binaires s'explique par le fait que le composé intermétallique Sn_3Ca formé est plus stable que le Pb_3Ca et est prépondérant lorsque le rapport Sn/Ca dépasse 9. L'effet plus durcisseur de Sn_3Ca est dû à sa différence de paramètre de maille de 4,38% avec la matrice de plomb contre 1,17% pour Pb_3Ca [HANSEN 1958]. Le rôle de l'étain est sensiblement différent de celui du calcium car lors de la solidification, il ségrège dans les joints de grains. Son influence va donc être primordiale sur les transformations discontinues qui prennent naissance dans ces mêmes joints de grains. Dans les grilles de batterie, on cherche à ce que tout le calcium précipite sous forme de Sn_3Ca pour obtenir une structure stable (pour une bonne résistance à la corrosion). Il faut donc éviter l'apparition de précipités de type Pb_3Ca qui se forment par le mouvement des joints de grains. Comme le calcium et l'étain ségrègent différemment (le calcium au centre et l'étain sur les bords des cellules), l'étain doit être mis en surconcentration de manière à convertir tout le calcium en Sn_3Ca [RAND 2002].

a) Cas du rapport massique Sn/Ca < 3 [PRENGAMAN 2001], [BOUIRDEN 1991] :
Les alliages de plomb-calcium à faibles teneurs en étain vieillissent en trois transformations successives de manière similaire aux alliages binaires plomb-calcium. Lors de la première transformation qui apparaît immédiatement après la trempe, le volume entier est transformé par des mouvements de joints de grains (transformation discontinue). La deuxième transformation correspond au " puzzling " et se déroule dans les 24 heures. Lors de la troisième transformation, une précipitation incomplète et localisée au niveau des joints de grains d'une phase $(Pb,Sn)_3Ca$ lamellaire de même structure que Pb_3Ca se produit ; elle amène ensuite au survieillissement de l'alliage entre 48 heures et 1 mois [EL-GHACHCHAM 1995].

b) Cas du rapport massique Sn/Ca > 3 :
Avec l'ajout d'une plus grande proportion d'étain, les 2 premières transformations discontinues sont progressivement atténuées et peuvent même être totalement bloquées pour un rapport des concentrations Sn/Ca supérieur ou égal à 9/1. Par exemple, l'ajout de 0,5 à 1,0%pds d'étain à des alliages 0,1%pds de calcium permet d'inhiber complètement le durcissement discontinu [LAKSHMI 1998], [MYERS 1974], [TSUBAKINO 1992]. Sous l'effet de l'étain, les cellules ont des frontières plus régulières (figure 39) [TSUBAKINO

1996], [BORCHERS 1978]. Les transformations ne sont plus contrôlées par la diffusion aux joints de grain du calcium mais par la diffusion volumique du calcium dans le plomb (l'étain bloque les transformations discontinues). On n'est plus dans le cas des alliages de plomb-calcium où la structure granulaire fine de vieillissement est produite par les transformations discontinues. Avec des rapports Sn/Ca de 9/1 la précipitation devient continue et il n'y a plus de changement dans la taille des grains. Ce phénomène est particulièrement intéressant pour la résistance à la corrosion intergranulaire des grilles de batteries [MANDERS 1996]. Les meilleures propriétés mécaniques (dureté) sont ainsi obtenues avec une forte proportion d'étain et peu de calcium [LAKSHMI 1998], [RAND 2002]. Notons que des rapports Sn/Ca au delà de 30 provoquent de faibles durcissements car la solubilité du calcium décroît fortement entraînant une réduction de la sursaturation de la matrice [STEYER 1998].

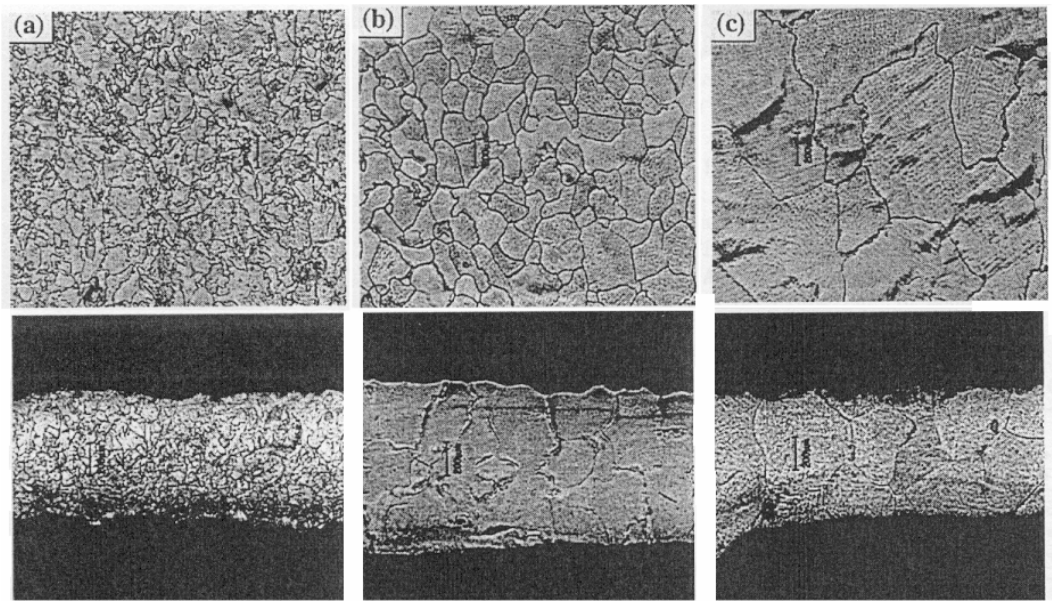


Figure 39 : effet de l'étain sur la microstructure après une semaine à l'ambiante : (a) Pb-0,06%pdsCa-0,3%pdsSn, (b) Pb-0,06%pdsCa-0,6%pdsSn, (a) Pb-0,06%pdsCa-1,0%pdsSn [LAKSHMI 1998].

Quel que soit le rapport Sn/Ca, le survieillissement se fait ensuite par un processus discontinu de croissance des précipités par drainage des précipités très fins et reprécipitation discontinue de gros précipités de composition Sn_3Ca ou $(Pb_x\ Sn_{(1-x)})_3Ca$. La force d'avancement du survieillissement provient à la fois de l'énergie d'interface précipité - matrice et du calcium résiduel en sursaturation [HILGER 1998], [BOUIRDEN 1990-1996-1999], [STEYER 1998], [MAITRE 2003].

Les caractéristiques mécaniques des alliages PbCaSn peuvent être améliorées par traitement thermique. L'étain ségrège aux joints de la structure de solidification. Des traitements thermiques de prévieillissement permettent d'améliorer les propriétés mécaniques en modifiant la répartition de l'étain (par diffusion à haute température) entre le grain et le joint de grains pour forcer la précipitation de composés étain-calcium plus durs. Un traitement de 2 heures à 90°C permettra à un alliage Pb-0,08%pdsCa-2,0%pdsSn de gagner 8 points en dureté HV (figure 40). N'ayant pas d'éléments ségrégés aux joints de grains, un même traitement pour les alliages de plomb-calcium ne fait qu'augmenter le taux d'avancement des transformations et avancer le temps d'apparition du survieillissement sans améliorer les propriétés mécaniques.

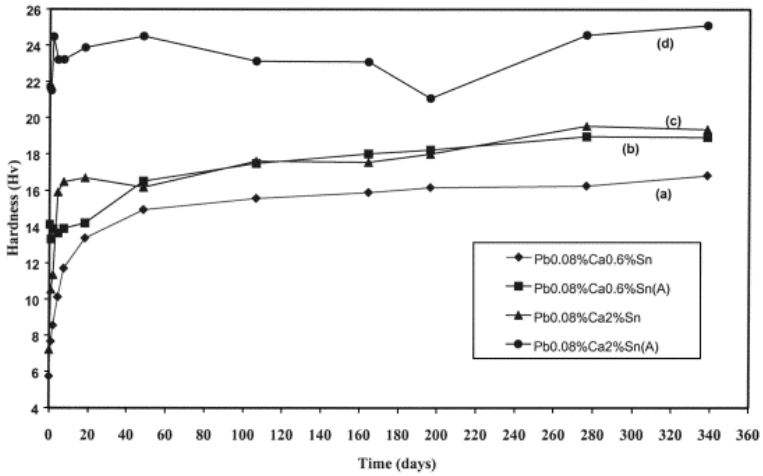


Figure 40 : évolution de la dureté à 20°C pour des alliages PbCaSn avec et sans traitement de prévieillissement de 2h à 90°C [MAITRE 2003].

II.7.3. Effet de l'aluminium

L'aluminium est utilisé pour réduire la perte en calcium par oxydation lors de la fusion par formation d'une peau d'alumine protectrice en surface du bain liquide [PRENGAMAN 1991], [RAND 2002], [GILLIAN 1990], [MANDER 1996], [BOLOTOVSKY 1991]. Dans la figure 41 nous avons synthétisé les données issues de la bibliographie sur l'effet protecteur de l'aluminium. La protection du bain liquide permet de réduire la quantité d'oxydes formés de 9 à 2%pds [CAILLERIE 1997]. Une perte d'aluminium peut être causée par une température de bain liquide trop basse (en pratique en dessous de 490°C) même pendant des temps courts. A cette température, la solubilité de l'aluminium est trop basse et il se décante sous forme de crasses [RAND 2002].
Approximativement 0,01 à 0,03%pds d'aluminium est nécessaire pour assurer la protection du bain. La valeur précise est fonction du taux de calcium dans le métal et du brassage du bain. Une proportion trop importante d'aluminium provoquerait la formation de composés intermétalliques riches en aluminium.

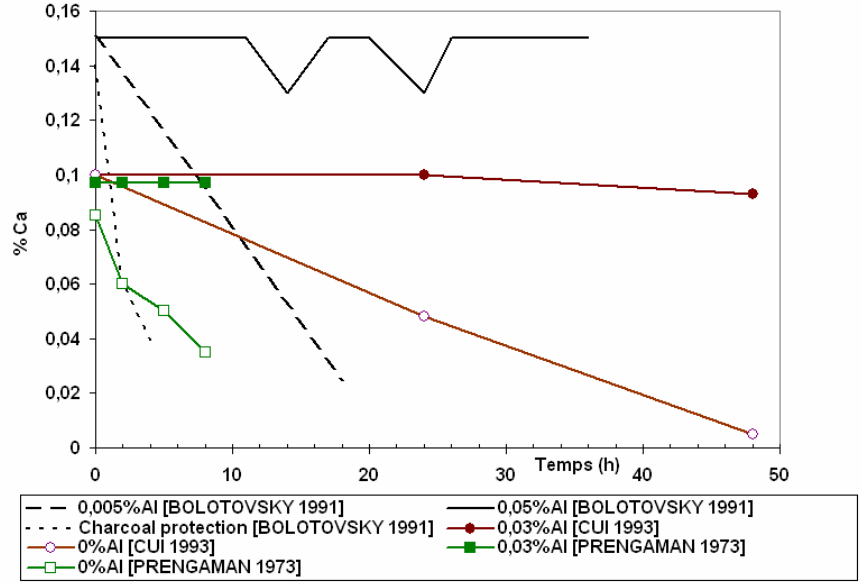


Figure 41 : effet des protections de bain sur la perte en calcium en fonction du temps.

La solubilité de l'aluminium étant quasiment nulle dans le plomb en dessous de 326,8°C, les particules d'aluminium servent de site de germination dans l'alliage liquide au moment de la solidification, et permettent l'obtention d'une microstructure de fonderie plus fine. Bouirden [BOUIRDEN 1990-1991] a remarqué que la taille des grains d'un Pb-0,058%pdsCa était réduite d'un facteur 7 à partir d'une addition de plus de 700 ppm masse d'aluminium.

La structure des grains des alliages PbCaAl est différente de celle des alliages PbCa. La figure 42 présente la structure granulaire d'un alliage PbCa contenant de l'aluminium (Pb-0,05%pdsCa-0,02%pdsAl) vieilli 30 jours, à comparer à la Figure 36 avec la même composition en calcium et sans aluminium. La structure granulaire est plus fine et les joints de grains ne montrent plus de contours irréguliers. Ils sont en revanche plus doux et ne suivent plus l'orientation de la structure de fonderie qui n'est plus visible.
Pour un alliage à 0,15%pdsCa et 0,023%pdsAl apparaissent de gros précipités primaires Pb_3Ca. Ces précipités seraient plus gros que ceux formés dans des alliages binaires à composition identique en calcium. Les précipités propéritectiques se formeraient sur les particules d'aluminium insolubles et déjà présentes dans la matrice. Ce phénomène a également été observé en analyse EDXS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) couplée au MET par Maitre [MAITRE 2003] dans les alliages PbCaSn.

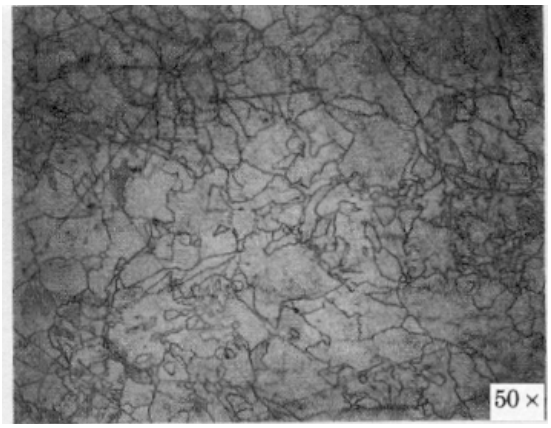


Figure 42 : micrographie d'un alliage Pb-0,095%pdsCa-0,021%pdsAl [PRENGAMAN 1991].

Pour un alliage Pb-0,13%pdsCa-0,068%pdsAl, Bouirden [BOUIRDEN 1990-1991] a montré que les vitesses de déplacement des fronts de la première transformation ne sont pas modifiées ; celle des fronts de la seconde transformation est par contre réduite d'un facteur 2 en début de réaction et par un facteur 7 en fin de réaction. Comme l'aluminium affine les structures et multiplie ainsi les sites de germination des transformations, l'effet global de l'aluminium se traduit par une accélération de la cinétique du premier stade de durcissement et un ralentissement de la seconde transformation discontinue. Le survieillissement serait a priori légèrement retardé par la présence d'aluminium [PRENGAMAN 1991], [BOUIRDEN 1990].

II.7.4. Effet de l'argent

L'argent est de plus en plus utilisé dans les alliages pour batteries comme élément d'addition pour améliorer la stabilité des structures, notamment aux températures élevées. Dans les alliages de plomb recyclés, sa proportion est passée de 20 ppm en 1996 à 68 ppm en 2003. La proportion devrait atteindre 90 à 100 ppm masse d'ici 2010 [RAND 2002]. L'argent ségrège

aux joints de grains et fixe la microstructure de fonderie en favorisant un mécanisme de vieillissement par précipitation continue au détriment du mécanisme discontinu par ancrage des fronts de transformation aux joints de grains. Un ajout de 10 à 70 ppm d'argent permet de ralentir d'un facteur deux les deux premières transformations discontinues [BOUIRDEN 1991]. L'ajout de taux d'argent plus élevés que 6000 ppm masse permet de bloquer l'ensemble des réactions de précipitation [KELLY 1985]. Si l'argent en faibles teneurs (de l'ordre de la centaine de ppm masse) ne semble pas avoir d'influence sur la dureté, il améliore par contre la tenue au fluage [PRENGAMAN 1999], [FOUACHE 1999], [BOUIRDEN 1991].

II.7.5. Effet du bismuth

D'après les normes NF-A55-105, les différentes désignations de pureté du plomb diffèrent principalement par leur teneur en bismuth. L'effet du bismuth sur les alliages de plomb est donc largement étudié car les similitudes chimiques entre les deux éléments rendent difficile et coûteuse son élimination en dessous de 250 ppm.
De manière industrielle, l'élimination du bismuth se fait par l'ajout de calcium suivant la réaction suivante :

$$3\,Pb_3Ca + 2\,Bi \rightarrow Bi_2Ca_3 + 9\,Pb \qquad \text{Équation 4}$$

Le bismuth s'associe donc au calcium pour former le composé Bi_2Ca_3. Sa solubilité est de 0,048%pds à la température du liquidus du plomb (soit 327°C). Une bonne partie du bismuth et du calcium sous forme de ce composé partira dans les crasses en se décantant en surface du bain liquide [ZHONG 1996]. Pourtant Prengaman [PRENGAMAN 1993] affirme que pour les plombs recyclés contenant de 100 à 300 ppm masse de bismuth, aucun intermétallique ne devrait se former. D'après Bouirden [BOUIRDEN 1990], ce bismuth resterait en solution solide dans la matrice.

L'effet néfaste du bismuth a été mis en évidence par Prengaman [PRENGAMAN 1993] en ajoutant 0,012%pdsBi à des alliages de plomb-calcium. Il a montré que le bismuth favorise la ségrégation de zones riches en calcium et de zones riches en bismuth. Cela a pour effet d'accélérer les transformations discontinues par mouvement des joints de grains.
D'autres auteurs comme Myers [MYERS 1974] ont montré que l'ajout de bismuth dans les alliages Pb-0,06%pdsCa semble être bénéfique pour des temps de vieillissement jusqu'à une heure (figure 43). Pour des temps plus longs (jusqu'à 24 heures), la résistance mécanique en traction n'est pas sensible aux proportions de bismuth allant de 5 à 500 ppm masse. Pour des temps de vieillissement encore plus longs, des variations de bismuth jusqu'à 500 ppm masse n'ont pas d'effets mécaniques sur les alliages à fort taux de calcium (Pb-0,09%pdsCa). Le bismuth agissant notamment sur la taille des grains, son effet est réduit dans les alliages contenant plus de 800 ppm de calcium qui ont naturellement des structures plus fines [MYERS 1974].
De manière générale le bismuth n'a pas d'effet notable sur la dureté [CALDWELL 1976], [BOUIRDEN 1991], [MYERS 1974], par contre, il semble augmenter sensiblement les vitesses des transformations discontinues [CALDWELL 1976], [BOUIRDEN 1991], [MYERS 1974], [PRENGAMAN 1993].

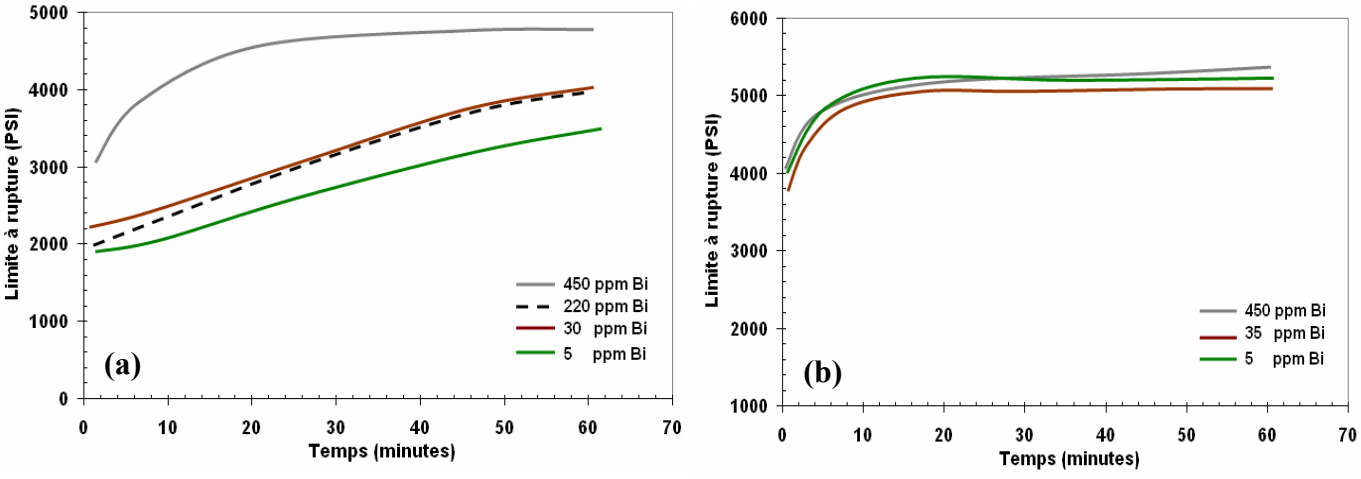


Figure 43 : effet du bismuth sur la résistance mécanique en fonction du temps pour des alliages de plomb alliés avec 0,06%pds (a) et 0,09%pds de calcium (b) [MYERS 1974].

Pourtant Kelly [KELLY 1985] a observé que le bismuth, tout comme l'arsenic et l'antimoine, forme des composés intermétalliques à haut point de fusion. Ce composé Bi_2Ca_3 (tout comme As_2Ca_3 et Sb_2Ca_3) se forme lors de la fusion et appauvrit suffisamment l'alliage en calcium pour empêcher tout durcissement.

II.8. LES EFFETS DES DEFORMATIONS PLASTIQUES

La production des grilles de batteries au plomb se fait par coulée continue ou dans des moules métalliques avec des empreintes en forme de grilles. Un autre procédé, très largement utilisé, consiste à réaliser la coulée continue de feuilles et ensuite un déploiement. De nombreuses études ont donc été réalisées de manière à déterminer les effets des déformations plastiques (généralement simulées par une opération de laminage) sur le vieillissement et le survieillissement des alliages de plomb.
De manière générale, on peut distinguer deux cas de figure suivant si le laminage est pratiqué avant toute transformation ou après le vieillissement.

II.8.1. Effet des déformations avant vieillissement

Dans le cas où les déformations sont effectuées sur un alliage frais de trempe, il présentera immédiatement, après laminage, une dureté plus élevée, dûe à l'écrouissage (ceci pour des taux moyens de laminage). La microstructure évolue ensuite par vieillissement - recristallisation au cours du temps. L'un des processus est durcissant (vieillissement), l'autre est adoucissant (recristallisation). Schmidt et Hemminger [SCHMIDT 1991], [HEMMINGER 1978] ont montré que le plomb pur recristallise à des températures inférieures à -60°C. La force motrice de la transformation réside à la fois dans la sursaturation en soluté et dans l'énergie d'écrouissage. Les duretés initiale et finale de l'échantillon dépendent du taux de laminage. Le nombre de sites inter et intracristallins de germination de la transformation augmentent avec le taux de déformation. Ainsi en général, les cinétiques de transformation sont plus grandes après un écrouissage, le survieillissement est donc accéléré.

La figure 44 [BOULAHROUF 1998] montre que la dureté initiale est d'autant plus importante que le taux de laminage est élevé. La dureté finale décroît avec le taux de laminage (la dureté des échantillons laminés devient plus faible que celle de l'alliage non déformé après quelques dizaines de minutes). Le gain en dureté produit par le laminage est donc très éphémère à cause du radoucissement provoqué par la recristallisation.

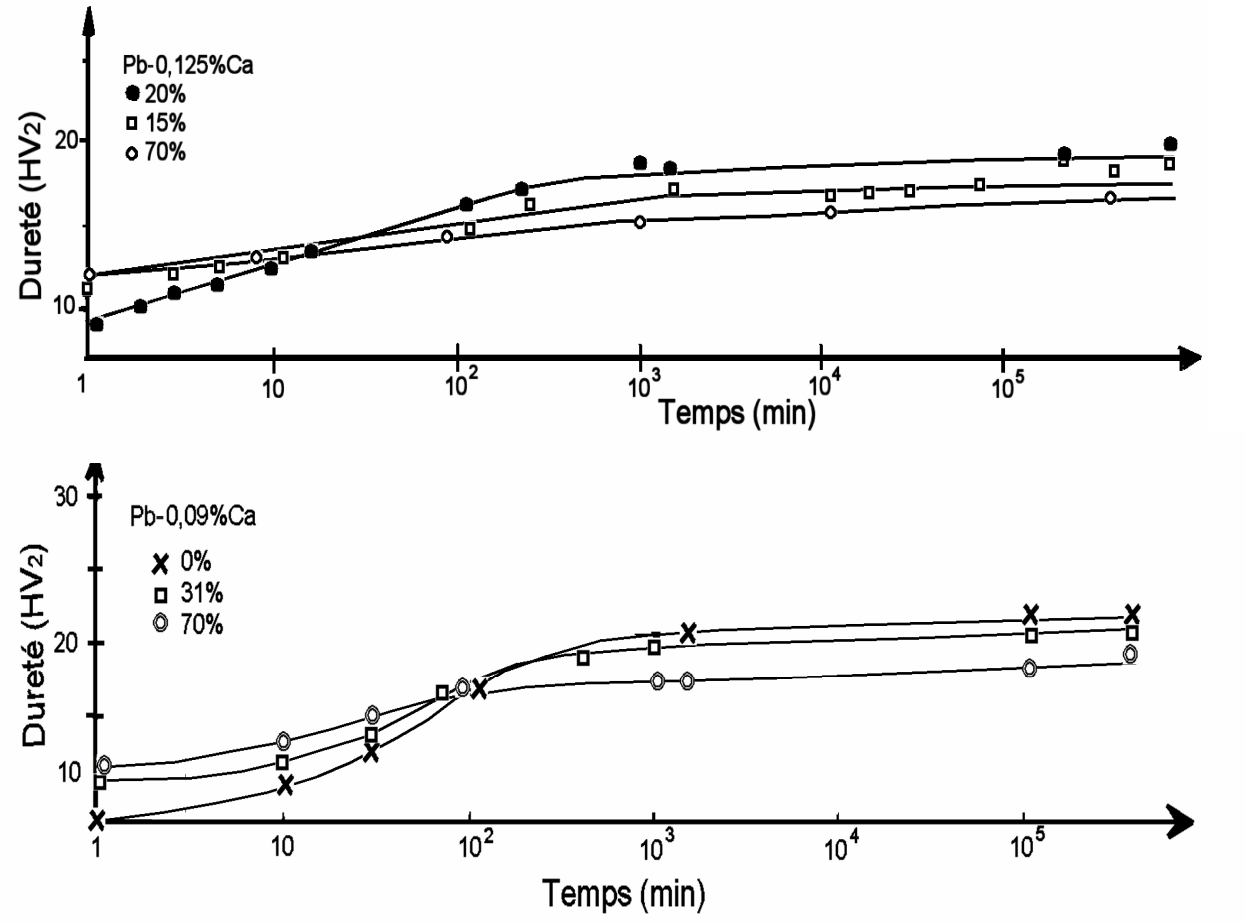


Figure 44 : évolution de la dureté à la température ambiante pour des alliages de plomb-calcium à 0,125 et 0,09%pdsCa pour différents taux de laminage avant vieillissement [BOULAHROUF 1998].

Les résultats de Caillerie [CAILLERIE 1986] présentés sur la figure 45 diffèrent des résultats précédents car l'auteur montre qu'il existe un seuil de taux de laminage en dessous duquel ce dernier est bénéfique pour la dureté. La première transformation apparaît à température ambiante en moins de deux heures ; pour les forts taux de déformation, elle apparaît en même temps que la recristallisation. Il y a donc compétition entre la recristallisation et les transformations discontinues. Après 10 jours de vieillissement, c'est l'échantillon qui a subi un taux de déformation de 40% qui a atteint la plus grande dureté, car au delà la recristallisation intervient pour adoucir l'alliage.

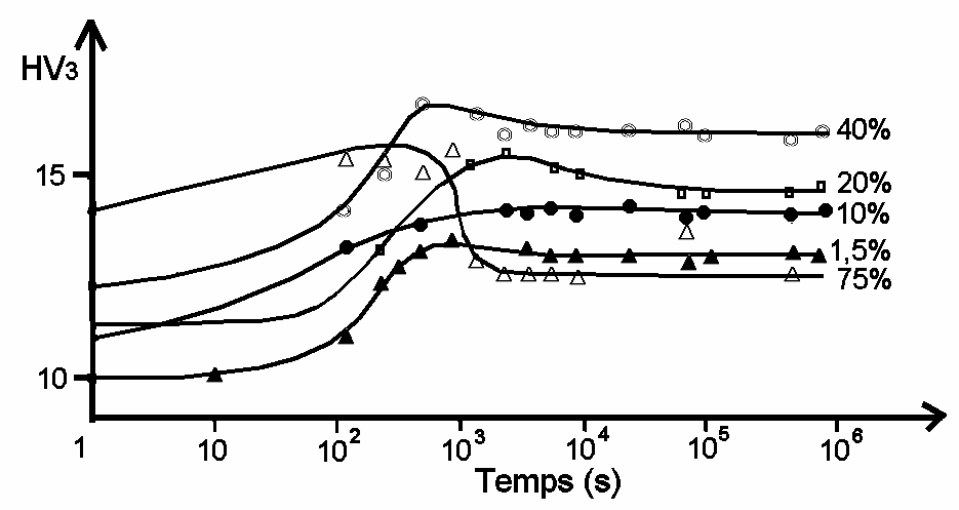


Figure 45 : évolution de la dureté après laminage de 5, 10, 20, 40 et 75% pratiqué avant le début du vieillissement à l'ambiante sur un alliage Pb-0,06%pdsCa [CAILLERIE 1986].

II.8.2. Effet des déformations après vieillissement

Le laminage pratiqué après le durcissement structural (vieillissement) donne une structure plus dure, mais l'augmentation de dureté est souvent de courte durée. Quand le laminage est important (> 80% de réduction d'épaisseur), la recristallisation se fait pendant le laminage. Les fronts de recristallisation balayent les fins précipités de la phase durcissante. La recristallisation joue un double rôle d'adoucissement : élimination des dislocations et coalescence des précipités comparables au survieillissement. La dureté finale est toujours inférieure à celle des échantillons non écrouis, réduisant l'effet du durcissement structural (figures 46 et 47) [BORCHERS 1975], [BOULAHROUF 1989]. Pour régénérer le durcissement, il faut redissoudre ces précipités coalescés par réhomogénéisation à la température de solubilité maximale, puis tremper l'échantillon et le laisser de nouveau vieillir.

La figure 46 montre l'influence de l'écrouissage sur des échantillons à 0,125%pdsCa trempés à 40°C/s et vieillis 5 heures à température ambiante [BOULAHROUF 1989]. Les échantillons avant laminage présentent une dureté de 18 à 20 HV. On observe un nouveau durcissement atteignant 30 HV. Néanmoins, après un maintien d'une journée à température ambiante, apparaît subitement la recristallisation, réduisant la dureté à 18 HV, c'est-à-dire en dessous de la dureté de l'alliage de fonderie non laminé (20 HV). La figure 47 montre que des alliages Pb-0,09%pdsCa laminés après 80 heures de vieillissement présentent les mêmes phénomènes.

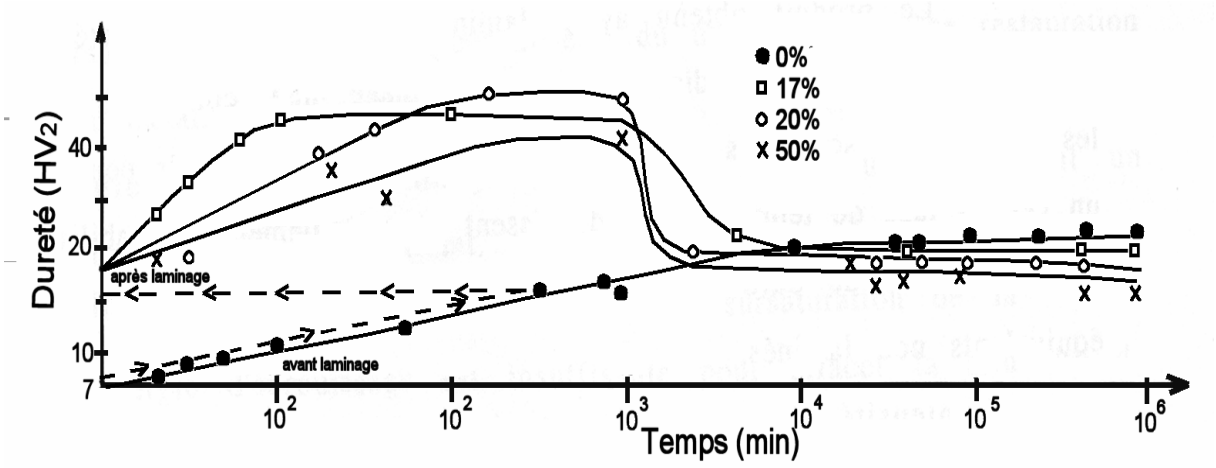


Figure 46 : évolution de la dureté d'un Pb-0,125%pdsCa après laminage avec des taux de 17, 20 et 50% pratiqué après 5 heures de vieillissement à l'ambiante [BOULHAROUF 1989].

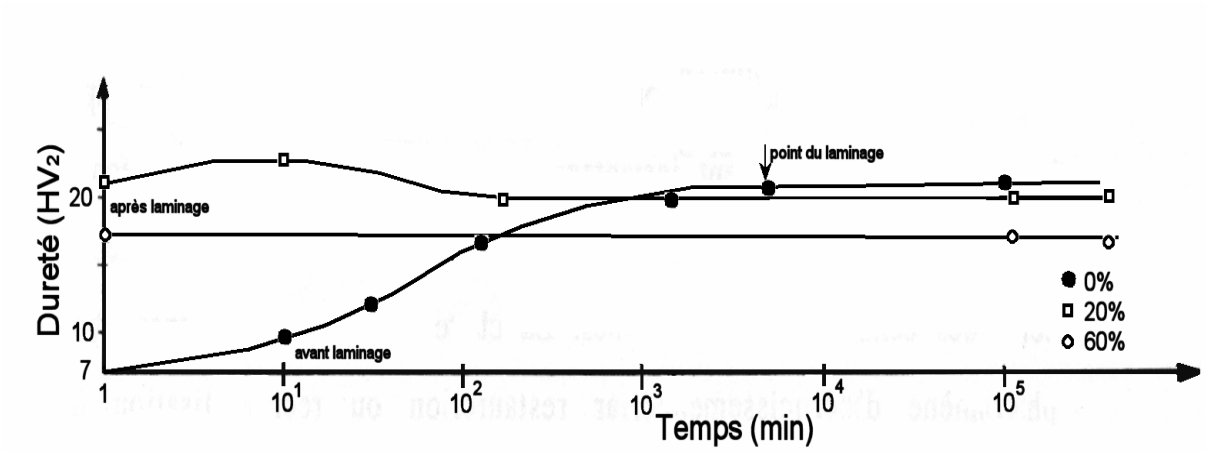


Figure 47 : évolution de la dureté d'un Pb-0,09%pdsCa après laminage pratiqué après 80 heures de vieillissement à l'ambiante [BOULHAROUF 1989].

II.9. CONCLUSION SUR LES DONNEES ISSUES DE LA BIBLIOGRAPHIE

L'étude de la bibliographie disponible sur le vieillissement des alliages de plomb-calcium ne permet pas de dégager de résultats unanimes. Suivant les auteurs, il existe de grandes variations des cinétiques des transformations. Les observations des mécanismes de transformation présentent des lacunes et des incohérences. Des divergences entre les études proviennent probablement de la sensibilité et des difficultés d'analyses liées à la complexité des transformations. A la vue de ces résultats, il s'avère nécessaire de clarifier le comportement des alliages de plomb-calcium, et de définir l'effet des conditions de coulées et de trempe sur le survieillissement.

CHAPITRE III : METHODES EXPERIMENTALES

Les alliages de plomb-calcium étant sensibles aux paramètres d'élaboration et de stockage, leur maîtrise parfaite a nécessité le développement d'un système de coulée et de trempe automatisé et instrumenté. La première partie de ce chapitre décrit les conditions d'élaboration et de traitement des échantillons.
L'évolution rapide, à température ambiante, des alliages étudiés nous a conduit à mettre au point différentes techniques de préparation et d'analyse des échantillons tout en conservant la chaîne du froid. Les techniques expérimentales mises en oeuvre pour la caractérisation des échantillons sont décrites dans la seconde partie de ce chapitre.

III.1. LA PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les pièces en alliage de plomb-calcium utilisées par le CEA sont élaborées par fonderie. Elles sont trempées de manière à obtenir une solution solide sursaturée à température ambiante, qui lors de sa décomposition (vieillissement) permettra d'obtenir un gain appréciable en dureté pour la réalisation d'une reprise en usinage. Le CEA effectue une trempe du moule de fonderie immédiatement après le début de la solidification. Des écarts de cinétiques de vieillissement ont été constatés sur des pièces ayant a priori suivi des gammes de fabrication similaires. Pour maîtriser parfaitement chaque paramètre d'élaboration, nous avons développé un système de fonderie automatisé et instrumenté. Un plan d'expériences a été établi pour la réalisation d'échantillons avec certains paramètres d'élaboration. Le but est d'évaluer l'impact des modifications des paramètres sur les cinétiques de vieillissement des échantillons.

III.1.1. Les compositions chimiques des alliages

Les alliages de plomb-calcium étant très sensibles à la composition chimique, une attention particulière a été apportée à l'élaboration. L'alliage commercial Pb-0,108%pdsCa est approvisionné par le CEA auprès de la société METALEUROP sous forme de saumons de 27 kg obtenus par fonderie. Ils contiennent 161 ppm masse d'aluminium destiné à protéger le bain liquide. Les saumons, issus d'un même lot (approvisionnement réalisé en 1997, coulée 305), sont élaborés à partir de plomb secondaire, c'est-à-dire issu du recyclage. Cet alliage est dilué avec du plomb de pureté 99,74% fourni par la société BUDIN et Fils. Il se présente sous forme de plaques de dimensions 250 x 200 x 20 mm^3 obtenues par fonderie à partir de plomb de seconde fusion (forte proportion de bismuth).
Des analyses chimiques ont été réalisées sur les charges et les pièces coulées par spectrométrie d'émission atomique à source plasma (ou ICP-AES : Inductive Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) pour les éléments majeurs Ca et Al, et spectrométrie de masse à source plasma (ou ICP-MS : Inductive Coupled Plasma - Mass Spectrometry) pour les autres éléments. Ces analyses ont été réalisées au Service Analyse et Déchets du Département de Traitement des Matériaux Nucléaires du CEA de Valduc. Notons que dans ce présent rapport, l'ensemble des compositions des alliages sont exprimées en pourcentages massiques.

Les charges ont été lingotées à partir des fusions globales des 70 kg de plomb pur et 150 kg de plomb 0,108%pdsCa nécessaires à l'étude. Ce lingotage à partir d'une fusion unique pour chaque nuance assure une parfaite homogénéité de la composition de la matière de base utilisée sous forme de lingotins pour la réalisation de nos échantillons. Le contrôle de la composition chimique réalisé par ICP-AES et ICP-MS sur le premier et le dernier lingotin coulé montre qu'il n'y a pas de pertes en éléments d'addition par décantation ou oxydation au cours de la refusion (figures 48 et 49). Les éléments majoritaires dans les lingots sont le calcium, l'aluminium, le bismuth et l'argent. Les compositions en calcium ne sont pourtant pas celles attendues ; en effet, il a été constaté que, après refusion, les lingotins avaient une composition en calcium plus élevée de 200 ppm (en masse) que ce qu'ont donné les analyses chimiques initiales réalisées sur un des saumons, ainsi que les données du fournisseur (tableau 2). La masse des lingotins est précisément calibrée de façon à obtenir des charges prêtes pour la réalisation du mélange plomb pur et plomb-calcium nécessaire à la coulée des échantillons.

composition en ppm	Ca	Al	Sn	Bi	Mg	Ag	Ni	Cu	Sb	As	Zn	Cd
Composition fiche matière saumon PbCa METALEUROP (coulée 305)	1080	161	1	130	/	36	1	4	1	1	3	1
Analyse ICP MS/AES sur saumon METALEUROP coulée 305 (01/1998)	905 (±10%)	130 (±10%)	<0.5	105 (±10%)	/	44 (±10%)	<3	6 (±2)	<1	<2	<2	<1
Analyse ICP MS/AES sur lingotin après refusion des 150kg de PbCa (saumon METALEUROP coulée 305) (09/2004)	1140 (±23)	119 (±10%)	<1	111 (±10%)	1 (±10%)	42 (±10%)	<1	1 (±10%)	<1	<1	<1	<1
Composition fiche matière du plomb pur fourni par BUDIN et Fils (03/2000)	/	/	3	250	/	10	/	10	3	2	10	3

Tableau 2 : composition chimique des charges utilisées.

Les plaques coulées pour le plan d'expériences ont fait l'objet d'analyses systématiques de la composition chimique. Pour tenir compte des éventuelles hétérogénéités provoquées par les ségrégations de solidification, des prélèvements ont été réalisés dans les parties basses, intermédiaires et hautes des plaques. Globalement, les compositions réelles de nos plaques contiennent 200 ppm masse de calcium de plus que les compositions visées du fait de l'erreur faite au départ sur la composition des saumons. Ainsi le décalage de 200 ppm a été constaté à posteriori entre les nuances d'alliage visées pour cette étude et celles effectivement réalisées. Pour plus de clarté nous n'évoquerons dans ce travail que les compositions chimiques réelles issues des analyses chimiques des échantillons et non celles visées initialement par le plan d'expériences.

Les figure 48 et 49 représentent les moyennes calculées sur au moins trois analyses chimiques de chaque plaque coulée (bas, milieu et haut de plaque). Deux types d'alliages ont été analysés (alliage Pb-0,06%pdsCa pour les plaques Pl1 à Pl4 et Pl9 à Pl12, alliage Pb-0,1%pdsCa pour les plaques Pl5 à Pl8 et Pl13 à Pl17). Notons que la dilution des lingots de plomb-calcium par le plomb pur change le taux de calcium mais dilue également les autres éléments secondaires (Al, Bi, Ag…). A partir de ces alliages, il ne sera alors pas possible de découpler l'effet du calcium de celui des éléments secondaires.

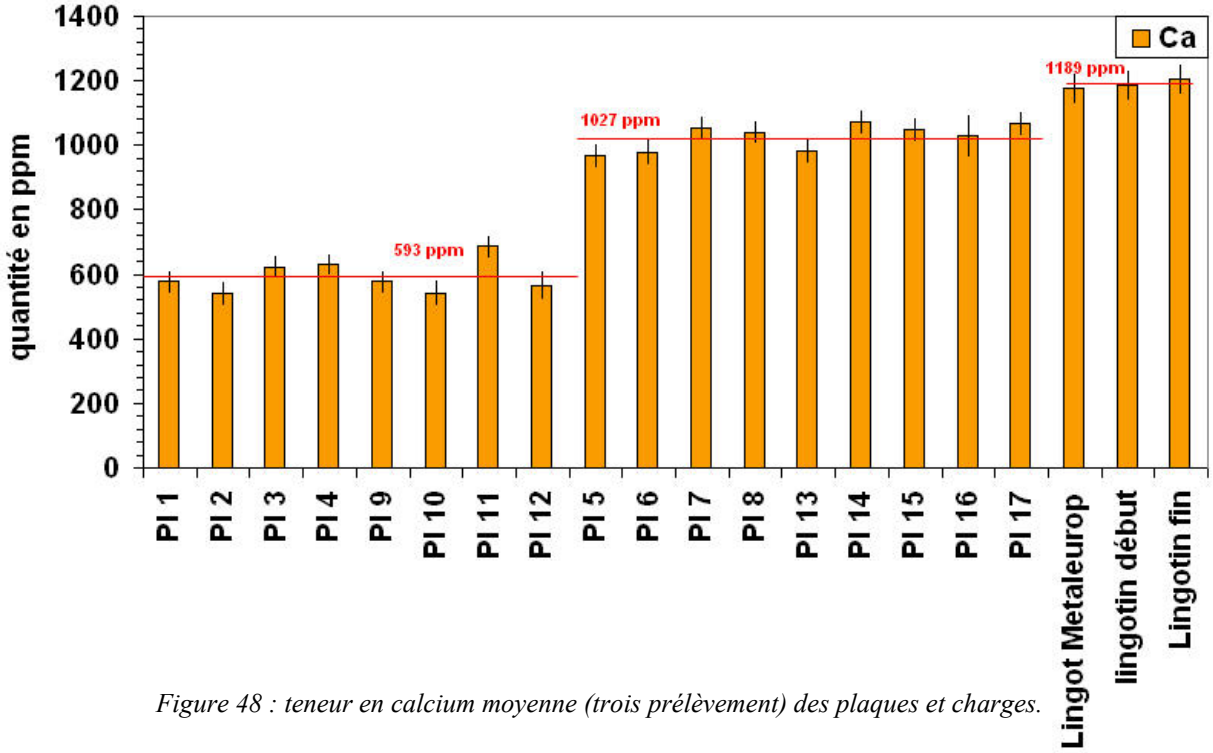


Figure 48 : teneur en calcium moyenne (trois prélèvement) des plaques et charges.

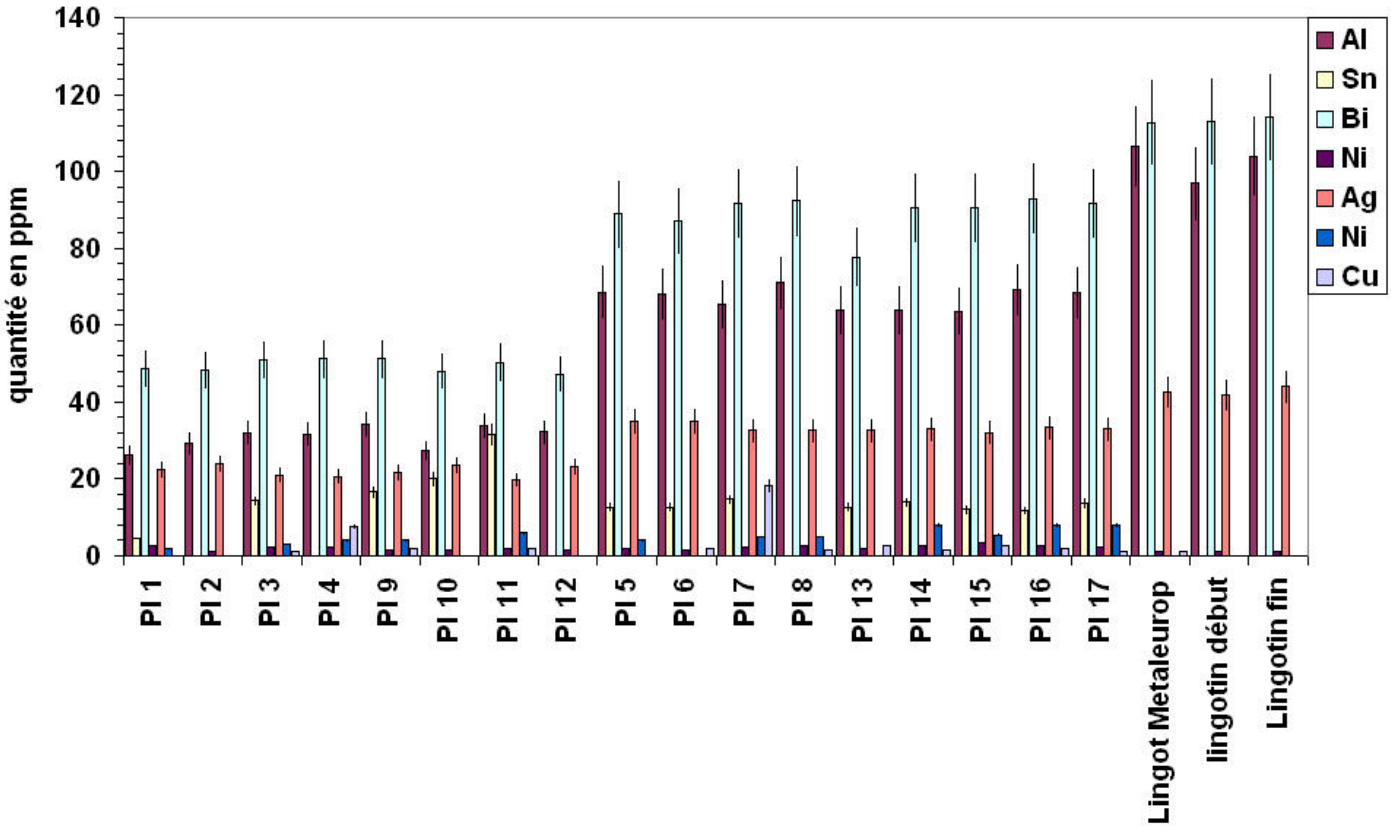


Figure 49 : teneur moyenne en autres éléments que le calcium pour les plaques et les charges.

Des analyses chimiques (ICP-MS et ICP-AES) systématiques faites en plusieurs endroits d'une même plaque montrent que les éléments sont répartis de manière parfaitement homogène, excepté pour le calcium (exemple PL 5 : figure 50). On constate des variations dépassant parfois 200 ppm sur une même plaque. Des analyses sur plusieurs plaques montrent qu'à l'échelle de la plaque, la répartition du calcium n'est pas corrélée avec la position du prélèvement dans la plaque (donc pas d'effet de ségrégation macroscopique du calcium lors de la solidification). Notons également que l'écart-type de l'ensemble des dosages du calcium sur l'ensemble des plaques coulées est de l'ordre de 110 ppm masse. Il est alors très difficile de viser une teneur en calcium prédéfinie en raison des problèmes de pertes par oxydation lors de la fusion et des difficultés pour obtenir par mesure une valeur représentative de la teneur en calcium de la pièce. Travailler à partir de charges issues d'une même coulée homogénéisée a permis de s'affranchir des problèmes de composition chimique.

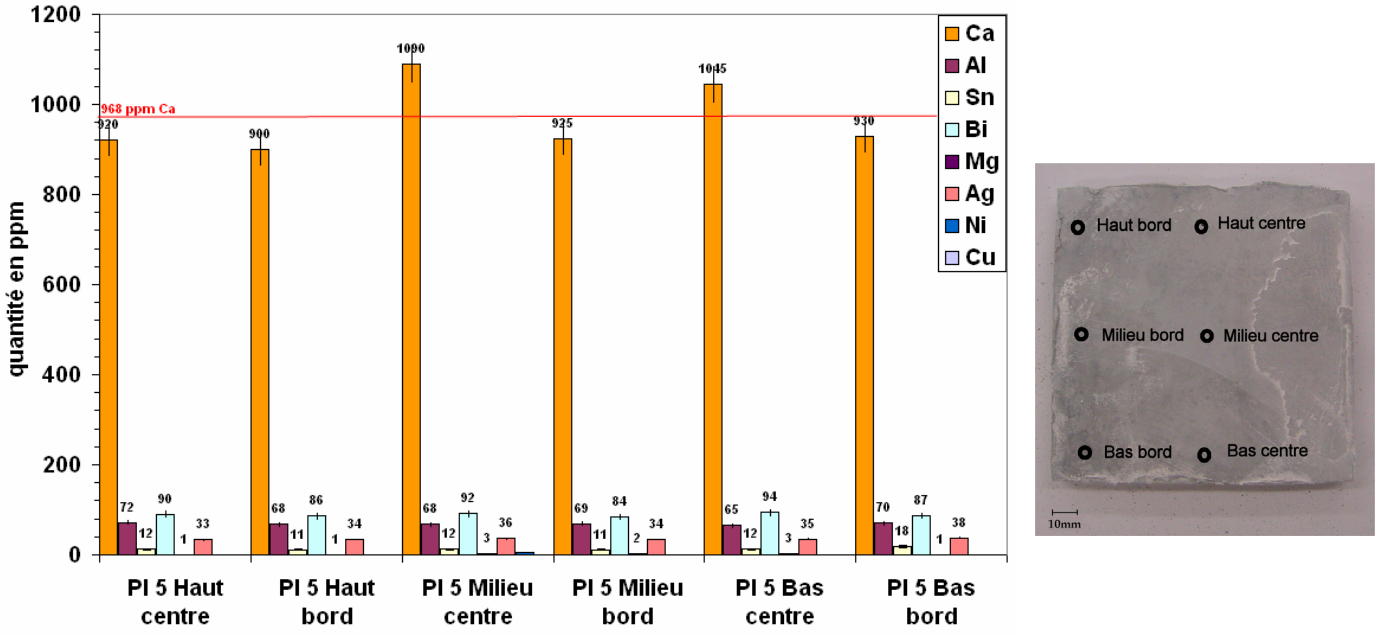


Figure 50 : composition chimique en fonction de la position de prélèvement sur la plaque Pl5.

III.1.2. Les méthodes de réalisation des échantillons

La coulée des échantillons dans des conditions bien précises a nécessité la mise au point de systèmes de coulée spécifiques pour l'étude. Les alliages industriels, ou de synthèse sont coulés sous forme d'éprouvettes, de formes adaptées aux moyens de caractérisations employés. La figure 51 représente de manière synthétique les principaux alliages, échantillons et moyens de caractérisation utilisés dans notre étude.

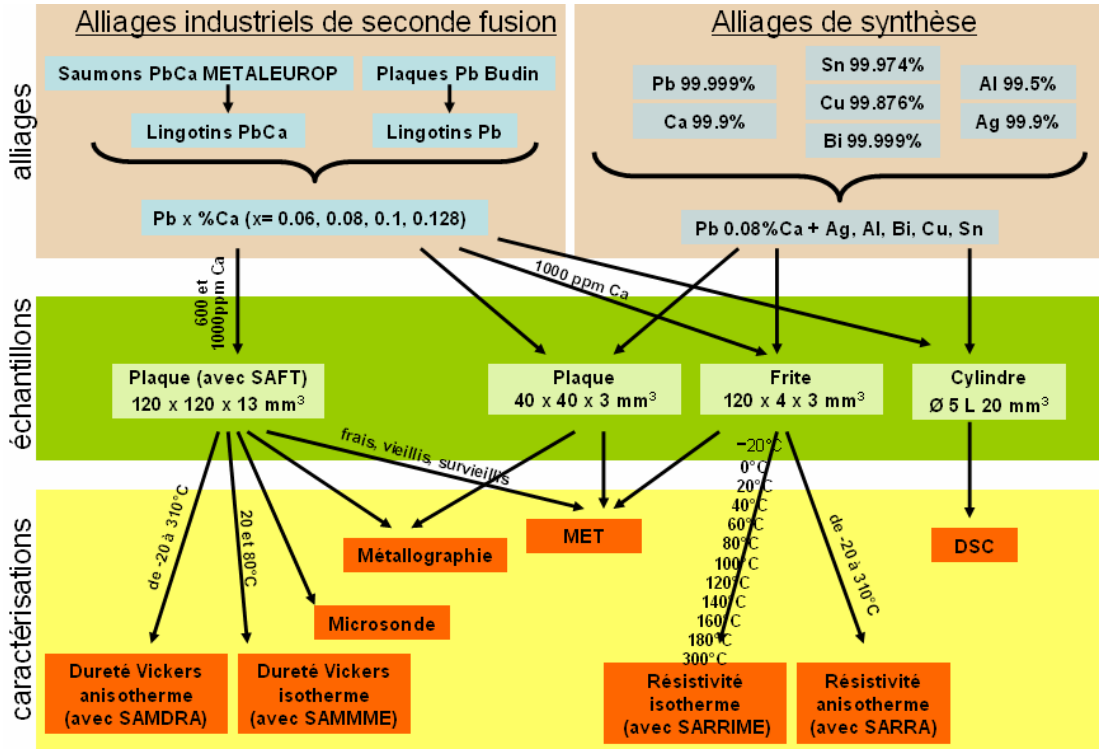


Figure 51 : synoptique partiel de l'élaboration et la caractérisation des échantillons.

Dans les paragraphes suivants, nous allons décrire les moyens mis en œuvre pour la réalisation de chaque type d'échantillon.

III.1.2.1. La coulée des plaques

III.1.2.1.a. La conception du système de coulée SAFT

(Système Automatisé de Fonderie et Trempe)

Les pièces en plomb-calcium étaient initialement réalisées avec une installation d'étude par la Société Industrielle de Combustible Nucléaire (SICN), une société sous-traitante travaillant pour le CEA. Les pièces sont désormais réalisées par le CEA sur une installation moderne de fonderie automatisée et instrumentée dédiée au plomb. L'installation de fonderie de la SICN (figure 52) permettait d'effectuer la fusion, la coulée et la trempe de pièces hémisphériques et de plaques. L'alliage était fondu dans un creuset en graphite chauffé par des colliers

chauffants. Une fois la température de coulée atteinte, une pastille se trouvant au fond du creuset était percutée pour libérer l'alliage qui allait remplir le moule.
On laissait refroidir à l'air le moule initialement préchauffé à une température légèrement supérieure à celle du liquidus. Juste avant que ne débute la solidification, l'ensemble creuset-moule était alors descendu au palan dans le bac de trempe. Ce système de coulée était efficace mais restait trop rudimentaire pour pouvoir assurer une bonne reproductibilité des paramètres. En effet, malgré les modes opératoires, le système ne permettait pas de contrôler avec exactitude les vitesses de trempe, les durées des opérations, la thermique des éléments et notamment celle du fluide de trempe.

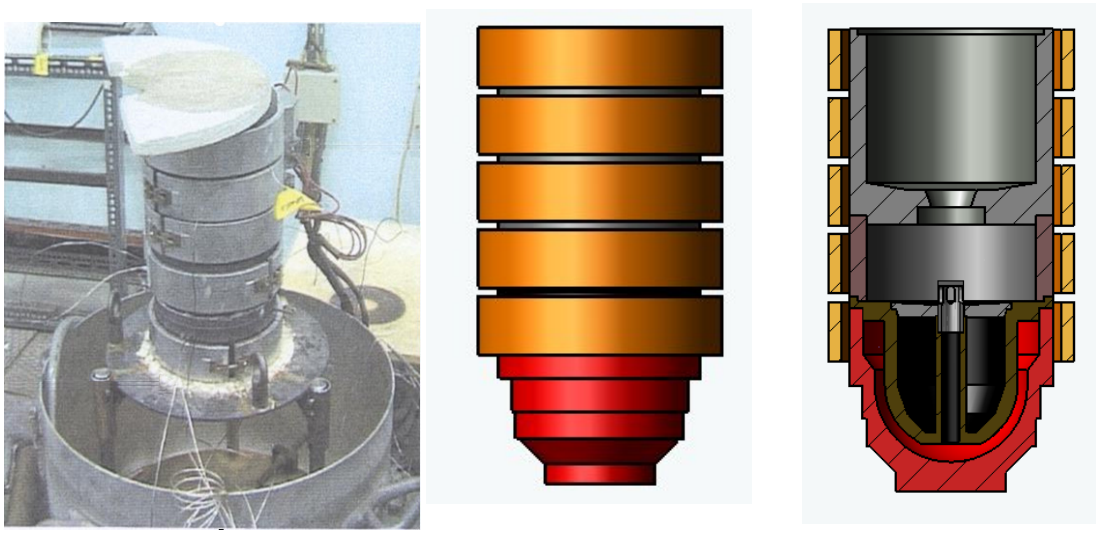


Figure 52 : photo et dessin de l'installation de coulée anciennement disponible à la SICN.

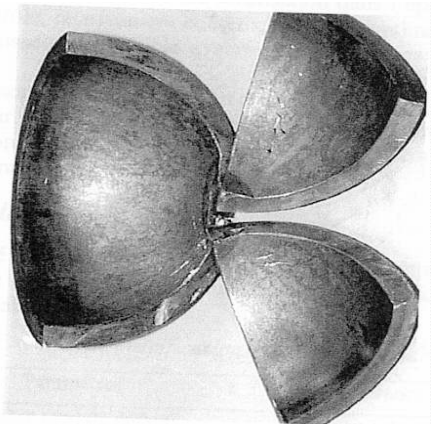


Figure 53 : sections d'une pièce hémisphérique en alliage Pb-0,08%pdsCa.

Lorsque les travaux de cette thèse ont débuté, la nouvelle installation de coulée du CEA n'était pas encore définie. La production des échantillons pour cette étude à donc nécessité la fabrication d'un système expérimental de fonderie (SAFT) avec un fonctionnement permettant de reproduire les conditions de coulée du CEA. De plus, il était important d'avoir une installation plus souple pour pouvoir faire varier de manière maîtrisée les paramètres du procédé afin d'étudier leur influence sur les pièces coulées.

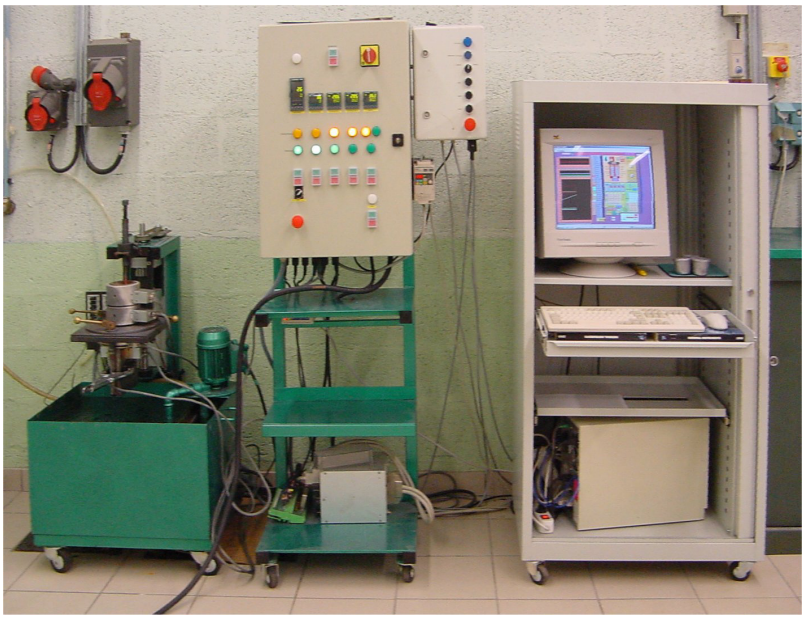


Figure 54 : installation automatisée de fonderie SAFT (Système Automatisé de Fonderie et de Trempe) développé à l'ENSAM de Cluny.

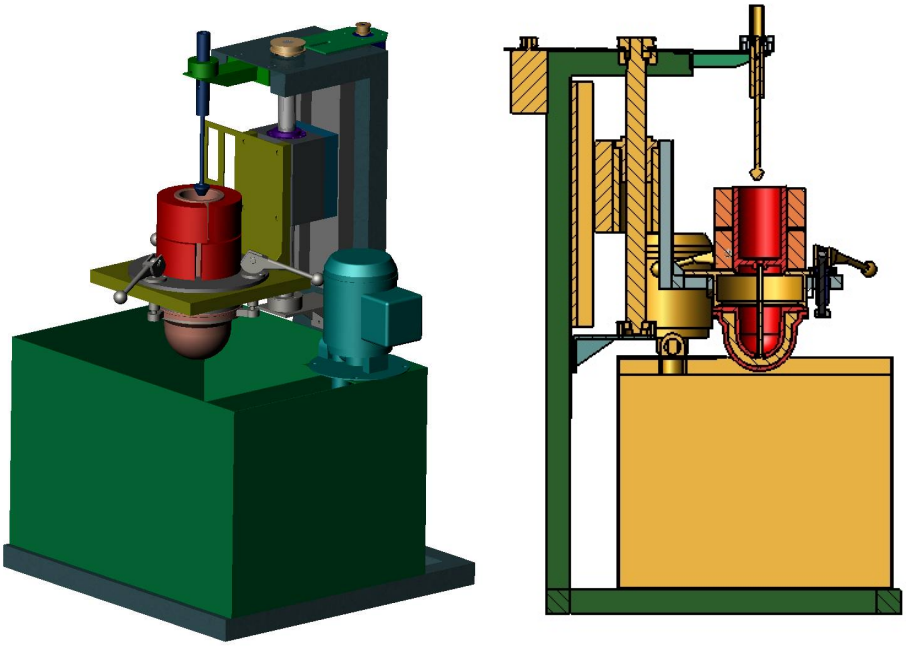


Figure 55 : système de coulée et de trempe SAFT.

Le système a été conçu sur le même principe que l'ancien système expérimental de la SICN. L'alliage est porté à fusion dans un creuset en acier réfractaire (figure 55). La descente du plateau support permet de faire la coulée par ouverture de la quenouille, puis la trempe à l'eau, assurant une sursaturation du calcium en solution solide dans le plomb à température ambiante.

Le système est entièrement géré par un programme développé spécifiquement sous LabVIEW (figure 56). Il permet de mesurer et tracer les températures du procédé, de gérer les paramètres des régulateurs, de piloter l'axe vertical et d'enregistrer les paramètres dans un fichier.

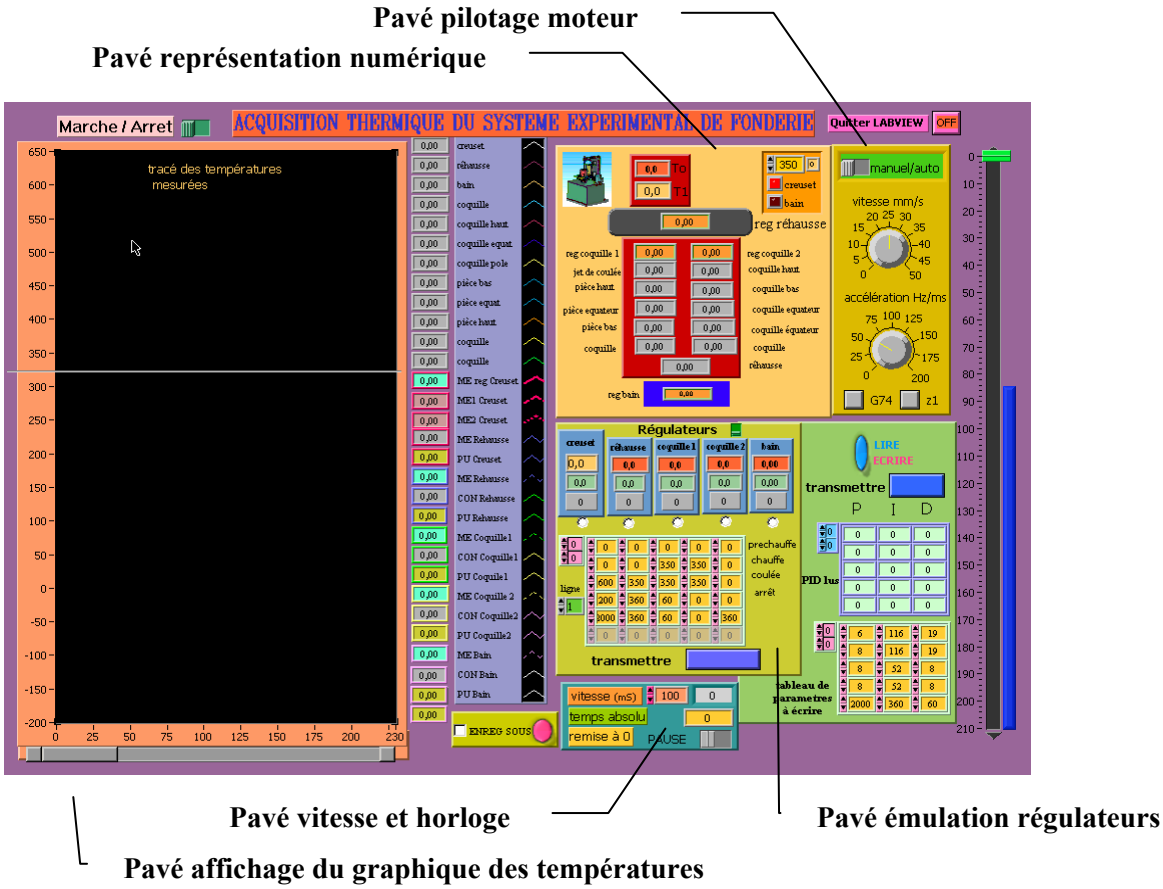


Figure 56 : programme de pilotage de SAFT.

Sur la face avant du programme principal on peut identifier 5 pavés regroupant les fonctions disponibles.

Le premier pavé, intitulé **" Pavé affichage du graphique des températures "** effectue le tracé sous forme d'un graphique indiquant l'évolution des températures mesurées sur 12 voies d'acquisition (thermocouples implantés dans le moule et la pièce). Ce graphique trace également les températures de consigne et les températures mesurées des cinq régulateurs.

Le deuxième pavé intitulé **" Pavé représentation numérique "** permet d'afficher les températures mesurées sur un schéma simplifié représentant le système expérimental de fonderie. Il est ainsi plus simple de visualiser l'état du process.

Le quatrième pavé intitulé **" Pavé vitesse et horloge "** gère la vitesse d'acquisition et le temps des séquences.

La cinquième pavé intitulé **" Pavé émulation régulateurs "** représentent la face avant des régulateurs et permet de les piloter à distance. D'autre paramètres sont affichés : les températures mesurées, les consignes et les puissances instantanées fournies aux l'éléments chauffants. Il est également possible de lire et modifier les paramètres PID des régulateurs et de charger des consignes de régulation prédéfinies.

La septième pavé intitulé **" Pavé pilotage moteur "** permet de gérer en manuel ou en automatique les déplacements de l'ensemble moule et creuset pour les phases de coulée et de trempe.

Afin de pouvoir faire varier les conditions de trempe, le bain de trempe contenant 60 litres d'eau est régulé thermiquement en froid (cryoplongeur 300W) ou en chaud (Thermoplongeur 300W) avec un régulateur PID auto-adaptatif. Ce système de régulation couplé à une pompe de brassage permet d'obtenir une température stable et maîtrisée du fluide de trempe. Le bac de trempe est muni d'un trop plein et d'une pompe de relevage permettant de conserver un niveau d'eau constant. L'eau est réinjectée dans le fond du bac pour réduire les phénomènes de caléfaction en surface de moule et les hétérogénéités thermiques. Le système permet d'effectuer des trempes continues ou étagées, avec des vitesses de descente allant de 0 à 60 mm/s.

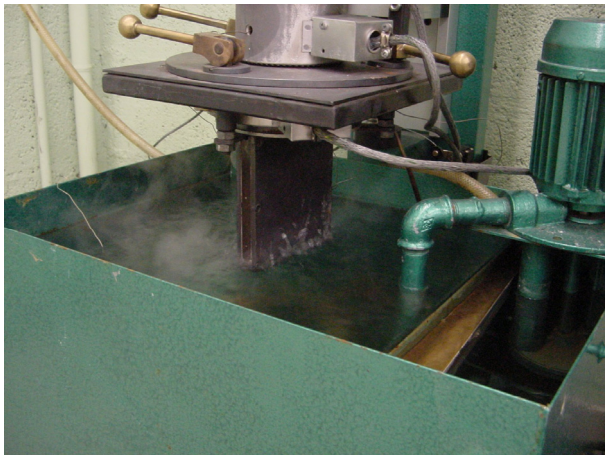


Figure 57 : SAFT en position de trempe.

Les alliages d'étude sont coulés dans deux types de moules au CEA. Un pour obtenir des pièces hémisphériques et le second des plaques. Les pièces hémisphériques sont coulées dans des moules constitués de deux matériaux différents. Le moule qui définit la surface externe de la pièce est en cuivre A1. Ce métal est choisi pour ses qualités conductrices favorables à la drasticité de la trempe. Le noyau qui définit la partie interne de la pièce est en graphite car le frettage de la pièce sur celui ci nécessite sa destruction pour effectuer le démoulage. Le noyau sert également de support à la pièce lors des manipulations. Pour les plaques, les deux parties du moule sont en cuivre.

Nos échantillons seront coulés sous forme de plaques conçues de manière à ce que l'alliage subisse les mêmes conditions thermiques que dans le cas des coulées en plaques du CEA. Le moule " plaque " est réalisé par assemblage. Il se compose de deux tôles de cuivre C1 montées sur un cadre. Le montage se fait par des boulons répartis sur le pourtour du cadre. Notons que les plaques peuvent facilement êtres changées pour des épaisseurs différentes ou des matériaux différents tels que le graphite. Il est ainsi possible d'étudier par exemple la structure obtenue par le gradient thermique asymétrique généré lorsque l'une des parois du moule est en graphite et l'autre en cuivre. Afin de limiter les effets de bord et garantir un comportement homogène de la plaque, le cadre n'est pas réalisé en cuivre, mais en acier à 17% de chrome pour assurer une résistance thermique plus grande (figure 58). Le flux de chaleur évacué généré par la trempe sera donc principalement perpendiculaire aux faces du moule induisant une solidification contrôlée et symétrique de la pièce par rapport au plan passant à mi-épaisseur.

Figure 58 : moule plaque.

Un système de leviers à cames permet de libérer le moule en quelques secondes afin de pouvoir le plonger rapidement (4 secondes) dans de l'azote liquide et figer les évolutions de l'alliage (figure 59).

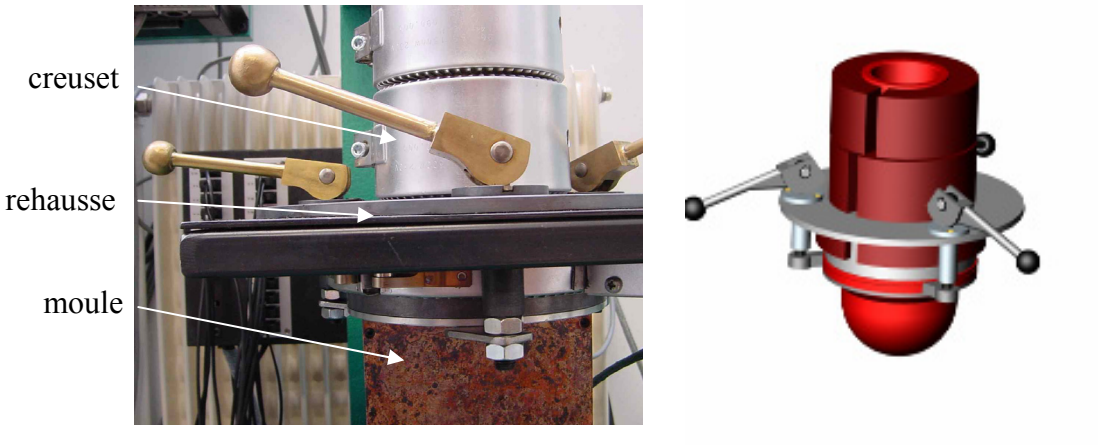


Figure 59 : système de fixation à cames.

III.1.2.1.b. La régulation thermique

La régulation thermique est le point le plus important du système expérimental de fonderie. Une attention particulière lui a été portée. Les cinq zones (creuset, rehausse, deux parties de moule, bain de trempe) sont chauffées par des colliers et des plaques chauffantes régulées avec des régulateurs à correction Proportionnelle Intégrale Dérivée (PID) adaptatifs.
Le premier régulateur, chargé de la régulation thermique du creuset, est plus évolué. Il est doté d'une seconde entrée de mesure. Il est alors possible de piloter la fusion de la charge avec deux thermocouples de type J (gamme de mesure de -180°C à 750°C). Le premier, implanté dans la paroi du creuset, sert au préchauffage du creuset et au début de la fusion, le second plongeant dans le bain liquide permet de réguler précisément la température du bain de fusion. Le programme de pilotage bascule automatiquement la régulation du thermocouple situé dans la paroi du creuset à celui immergé dans l'alliage lorsque la charge devient liquide (figure 60).

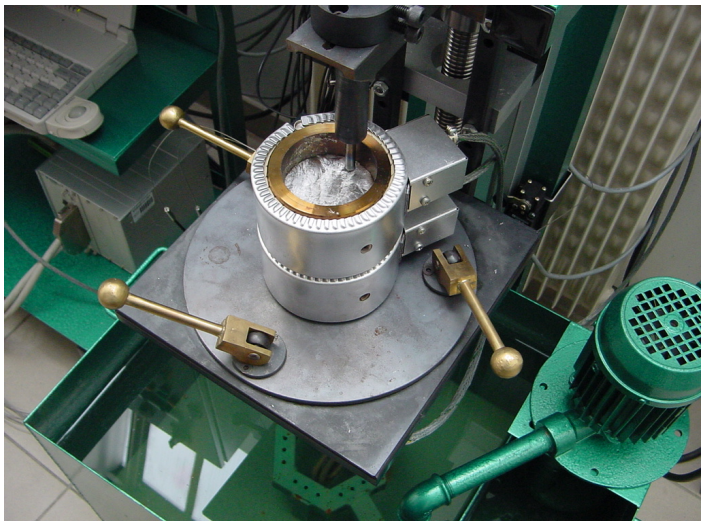


Figure 60 : creuset avec la charge en fusion.

Les régulateurs et la partie puissance ont été intégrés dans une armoire électrique. L'armoire est conçue comme un élément modulaire et pour plus de souplesse, les cinq zones de régulation sont indépendantes. L'intégralité des branchements se fait par des prises permettant ainsi de désolidariser la station de mesure de la machine de coulée.

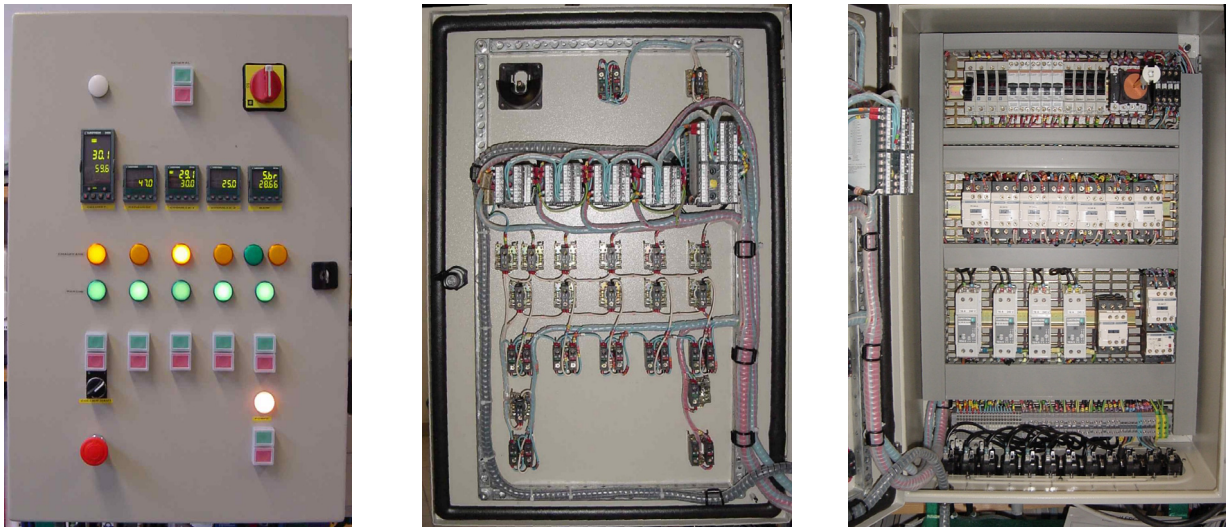


Figure 61 : armoire de régulation de SAFT.

III.1.2.1.c. La position des thermocouples sur le moule plaque

Des thermocouples permettent de suivre la thermique des moules pour réguler le préchauffage et le chauffage, ordonner le début de la trempe et suivre le refroidissement de la pièce.

Le système expérimental de fonderie dispose de 12 voies d'acquisition dont certaines sont implantées dans le moule. D'autres thermocouples sont positionnés dans la cavité interne du moule permettant de suivre la température de la pièce (après coulée) à mi-épaisseur et à 7 mm du bord des plaques. Ils sont répartis à différentes hauteurs du moule afin de mesurer les

écarts thermiques éventuels lors de la trempe. Les résultats issus de l'instrumentation couplés à la simulation numérique (PAM-CAST 2002 et Thercast) ont permis de valider les vitesses de refroidissement en fonction des conditions de trempe. Par la suite lors de la coulée de chaque plaque, seuls les trois thermocouples de bord sont utilisés. Afin de permettre leur extraction rapide (avant le refroidissement final à l'azote liquide), ils sont gainés de tubes inox qui resteront figés dans la plaque après solidification.

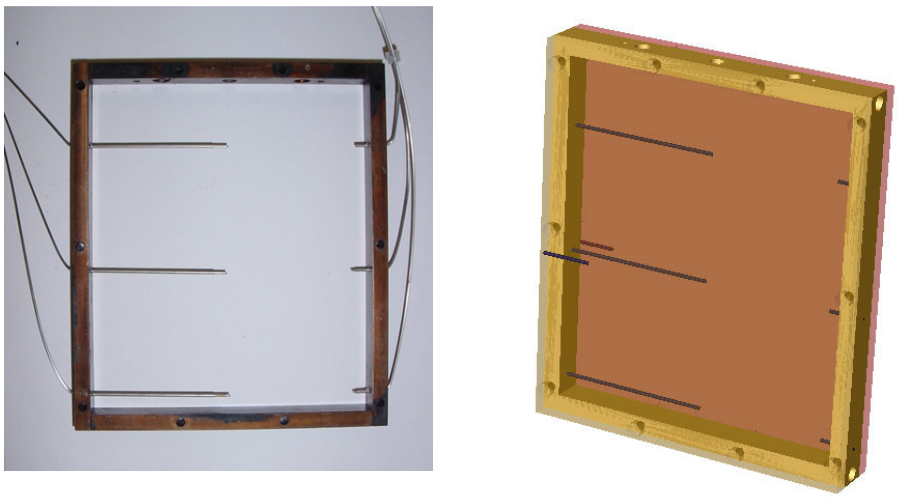


Figure 62 : implantation des thermocouples dans le moule plaque.

III.1.2.2. Les échantillons pour la mesure DSC

Les échantillons pour les mesures de DSC (Differential Scanning Calorimetry), réalisées à l'Université de Nancy, doivent avoir une forme cylindrique pour pouvoir être introduits dans les cellules du calorimètre. Ces formes ne peuvent pas être obtenues à partir des plaques et font l'objet de coulées spécifiques. Ces échantillons doivent être produits dans des conditions similaires aux autres géométries, ceci afin de permettre une étude métallurgique comparable. Des charges de cent grammes sont préparées et sont refondues en creuset alumine dans un four à atmosphère contrôlée. L'alliage porté à 700°C est ensuite décrassé et coulé dans un moule en aluminium (figure 63) refroidi à 0°C par de la glace. Après solidification, l'échantillon est démoulé et plongé dans l'azote liquide afin de figer toute évolution jusqu'au début des cycles de mesures de DSC.

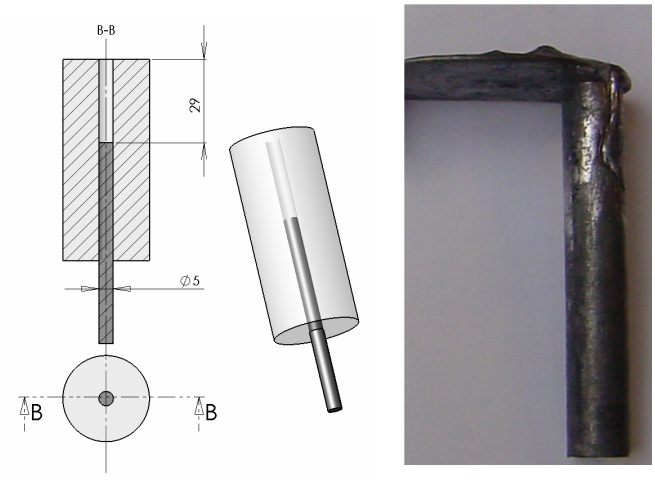


Figure 63 : moule et échantillon de DSC.

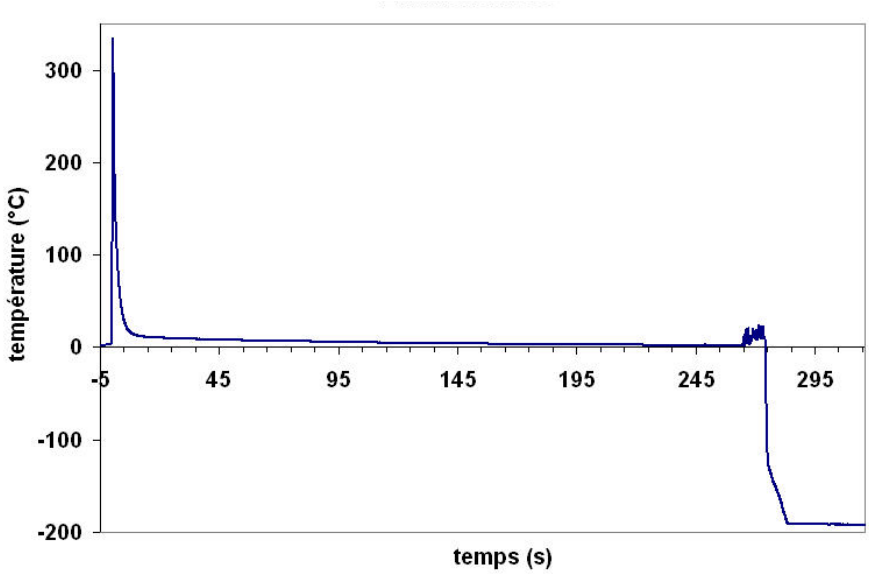


Figure 64 : évolution de la température lors de la coulée d'un échantillon de DSC.

Des coulées instrumentées ont permis d'évaluer les vitesses de refroidissement et les températures atteintes dans ces conditions opératoires. La figure 64 représente une courbe d'acquisition pour un thermocouple de constante de temps de 180 millisecondes et placé au centre de l'échantillon. Les vitesses de refroidissement en moule et dans l'azote liquide sont respectivement de 130 et 118 °C par seconde.

III.1.2.3. Les échantillons pour la mesure de résistance électrique

Les charges destinées à la production des échantillons pour la mesure de résistivité électrique sont refondues en creuset alumine à 550°C sous atmosphère contrôlée. Les mesures sont effectuées par la méthode des 4 points en ligne sur des échantillons mis sous forme de barreaux (100 x 3 x 2 mm^3) coulés en moule aluminium (figure 65). Les échantillons sont soit trempés avec le moule dans de l'eau glacée, puis conservés dans l'azote liquide, soit refroidis lentement pour ensuite être réhomogénéisés 1 heure à 310°C, puis trempés. Les vitesses de trempe sont de l'ordre de 120°C/s. La taille des échantillons a été optimisée de manière à ce que les faibles variations de résistance électrique décelées au cours du vieillissement de l'alliage soient suffisantes pour pouvoir être mesurées par un simple microvoltmètre.

Figure 65 : moule pour échantillons de mesure de résistivité 4 points en ligne.

III.1.3. L'échantillonnage des plaques

Les plaques de plomb (120 x 120 x 13 mm^3) obtenues par coulée sont découpées en échantillons (9 x 9 x 13 mm^3) qui sont conservés à différentes températures en vue de leur caractérisation. Afin de s'affranchir d'un début de transformation et permettre d'observer les premiers stades de transformation après la trempe, il est nécessaire de conserver les échantillons à basse température jusqu'à leur caractérisation. Une température de -50°C constitue un minimum pour permettre de ralentir temporairement les mécanismes de vieillissement. La nécessité de découper les plaques sous froid pour obtenir des échantillons nous a amené à concevoir un système de découpe spécial disposant d'un système de refroidissement.
Une scie pneumatique disposant de 11 lames permet d'effectuer une découpe rapide des plaques (figure 66). La vitesse et la pression de coupe sont réglables. La plaque est refroidie par aspersion d'azote liquide via une électrovanne. La température est régulée à -85°C par un régulateur Eurotherm 2408 dont la mesure est fournie par un thermocouple de type K inséré dans la plaque. Le système marche de manière autonome et permet de scier une plaque complète en 2 heures.

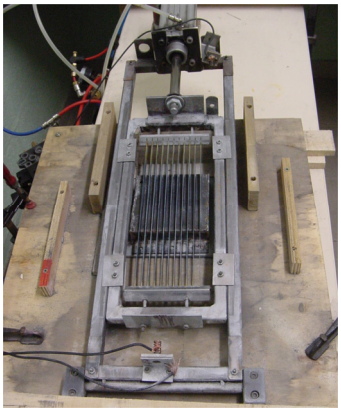


Figure 66 : système de découpe des plaques sous froid développé à l'ENSAM de Cluny.

Une fois découpés, les échantillons sont référencés et conservés dans l'azote liquide afin de bloquer toute transformation. Des bains d'huile de silicone thermorégulés permettent de mettre en vieillissement des échantillons à des températures censées reproduire différentes conditions de stockage des pièces (figure 67). Ces échantillons seront expertisés à différentes durées de vieillissement (âges).

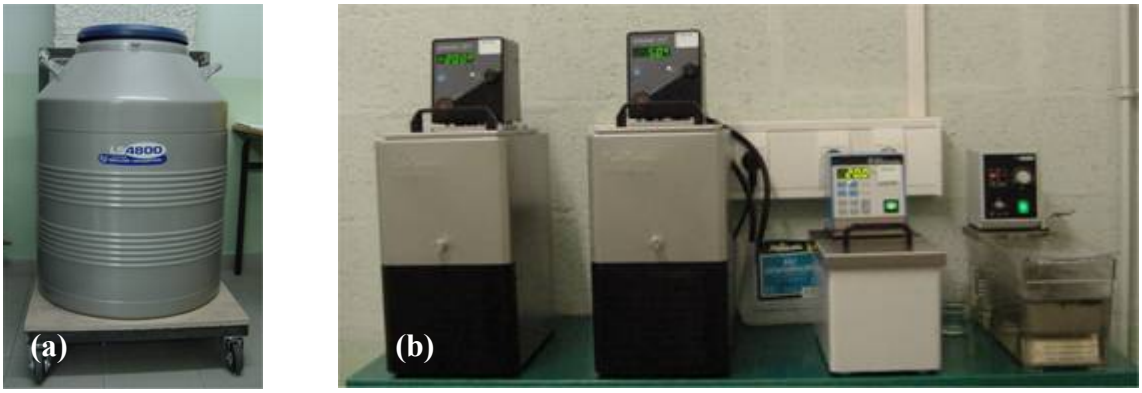


Figure 67 : réservoir cryogénique (a) et bains thermorégulés de vieillissement (b).

III.1.4. Les traitements thermomécaniques

Selon leur géométrie, les pièces sont susceptibles de se déformer plus ou moins facilement, en raison de la faible dureté du plomb. Afin de déterminer l'influence de ces déformations plastiques sur les phénomènes de vieillissement, nous avons appliqué différents taux de déformation sur des échantillons frais de trempe. Les déformations sont réalisées à basse température pour éviter à la fois le phénomène de recristallisation dynamique observable à température ambiante et le début du vieillissement. Les déformations plastiques sont réalisées par compression uniaxiale contrôlée des éprouvettes. Pour les échantillons utilisés en analyse thermique (DSC) et sur lesquels est étudié l'effet de l'écrouissage, la déformation plastique est produite par filage direct à froid, pour produire directement des échantillons cylindriques.

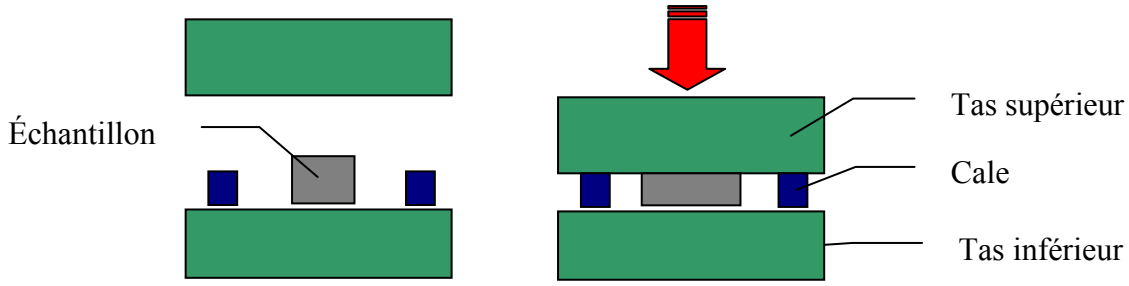


Figure 68 : schématisation de l'opération de déformation plastique des échantillons.

III.1.5. Les conditions d'élaboration

L'influence des conditions d'élaboration sur le vieillissement ont été déterminées grâce à la réalisation d'un plan d'expérience.

III.1.5.1. Le choix des paramètres

Une attention particulière a été portée à la structure des combinaisons du plan d'expériences qui conditionne la qualité du modèle. Il est construit en sélectionnant un ensemble de combinaisons dont la structure garantit les propriétés statistiques recherchées pour une bonne exploitation du modèle. Une orthogonalité au sens strict permet d'assurer l'indépendance des actions ; chacune contribuera aux variations de la réponse sans être perturbée par les autres. L'analyse de variance permet de conclure sur l'influence de chaque action. Le choix d'un plan de résolution supérieure à 3 permet de ne pas faire apparaître d'alias entre les facteurs et les interactions d'ordre 2.

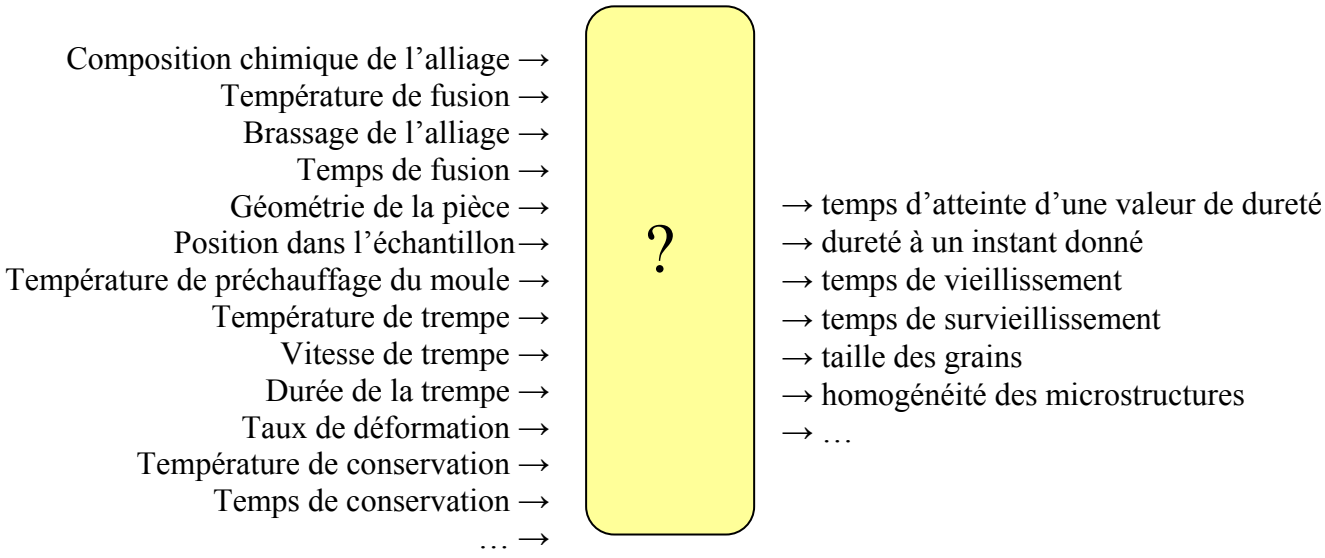


Figure 69 : quelques paramètres d'entrée et de sortie du système.

La figure 69 représente les principaux facteurs et les sorties du système que nous avons identifié d'après les expertises déjà réalisées et la bibliographie. Comme on ne peut pas réaliser toutes les combinaisons des paramètres, un choix est nécessaire. Seule une série restreinte de paramètres est étudiée à la suite d'un compromis entre le nombre de paramètres considérés comme influents et le nombre d'essais à réaliser :

- Facteur A - teneur en calcium
- Facteur B - vitesse de descente dans le bain de trempe
- Facteur C - température du bain de trempe
- Facteur D - durée du palier de fin de trempe
- Facteur E - température de vieillissement

Ces paramètres seront décrits précisément au paragraphe suivant. Les autres paramètres, identifiés ou non, seront figés afin de limiter les dispersions non maîtrisées. Nous souhaitons également étudier toutes les interactions d'ordre 2 que nous supposons non négligeables, notamment pour les paramètres B, C et D dont les effets sur la thermique sont pressentis comme fortement interdépendants.

Le modèle retenu est donc le suivant :

$$Y = K+A+B+C+D+E+AB+AC+AD+AE+BC+BD+BE+CD+CE+DE \quad \textit{Équation 5}$$

Un plan fractionnaire ne permet d'analyser qu'un sous-ensemble du modèle complet. Le sous-ensemble en question dépend du plan, et c'est là qu'interviennent les techniques de construction des plans d'expériences fractionnaires. En effet, pour le modèle donné, n'importe quel ensemble de combinaisons ne peut pas être choisi ; le nombre de combinaisons, mais aussi leur structure, sont très importants pour tenir compte des problèmes de confusion d'actions.

Les facteurs sont considérés comme linéaires et prendront 2 niveaux. Une table $L_{16}2^8$ de résolution 5 [BENOIST 1994] a été retenue pour la détermination des conditions d'élaboration de 16 plaques. Les conditions d'élaboration de ces plaques, numérotées de Pl1 à Pl16, sont résumées dans le tableau 3.

Les plans orthogonaux sont en principe répétés uniformément, de façon à conserver les propriétés d'orthogonalité. Or dans notre cas, il est difficile d'envisager de multiplier le nombre de coulées, déjà important. On se contentera de répéter une seule combinaison pour estimer l'erreur de répétitivité (plaque 17). Ces résultats ne seront pas intégrés dans la régression pour ne pas détruire les propriétés du plan.

Référence plaque	%pdsCa	Vitesse de descente dans le bain de trempe (mm/s)	Température de trempe (°C)	Durée du palier avant conservation sous froid (s)
Pl1	**0,06**	**4**	**5**	**10**
Pl2	**0,06**	**4**	**30**	**600**
Pl3	**0,06**	**30**	**5**	**600**
Pl4	**0,06**	**30**	**30**	**10**
Pl5	**0,1**	**4**	**5**	**600**
Pl6	**0,1**	**4**	**30**	**10**
Pl7	**0,1**	**30**	**5**	**10**
Pl8	**0,1**	**30**	**30**	**600**
Pl9	**0,06**	**4**	**5**	**600**
Pl10	**0,06**	**4**	**30**	**10**
Pl11	**0,06**	**30**	**5**	**10**
Pl12	**0,06**	**30**	**30**	**600**
Pl13	**0,1**	**4**	**5**	**10**
Pl14	**0,1**	**4**	**30**	**600**
Pl15	**0,1**	**30**	**5**	**600**
Pl16	**0,1**	**30**	**30**	**10**
Pl17	***0,1***	***4***	***5***	***10***

Tableau 3 : conditions de coulée des plaques relatives au plan d'expérience.

Nous verrons que la réalisation d'essais complémentaires au plan d'expériences (VI) sur d'autres types d'échantillons a été nécessaire afin de définir de manière individuelle l'influence de facteurs non explorés comme d'autres compositions en calcium, les déformations plastiques, la réhomogénéisation, la vitesse de trempe, ...

III.1.5.2. Les facteurs et leurs niveaux

III.1.5.2.a. Le pourcentage de calcium

Deux concentrations en calcium seront utilisées pour le plan d'expérience. Une valeur de 0,1%pdsCa car elle correspond approximativement à la composition péritectique de l'alliage et permet d'obtenir un durcissement optimum. Une seconde valeur de 0,06%pdsCa a été choisie pour étudier l'effet de la concentration en calcium sur le vieillissement de l'alliage. Nous n'avons pas souhaité tester la composition à 0,128%pdsCa dans le plan en raison du faible gain en dureté attendu et des risques de formation de précipités propéritectiques.

III.1.5.2.b. La vitesse de descente en bain de trempe

Nous effectuerons des trempes continues en faisant varier uniquement la vitesse de descente dans le bain. Une vitesse supérieure à 30 mm/s provoque un effondrement de la peau de pièce et des reprises de solidification (trempe à partir de l'état liquide). Les différentiels thermiques produits seraient également la cause d'hétérogénéités microstructurales qui induisent des dispersions supplémentaires.
Nous utilisons deux vitesses de trempe avec 30 et 4 mm/s. La première correspondant à la vitesse la plus rapide de trempe et la seconde approximativement à la vitesse utilisée dans la gamme de fabrication du CEA.

III.1.5.2.c. La température du bain de trempe

La température du bain de trempe est primordiale car elle influe sur la sursaturation de l'alliage en modifiant les vitesses de refroidissement et la température du palier de fin de trempe. On peut notamment constater que le temps entre la fin de la trempe et le démoulage complet du moule pour un second refroidissement à plus basse température, constitue un début de recuit. Nous utiliserons des températures de bain de trempe de 5 et 30°C. La température de 30°C étant proche de celle utilisée par le CEA. La seconde température de 5°C a été choisie pour étudier les effets d'une trempe plus drastique (meilleure sursaturation en calcium après la trempe).

III.1.5.2.d. La durée du palier de fin de trempe

La trempe permet de refroidir rapidement la pièce aux alentours de la température du bain de trempe de manière à obtenir une solution solide sursaturée à température ambiante. Les alliages de plomb-calcium évoluent ensuite rapidement à température ambiante, un second refroidissement est donc effectué dans l'azote liquide avant même que ne soit réalisé le démoulage pour figer l'évolution du matériau (nécessité de maintenir les pièces en dessous de -100°C pour bloquer les transformations). Le phénomène de caléfaction important qui se produit dans le bain d'azote liquide ne permet pas d'atteindre les mêmes vitesses de refroidissement que lors de la trempe à l'eau (1°C/s dans l'azote liquide contre 40°C/s dans l'eau). La solubilité du calcium est quasiment nulle à température ambiante, elle n'évolue

donc que très peu lors du refroidissement jusqu'à -196°C. Le refroidissement dans l'azote liquide est considéré comme suffisamment rapide pour admettre que les échantillons n'ont pas le temps d'évoluer.
Nous ferons varier le temps du palier de fin de trempe ($T_{stabilisation}$) avant le refroidissement final à l'azote liquide (figure 70). Le temps de stabilisation est compté à partir du moment où les mesures des thermocouples implantés dans la pièce affichent un écart inférieur à 5°C par rapport à la température de régulation du bain de trempe.

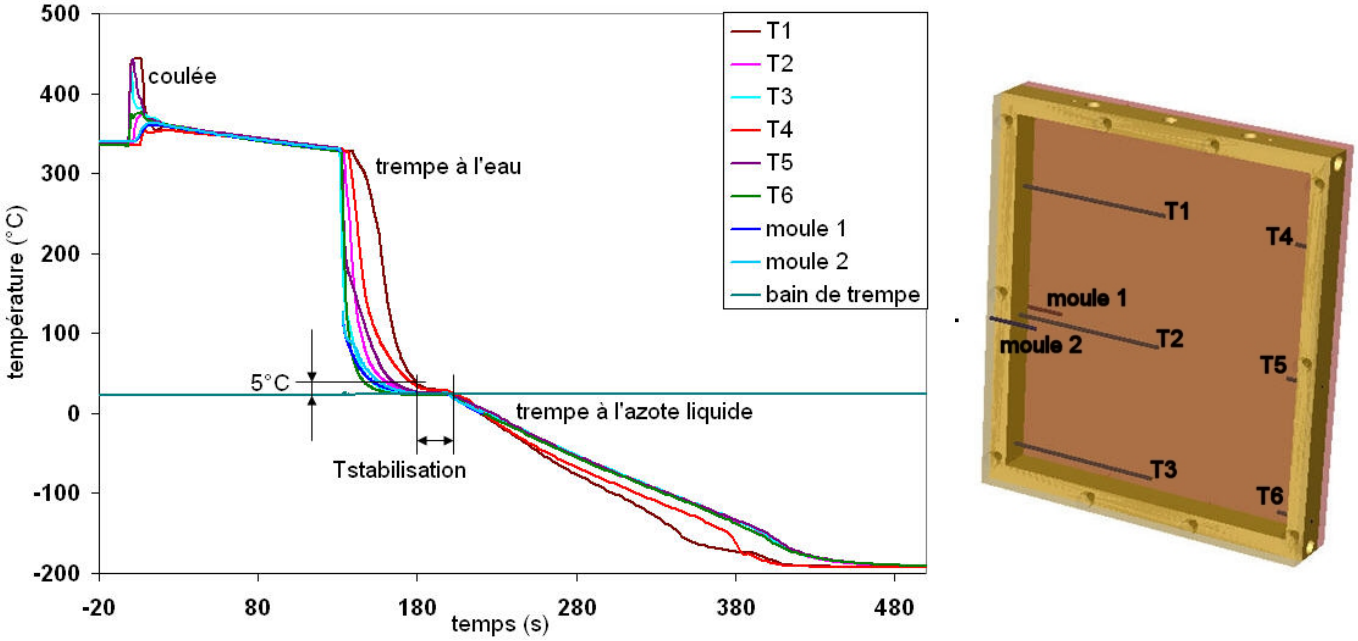


Figure 70 : mesures expérimentales du refroidissement des moules.

La durée du palier de trempe la plus faible sera de 10 secondes. Ce temps correspond au temps minimal pour remonter le moule, le retirer du système de fonderie et le tremper dans l'azote liquide. La seconde valeur utilisée dans le plan sera de 600 secondes, ce qui correspond au temps de démoulage de la pièce nécessaire lors des coulées industrielles.

III.1.5.2.e. La température de vieillissement

Afin de bloquer, retarder ou accélérer les mécanismes du vieillissement pour permettre de les observer, les échantillons sont réchauffés depuis la température de l'azote liquide et maintenus à des températures données (III.1.3). Le plan d'expérience prévoit des températures de vieillissement correspondant à différentes configurations de stockage. La température de vieillissement de référence est la température ambiante, soit 20°C. D'autres températures ont été choisies, comme -20°C pour correspondre à une conservation en congélateur, 5°C pour une température de conservation en réfrigérateur et 40°C pour correspondre à une température de stockage caniculaire. Une température de vieillissement de 80°C a également été utilisée pour accélérer de manière très importante les transformations pour permettre d'observer le survieillissement. Sur chaque plaque coulée, on prélèvera des échantillons destinés à être caractérisés par les méthodes développées spécialement dans notre étude (métallographie et mesure de dureté). Le but est de suivre l'évolution du vieillissement des échantillons définis en fonction de leurs paramètres d'élaboration. On statura ensuite sur l'effet de chaque facteur sur les cinétiques de vieillissement en fonction des écarts des paramètres par rapport à la gamme CEA.

On prendra soin pour chaque coulée, de préserver plusieurs échantillons frais de trempe (état sursaturé conservé à -196°C), pouvant servir soit comme échantillon d'étude pour diverses techniques d'analyse, soit comme échantillon témoin par rapport à une modification (vieillissement accéléré ou ralenti en fonction de la température de stockage par exemple).

III.1.5.2.f. La température de fusion

La température de fusion du plomb a une influence sur le produit moulé. Les charges, composées en partie de plomb-calcium hyperpéritectique (taux de calcium supérieur à 0,1%pds), présentent des précipités propéritectiques Pb_3Ca facilement identifiables par leurs formes géométriques (figure 71). Il est donc nécessaire de chauffer suffisamment longtemps et à une température supérieure au liquidus de l'alliage afin de dissoudre ces précipités (la température de fusion des précipités Pb_3Ca est de 647°C).

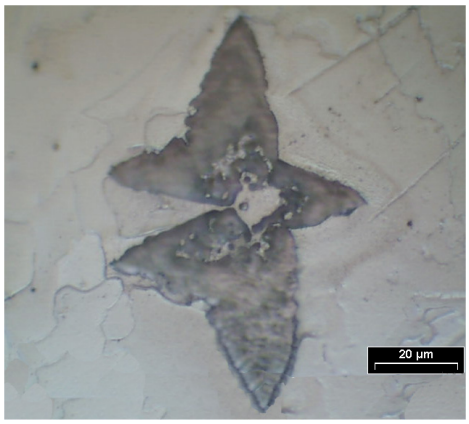


Figure 71 : Précipité propéritectique Pb_3Ca dans un lingot survieilli à 0,128%pdsCa.

Il faut également éviter les températures trop élevées susceptibles d'accroître le phénomène d'oxydation du calcium et de détruire les germes intervenant lors de la solidification. Pour une température de coulée de 450°C, aucun précipité propéritectique Pb_3Ca provenant des charges n'a pu être mis en évidence. On peut donc considérer que cette température est suffisante pour assurer leur dissolution complète. La durée de la fusion ne devra pas excéder 13 minutes pour être conforme à la gamme CEA. Ce temps est suffisamment court pour ne pas produire de perte significative du calcium par oxydation (figure 41) et suffisamment long pour permettre la fusion complète de la charge.

III.1.5.2.g. La température de préchauffage du moule

Les moules sont préchauffés pour permettre d'effectuer le remplissage complet en phase liquide et laisser décanter l'alliage avant que ne débute la trempe. Cette opération a également pour but de minimiser la surchauffe lors de la fusion et d'éviter une solidification non maîtrisée (risque d'hétérogénéités structurales et de défauts de santé matière). La température de préchauffe des moules sera fixée à 340°C (10°C au dessus du liquidus). Après un début de refroidissement lent du métal liquide dans le moule, la trempe débutera à partir du moment où un des thermocouples instrumentant le moule atteindra la température du solidus, soit une température d'environ 329°C.

III.2. LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION

III.2.1. La préparation métallographique

La préparation métallographique des échantillons de plomb ou d'alliages de plomb présente des difficultés en raison de leur faible dureté. Les déformations occasionnées lors de la préparation de l'échantillon peuvent provoquer des phénomènes de recristallisation en surface à température ambiante (figure 72). Le plomb a également tendance à former une couche lubrifiante (tartinage ou beurrage) qui encrasse les disques de polissage et réduit le taux d'enlèvement de la matière.
De nombreuses méthodes de préparation métallographique du plomb ont été mises au point [METALHANDBOOK 9], [COMETT 1993], [HILGER 1990]. Elles sont toutes plus ou moins longues et évoluées pour pallier la faible dureté du plomb. Deux techniques de préparations métallographiques seront principalement utilisées pour nos observations :

- un polissage chimique pour les échantillons vieillis ou survieillis qui évoluent très lentement et peuvent être préparés à température ambiante,
- un polissage électrochimique sous froid sera préféré pour l'observation des premiers stades de vieillissement (conservation de la chaîne du froid).

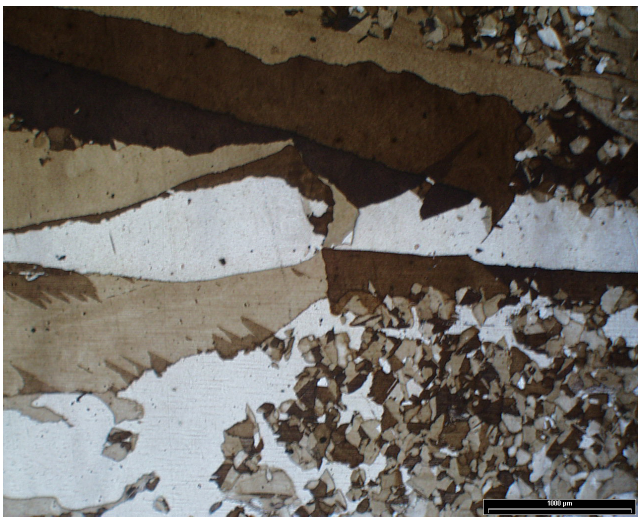


Figure 72 : échantillon d'un alliage Pb-0,6%pdsCa partiellement recristallisé après un polissage trop brutal.

III.2.1.1. Le polissage chimique

La procédure du polissage chimique consiste en un prépolissage sous eau au papier abrasif de grains 80, puis 800 pour obtenir une surface plane. Les échantillons ne sont généralement pas enrobés pour éviter de les echauffer lors de la polymérisation de la résine et permettre un bon polissage chimique. La préparation se poursuit par un polissage chimique de plusieurs minutes, avec un mélange acide acétique glacial et eau oxygénée (30%) avec un rapport des volumes 3/1 respectivement, de manière à éliminer la couche superficielle écrouie. Ce polissage a pour inconvénient de faire apparaître un léger relief sur la surface des échantillons. Le mélange acide acétique et eau oxygénée doit être préparé juste avant l'utilisation à cause d'une décomposition rapide de l'eau oxygénée.

La préparation est ensuite poursuivie par une attaque métallographique de 10 à 30 secondes avec un réactif composé de molybdate d'ammonium (100g) et d'acide citrique (250g) en solution aqueuse (1 litre) [METALHANDBOOK 7]. Après cette attaque, les échantillons sont d'abord lavés sous eau, puis à l'alcool et séchés. Un temps d'attaque trop important (supérieur à la minute) va révéler plus fortement la structure de fonderie au dépend de la structure de vieillissement. Il est donc conseillé de faire plusieurs essais avec des attaques successives.

III.2.1.2. Le polissage électrochimique

Dans le cas de l'observation d'échantillons frais de trempe, les transformations débutent dans les premières secondes à température ambiante avec le déplacement des fronts des transformations discontinues. Seule une préparation sous froid permet d'en bloquer les mécanismes jusqu'à l'observation. Nous avons pu montrer à partir de mesures de résistivité que la décomposition de la solution solide est bloquée en dessous de -160°C (IV.2). L'expérience montre qu'en dessous de -50°C, la première transformation est suffisamment ralentie pour ne pas se développer de manière significative durant la préparation métallographique. Les contraintes de préparation métallographique que sont la conservation de la chaîne du froid et la faible dureté du matériau font du polissage et de l'attaque électrochimique les meilleures techniques de préparation. La technique utilisée consiste en un polissage électrochimique à -50°C suivi par une attaque métallographique. La cellule de polissage est composée d'un bécher de 10 cm de diamètre. L'anode constituée par l'échantillon est suspendue au centre du bécher. Une tôle, en acier inoxydable, disposée face à l'échantillon à polir forme la cathode. L'électrolyte composé de 5% d'acide perchlorique dans l'alcool éthylique, est maintenu à -50°C dans un bain d'alcool refroidi par un cryoplongeur thermorégulé. La tension appliquée à la cellule est de 30 à 40 V et la densité de courant de 0,3 à 0,6 A/cm^2. Un temps de polissage de 45 minutes permet d'éliminer complètement les rayures de polissage et donne une surface plane et brillante. Des mesures dimensionnelles des échantillons ont permis d'évaluer l'épaisseur de matière enlevée à 0,1 mm. L'électrolyte est brassé par une hélice en inox de manière à éviter l'échauffement de l'échantillon, ainsi que la stratification de la solution.
Hilger [HILGER 1990] a largement utilisé cette technique pour visualiser la structure fraîche de trempe ainsi que les premiers stades des transformations [COMETT 1993] en réalisant des attaques chimiques à répétition à 20°C. Dans notre cas, les alliages observés sont plus concentrés en calcium et évoluent rapidement. Les temps nécessaires pour l'attaque métallographique au molybdate d'ammonium et à l'acide citrique sont trop longs. Nous préférons réaliser les attaques avec le même dispositif basse température que pour le polissage, mais en utilisant une tension de 5 à 6 volts durant 7 à 8 secondes. Il est ainsi possible de réaliser des attaques successives en passant l'échantillon à intervalles de temps réguliers d'un bain d'alcool à 20°C à la solution d'attaque à -50°C.

Les échantillons sont observés sur un microscope de marque Olympus équipé d'une caméra numérique. Les observations sont faites à plusieurs grossissements de manière à visualiser les transformations et les éventuelles structures de survieillissement uniquement visibles à forts grossissements lorsqu'elles apparaissent.

III.2.2. Les mesures de dureté en régime isotherme et anisotherme

III.2.2.1. Introduction

La mesure de dureté est un essai mécanique très utile puisqu'il permet dans notre cas de suivre l'évolution des propriétés mécaniques des alliages de plomb, soit de manière indirecte les transformations microstructurales, qui se manifeste par des augmentations de dureté suivies d'une chute de celle-ci. C'est un essai simple et qui est régulièrement utilisé comme indice de caractérisation de l'état de vieillissement de ces alliages. L'essai Vickers a été choisi pour sa capacité à définir une mesure pour une large gamme de dureté et notamment pour des matériaux mous comme le plomb sans laisser d'empreintes de dimensions trop importantes. Ceci présente l'avantage de permettre la réalisation d'un nombre important d'indentations sur une même surface d'échantillon.

III.2.2.2. La préparation des échantillons

Les échantillons destinés aux mesures de dureté sont constitués de blocs de 9 x 9 x 13 mm^3 obtenus à partir des plaques coulées et trempées, puis découpées à basse température (III.1.2.1.a). Du fait de sa faible dureté, le simple fait de polir du plomb au papier abrasif, produit un écrouissage des surfaces faussant les mesures de dureté (figure 72). Comme pour la préparation métallographique, un polissage mécanique puis électrochimique sous froid doit précéder toute mesure de dureté sur l'échantillon frais de trempe. Les échantillons déjà vieillis seront préparés avec un polissage chimique à température ambiante beaucoup plus simple à mettre en œuvre (III.2.1.1).

III.2.2.3. La macrodureté

L'essai de dureté est représentatif de la résistance mécanique d'un matériau et consiste à imprimer dans la pièce un pénétrateur sous une charge P (figure 73). Le pénétrateur, en diamant, est une pyramide à base carrée d'angle au sommet de 136°. Après retrait de la charge, on mesure les diagonales d_1 et d_2 en millimètres, de l'empreinte laissée sur la surface. La dureté est définie par l'expression :

$$HV = \frac{1{,}854 \times P_{(kgf)}}{\left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2} \qquad \textit{Équation 6}$$

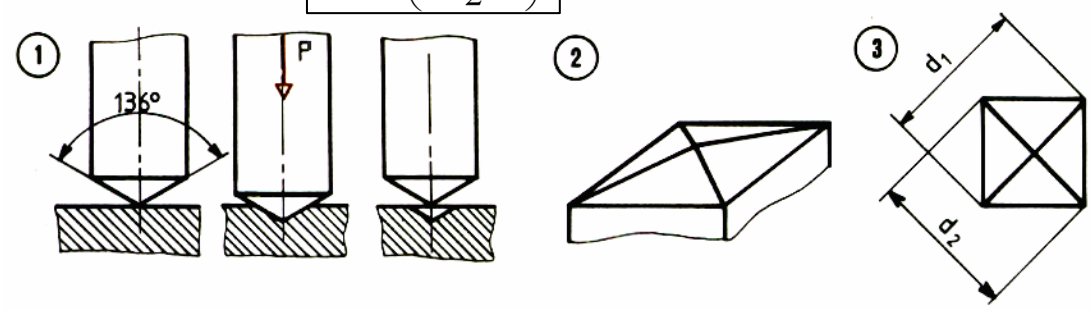


Figure 73 : schéma de principe de la mesure de dureté Vickers [NF A03-154].

Les mesures sont réalisées sur un duromètre Diatestor 751 Instron Wolpert avec une charge de 3 kgF. La détection d'éventuelles dérives du duromètre est suivie par des mesures régulières sur un bloc de plomb pur qui sert d'étalon de référence, permettant de garantir la reproductibilité des mesures sur plusieurs années. La sensibilité au fluage impose de contrôler la durée du maintien de la charge. Dans notre cas, nous la limitons à 5 secondes. La macrodureté permet d'obtenir une valeur moyenne de la dureté avec une taille d'empreinte de l'ordre de 0,5 mm.

La figure 74 qui représente une cartographie en microdureté (0,1 kgf) d'un échantillon (9 x 13 mm^2) vieilli illustre les fortes hétérogénéités locales d'un alliage de plomb-calcium obtenu par fonderie. Ces hétérogénéités sont dues pour une partie aux structures de solidification et aux gradients de compositions chimiques causés par les ségrégations induites lors de la solidification. Les alliages de plomb-calcium subissent une série de transformations discontinues durcissantes puis adoucissantes. Le fait que ces transformations soient discontinues est la cause des plus fortes hétérogénéités des caractéristiques mécaniques. Il est ainsi difficile de déterminer la dureté moyenne d'un échantillon pour un état de vieillissement donné à partir d'un nombre restreint de mesures.

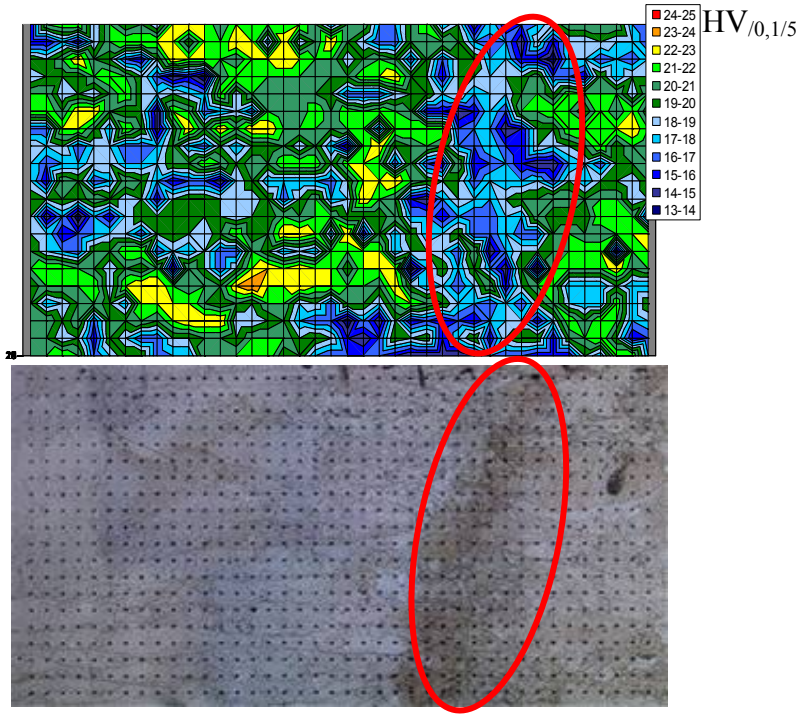


Figure 74 : cartographie en microdureté Vickers et métallographie d'un échantillon d'alliage Pb-0,1%pdsCa vieilli une semaine à 20°C. Mise en évidence de la zone de fin de solidification plus tendre.

Le macroduromètre a été équipé d'une platine chauffante thermorégulée par circulation d'eau de manière à réaliser des mesures in situ à une température de vieillissement de 40°C. Les hétérogénéités des transformations font que la macrodureté n'est pas un moyen fiable et reproductible pour permettre l'étude fine des différentes transformations.

La figure 75 représente l'évolution de la dureté à 40°C sur deux échantillons présentant des teneurs en calcium différentes. Chaque point est constitué de 10 mesures effectuées sous une charge de 3 kgF. On peut remarquer que malgré le nombre important de mesures, les courbes

ne sont pas suffisamment précises pour identifier clairement les temps de début et de fin des transformations. Ainsi, sur des alliages similaires, Borchers et al. [BORCHERS 1973] et Kelly [KELLY 1985], effectuent respectivement des moyennes de 30 et 50 valeurs de manière à obtenir des courbes représentatives de l'évolution de l'alliage. La multiplication des relevés devient alors fastidieuse et difficilement réalisable dans un temps suffisamment court pour permettre l'étude des premières transformations très fugaces et ce d'autant plus si on veut suivre plusieurs dizaines d'échantillons en parallèle sur de longues périodes de temps.

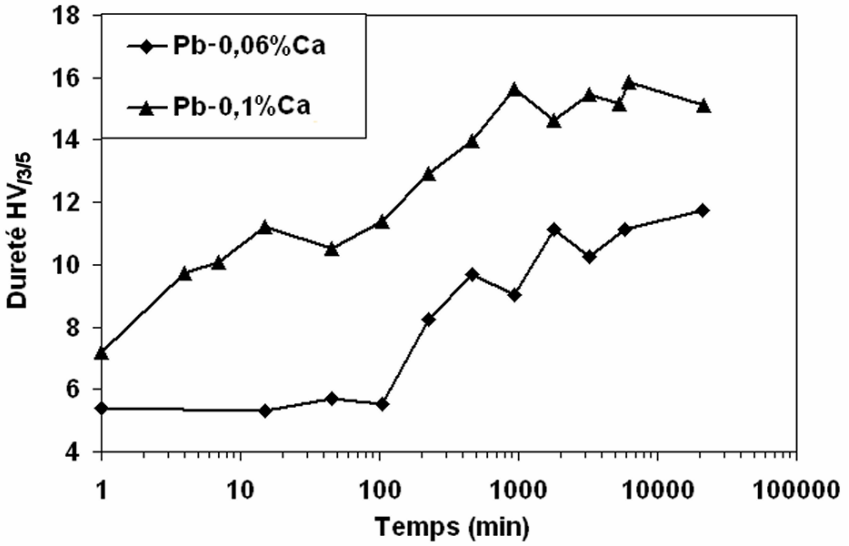


Figure 75 : courbe de vieillissement à 40°C pour deux compositions en calcium.

III.2.2.4. La microdureté avec SAMMME

(Système Automatisé de Mesure de Microdureté Multi-Echantillons)

Nous venons de voir (III.2.2.3) qu'il est difficile de caractériser l'état d'un échantillon sans multiplier les points de mesure pour obtenir une valeur représentative de la dureté moyenne.
Notons également qu'avec cette méthode, on ne prend pas en compte la dispersion des mesures (valeurs maximales – valeurs minimales). Les courbes de dureté présentées ne montrent que des moyennes (figure 75), elles masquent les retards locaux des transformations, occultant une partie importante de l'information. Nous avons établi un nouveau protocole de mesures automatisées qui consiste à réaliser un grand nombre de relevés de dureté en fonction du temps. Nous considérons alors la valeur moyenne de la dureté mais aussi l'ensemble des points de mesure. Ceci nous permet de tracer une courbe enveloppe mettant mieux en évidence les temps de début et de fin des transformations discontinues.
Un Système Automatisé de Mesures de Microdureté Multi-Echantillons (SAMMME) a été conçu de manière à pouvoir réaliser une multitude de points de mesure à partir de l'adaptation d'un ancien microduromètre de type LECO AMH2000 (figure 76). L'automatisation des mesures présente l'avantage triple de réduire l'intervention humaine, de planifier le séquentiel des indentations et de multiplier fortement le nombre de relevés. Ainsi ces mesures ont permis de mettre en évidence une hétérogénéité locale des échantillons en terme de séquences de transformation : certaines zones transformées cohabitent avec des zones non transformées par les premières réactions discontinues entraînant une forte dispersion des mesures de dureté pour un temps donné de vieillissement.

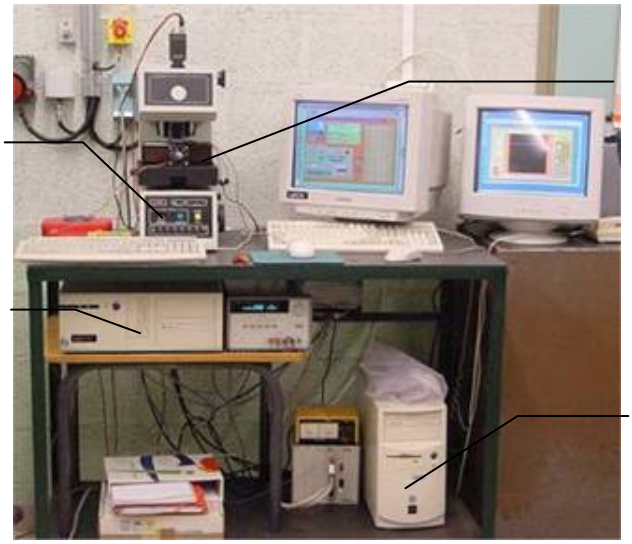


Figure 76 : SAMMME.

Le choix de la charge d'indentation a une importance toute particulière du fait de l'hétérogénéité locale de la dureté à l'échelle du grain (quelques centaines de micromètres) lorsque se déroulent les transformations discontinues. Plus l'empreinte réalisée sera grosse, plus elle aura tendance à donner une moyenne de la dureté entre les zones transformées et celles encore non transformées. Nous avons pu montrer que, dans notre cas, la charge n'a pas d'influence significative sur la dureté moyenne, mais uniquement sur l'écart-type (l'écart-type des mesures est réduit approximativement de moitié lorsque la charge d'indentation varie de 0,01 à 1 kgF). La charge utilisée pour l'ensemble des mesures de microdureté est de 0,1 kgF car elle permet d'avoir des empreintes de petites tailles sans être sensible aux légers phénomènes de restauration de surface (contrairement au cas des charges inférieures à 0,01 kgF). Comme pour la macrodureté, la durée du maintien sous charge est réduite à 5 secondes et non de 10 à 15 secondes comme le préconise la norme NFA03-154, ceci pour éviter les phénomènes de fluage. Les indentations peuvent ainsi se succéder plus rapidement toutes les 19 secondes, notamment lors des premières heures de vieillissement où la dureté évolue rapidement.

Nous avons vu sur la figure 74 que les plaques présentent également des hétérogénéités à l'échelle de l'échantillon liées aux ségrégations des éléments d'addition lors de la solidification et aux différences de structures de solidification (structure basaltique sur les bords du moule et parfois structure équiaxe au centre). Pour effectuer un suivi en dureté sur un même échantillon, il faut donc prendre en compte la répartition spatiale des mesures à la surface de l'échantillon pour ne pas avoir d'artefacts liés au choix préférentiel d'une région qui ne serait pas représentative de tout l'échantillon. Pour résoudre cette difficulté, un algorithme de génération de trajectoire a été conçu (figure 77) de manière à optimiser la distribution des points de mesure à partir d'une grille de taille donnée. Lorsque l'algorithme cherche le point suivant à indenter, il détermine tous les points non indentés à une distance d_m de la mesure précédente. S'il trouve des points non indentés, il en choisi un au hasard, sinon il augmente d_m d'un pas sur la matrice jusqu'à trouver des points non indentés. Ce processus se répète jusqu'à ce que toute la matrice soit indentée. Le choix de la distance d_m est un compromis entre l'uniformité des mesures et le temps de déplacement de l'indenteur entre chaque indentation.

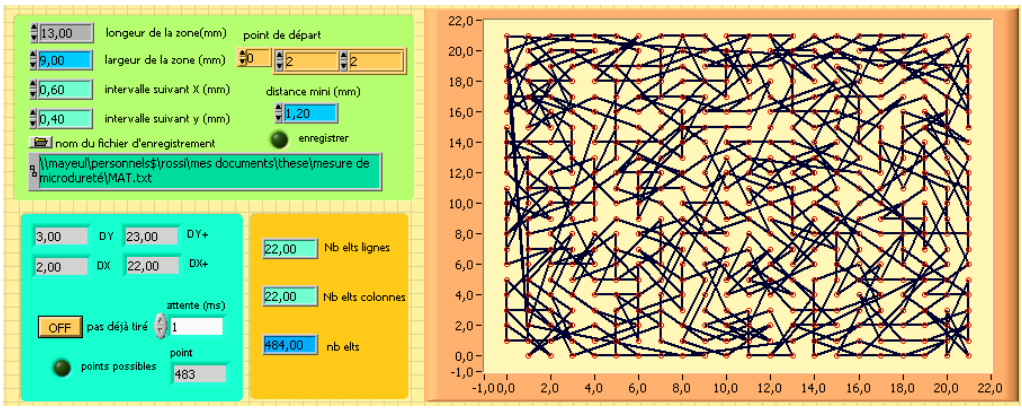


Figure 77 : génération automatisée sous GATAU (Générateur Aléatoire de Trajectoires AUtomatisé) des séquences d'indentation.

Les caractérisations, sur plusieurs mois, d'échantillons de compositions chimiques variables et obtenus à partir de conditions d'élaboration différentes ont nécessité un suivi en dureté de manière simultanée. La platine numérisée du microduromètre (150 x 100 mm^2) a été équipée d'un système de mise en position isostatique de deux barrettes permettant d'accueillir chacune jusqu'à 10 échantillons (figure 78). Chaque échantillon est fixé de manière définitive sur un des emplacements de la barrette. Le système automatisé de pilotage (figure 79) permet de gérer les mesures sur 40 échantillons simultanément. Il gère également les indentations en optimisant les temps de déplacement en fonction des fréquences des mesures programmées pour chaque échantillon. Douze autres barrettes permettent de réaliser des mesures sur d'autres échantillons de manière plus ponctuelle lorsque le vieillissement est suffisamment lent pour ne nécessiter que quelques points de mesure par semaine. Les barrettes sont équipées d'un système de régulation thermique individuel permettant le vieillissement et la prise de mesures de dureté continûment dans des gammes de températures allant de 20°C à 100°C. Ce système développé en interne permet de réguler en température jusqu'à 20 barrettes.

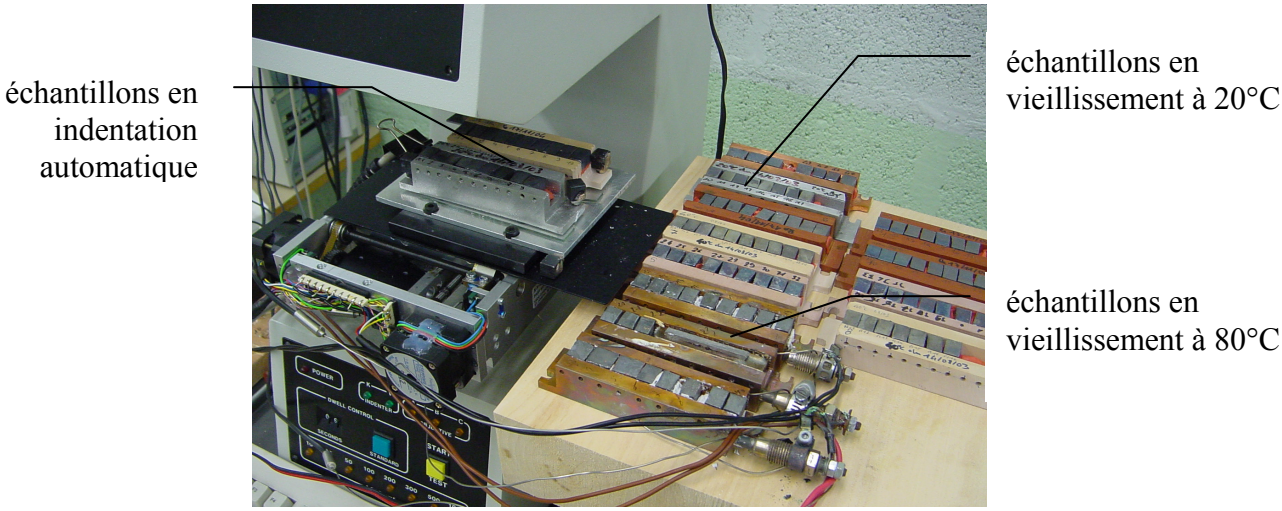


Figure 78 : barrettes porte-échantillons.

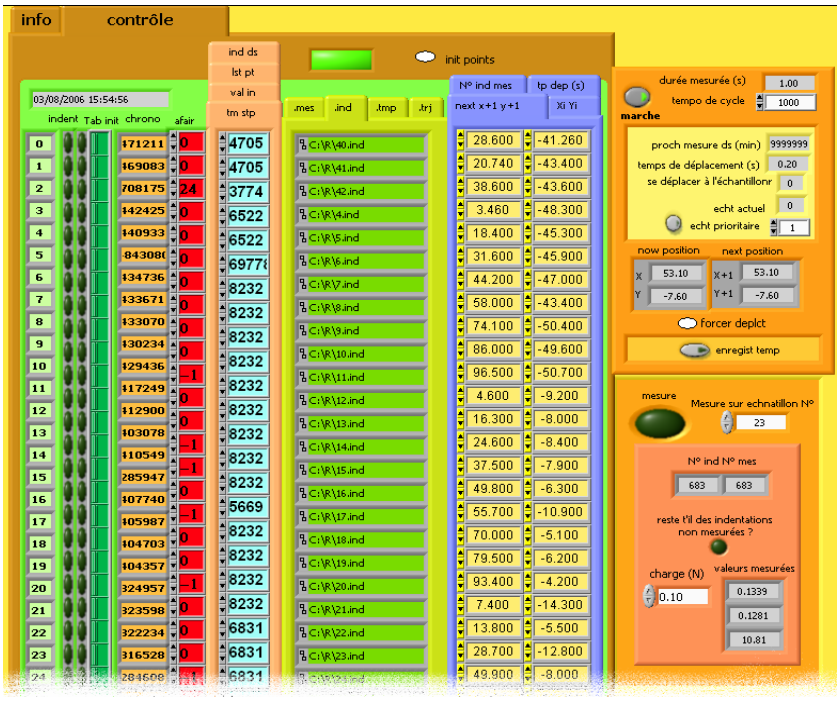


Figure 79 : programme de pilotage de SAMMME.

Les mesures sont ensuite réalisées de manière semi-automatique et non de manière entièrement automatisée, à cause des défauts éventuels de polissage de la surface des échantillons et des pertes de contraste des empreintes par oxydation au bout de plusieurs mois (pour les échantillons vieillis à haute température).

Le système développé nous permet de réaliser le suivi précis des transformations sur un nombre important d'échantillons. Le tracé de la courbe enveloppe permet de déterminer les temps de début et de fin des transformations, de manière plus précise et plus évidente qu'avec une courbe moyenne. Plus de 50 échantillons ont été caractérisés avec jusqu'à plus d'un millier de relevés de dureté par échantillon. Les informations fournies par ces tracés n'étaient jusqu'alors pas accessibles avec des mesures de dureté manuelles.

III.2.2.5. La macrodureté avec SAMDRA

(Système Automatisé de Mesures de Dureté en Régime Anisotherme)

Les étapes de transformation des alliages de plomb-calcium se déroulent sur des temps allant de quelques minutes à plusieurs années. Ces fortes disparités de cinétique entre les différentes étapes de vieillissement et de survieillissement rendent leur caractérisation métallographique systématique fastidieuse voire incompatible avec une durée d'étude limitée. L'application de conditions de vieillissement en régime anisotherme permet d'observer convenablement l'ensemble de ces transformations. En accroissant lentement la température de l'échantillon depuis les basses températures, il est ainsi possible d'observer les premières et rapides transformations, mais également d'accélérer les plus lentes au fur et à mesure de la montée en température.

Les caractérisations en régime anisotherme sont ainsi pratiques pour explorer l'ensemble des transformations des alliages de plomb-calcium dans un temps raisonnable, mais il n'existait pas jusqu'alors de mesures mécaniques en régime anisotherme permettant de faire le lien avec les données fournies par des études faites en régime isotherme. Pour répondre à cette lacune, un système entièrement automatisé de mesure de dureté en régime anisotherme a été développé à l'ENSAM de Cluny.

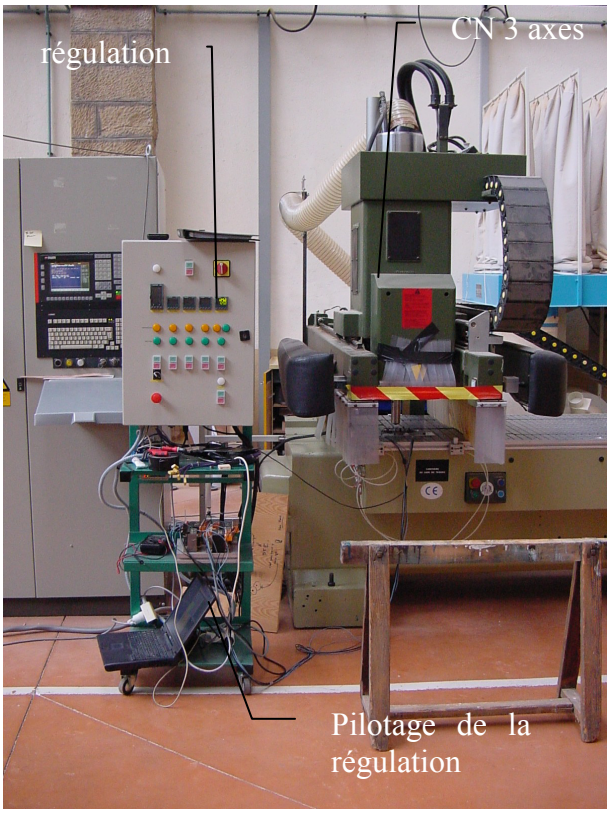
Description du système SAMDRA

Il existe deux paramètres limitatifs concernant la mesure de dureté en régime anisotherme :

1- il n'est pas possible, sans atmosphère contrôlée, d'effectuer des cycles thermiques inférieurs de 10°C à la température ambiante sous peine de voir apparaître une forte oxydation de la surface observée à cause de la condensation, rendant la mesure optique des empreintes impossible. Pour cette raison, nous débutons nos cycles thermiques à partir de la température ambiante.

2- les températures en fin de cycle sont supérieures à 300°C et sont trop importantes pour pouvoir effectuer les mesures sur une machine de dureté classique sans risque de détérioration (nous avons vu précédemment que nous avons limité la température des échantillons à 100°C sur SAMMME).

Ces difficultés ont été résolues avec le développement en interne d'un indenteur et d'un dispositif de mise en charge adapté, insensible aux hautes températures (figure 80). Le système de préhension de la tête d'indentation permet une prise par pince, autorisant la mise en position de l'indenteur sur n'importe quelle machine d'usinage 3 axes.
Un programme en langage CN ISO, contenant les coordonnées des points à indenter, est automatiquement généré par le logiciel GATAU développé initialement pour les mesures de microdureté sur SAMMME. L'échantillon est disposé sur un support thermorégulé (d'une puissance de 100 W) par l'intermédiaire de l'armoire de régulation développée pour SAFT. Un programme spécialement développé pour cette application permet d'effectuer une rampe de température de 20 à 310°C avec une vitesse de 1°C/min. Les indentations sont réalisées toutes les 40 secondes lors de la montée progressive en température de l'échantillon.



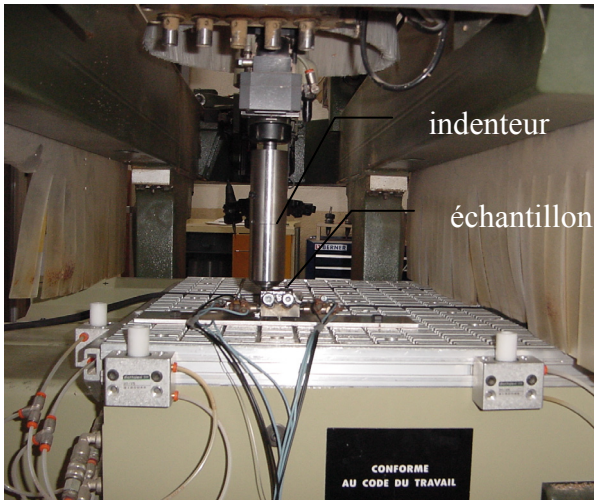


Figure 80 : SAMDRA présentant l'échantillon, l'indenteur, la machine 3 axes et le système de régulation thermique.

L'indenteur de charge 1,683 kgF, est équipé d'une pointe conique d'angle au sommet 136°. Les empreintes sont mesurées une fois l'ensemble du cycle thermique terminé lorsque l'échantillon est revenu à température ambiante (figure 81). La valeur du diamètre de l'empreinte est ensuite convertie automatiquement en dureté comme pour une mesure de type Vickers (Equation 6) (l'indenteur a une forme conique et non pyramidale).

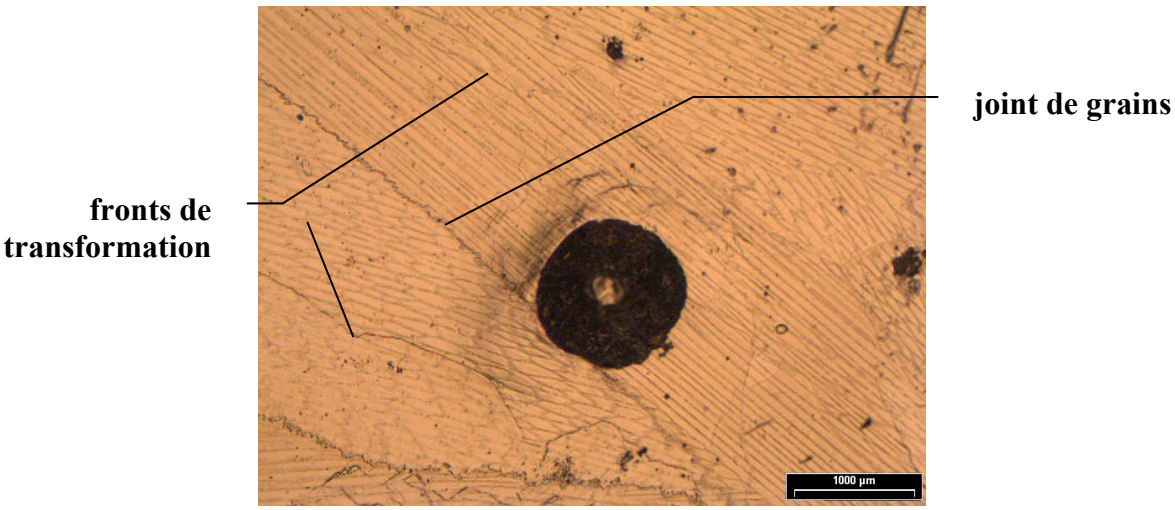


Figure 81 : empreinte réalisée avec SAMDRA.

III.2.3. La calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC : Differential Scanning Calorimeter)

La calorimétrie différentielle à balayage est utilisée pour mettre en évidence les différentes transformations métallurgiques dans les alliages de plomb. Son principe repose sur la mesure de la chaleur produite lorsque l'échantillon subit une transformation physico-chimique. L'appareillage est constitué de deux cellules A (échantillon) et B (vide) placées dans un calorimètre afin de pouvoir détecter de très fines variations de température (figure 82). Lorsqu'il se produit un effet calorifique dans l'une des cellules (A), il apparaît une différence de température entre A et B, ce qui a pour effet de générer, lors de la remise à l'équilibre du système, un flux de chaleur qui passe de la source chaude vers la source froide à travers un système de détection qui produit un signal électrique mesurable. Après cessation du phénomène thermique, le zéro expérimental est obtenu (ligne de base).

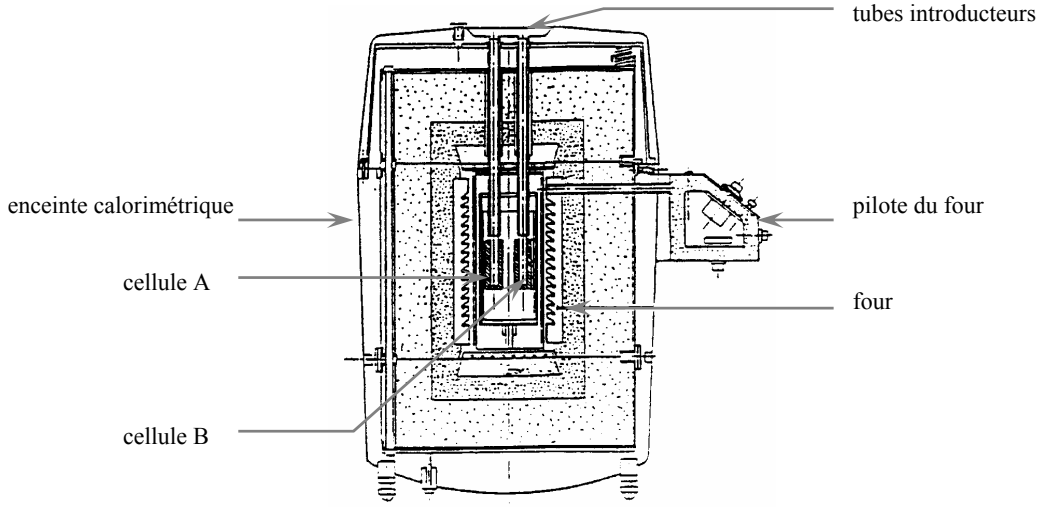


Figure 82 : schéma du calorimètre.

Les effets thermiques ont été mesurés à l'aide d'un microcalorimètre de type Sceres (sensibilité 10 µW) dans une gamme de températures de -20°C à +310°C. Les échantillons préalablement conservés dans l'azote liquide subissent le cycle thermique suivant (figure 83) :

- une montée en température à vitesse contrôlée (1°C/min) de -20°C à 310°C,
- un maintien en condition isotherme,
- un refroidissement lent à 1°C/min jusqu'à -20°C,
- un maintien en condition isotherme,
- une nouvelle montée en température toujours à vitesse contrôlée.

C'est lors de la première montée en température que les transformations se succèdent. Une fois à 310°C, le maintien de 10 heures permet de garantir un état d'équilibre qui sera conservé lors du refroidissement lent à -1°C/min jusqu'à -20°C. Ainsi lorsque l'échantillon entame un second cycle thermique identique au premier (seconde montée en température), il peut être considéré comme étant dans un état d'équilibre. Les thermogrammes (figure 84) sont obtenus par soustraction du signal calorimétrique (figure 83) mesuré lors d'une première montée en

température (a) de l'échantillon sursaturé en calcium, avec celui d'une seconde montée en température (b) où l'échantillon reste en permanence en équilibre thermodynamique.
Le calorimètre est placé dans un congélateur qui permet de maintenir une température minimale de l'ordre de –20°C. L'ensemble est piloté par un logiciel qui permet de mesurer la tension aux bornes de la pile en fonction du cycle thermique imposé dans l'enceinte. Les paramètres PID étant optimisés autour de la température ambiante, leur mauvaise adaptation pour les températures basses et hautes provoquent l'oscillation des signaux mesurés (figure 84).

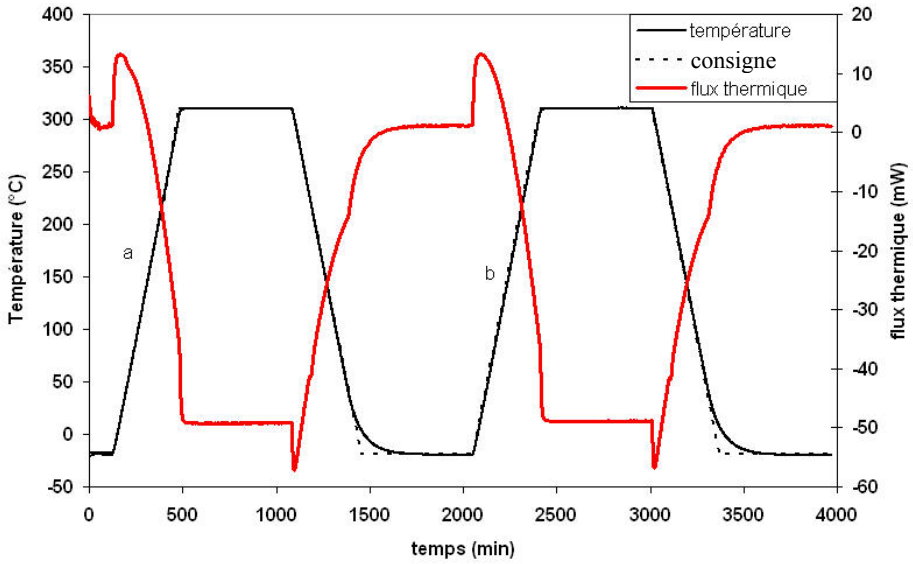


Figure 83 : cycle thermique du calorimètre et mesure du flux thermique.

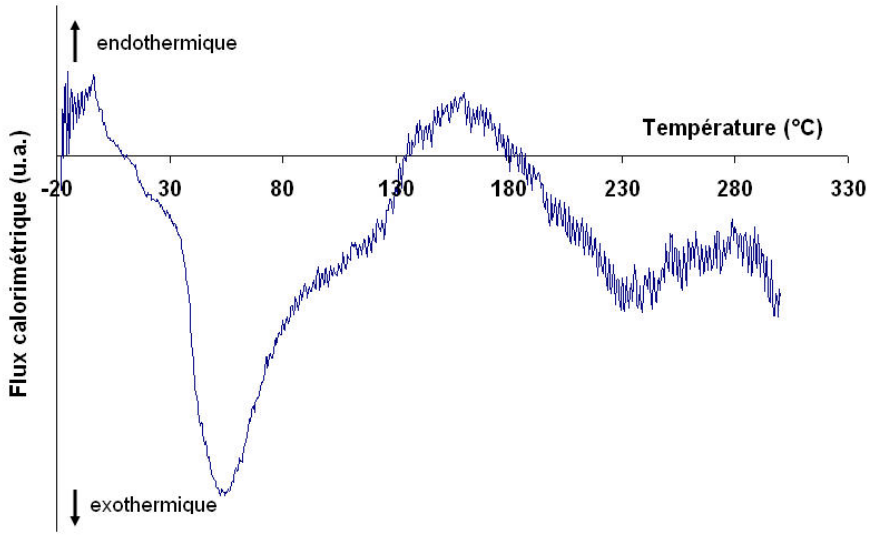


Figure 84 : thermogramme pour un alliage Pb-0,1%pdsCa.

Si on n'y prend pas garde, la température de conservation très basse des échantillons provoque, avant l'introduction dans le calorimètre, l'apparition d'une pellicule de givre par condensation. La fusion et la vaporisation de cette couche de givre vont perturber le flux thermique mesuré. Il est donc nécessaire de sécher les échantillons en les lavant dans de l'éthanol. L'éthanol sera ensuite vaporisé dans un tube sous vide primaire trempant dans un bain refroidi par un mélange azote liquide / éthanol.

III.2.4. La mesure du PTE

III.2.4.1. Le PTE

Afin de décrire complètement les phénomènes de vieillissement et de survieillissement des alliages de plomb-calcium, il est nécessaire de déterminer les cinétiques des transformations. Parmi les techniques les plus courantes de suivi des cinétiques de transformations, il existe la mesure de résistance électrique et la mesure du pouvoir thermoélectrique (PTE). Nos premières études se sont portées sur la mesure du pouvoir thermoélectrique car cette technique est très largement employée au sein du CEA Saclay et à l'INSA de Lyon [BRACHET 1995] [BECHADE 2000].
Les applications de la mesure de pouvoir thermoélectrique dans la recherche et dans le contrôle en métallurgie sont basées sur la variation aux changements, même très faibles, de la composition et de la microstructure des alliages métalliques. Le PTE permet notamment le dosage d'éléments en solution solide ainsi que l'étude des cinétiques des précipitations. Le PTE est une des méthodes les plus rapides de détection de la précipitation ; il peut apporter des compléments d'information par rapport à d'autres techniques et peut permettre d'effectuer des dosages de fraction précipitée. Citons par exemple les travaux de dosage du carbone [BORRELLY 1993] en solution solide de l'acier extra doux effectués par l'équipe du GEMPPM de l'INSA de Lyon. Les mesures obtenues ont permis de déterminer un coefficient de proportionnalité du PTE par rapport à la quantité de carbone précipité à 4,1 nV/K/ppm, ceci avec une dispersion de mesure du PTE de 1 nV/K.

III.2.4.2. Comment est mesuré le PTE ?

La mesure du PTE est réalisée par deux jonctions entre l'échantillon et un métal de référence, comme l'indique la figure 85. L'une des jonctions est maintenue à une température T, l'autre à une température légèrement plus élevée T + dT. Une différence de potentiel d'origine thermoélectrique dV est ainsi créée par effet Seebeck et peut être mesurée entre les deux extrémités libres du métal de référence maintenues à une même température To. Le pouvoir thermoélectrique dS de l'échantillon (PTE) par rapport au métal de référence est donné par la relation :

$$\boxed{dS = dV / dT} \quad \text{exprimé en V/K} \quad \text{Équation 7}$$

Si on appelle S_E et S_R les pouvoirs thermoélectriques absolus de l'échantillon et du métal de référence :

$$\boxed{dS = S_E - S_R} \quad \text{Équation 8}$$

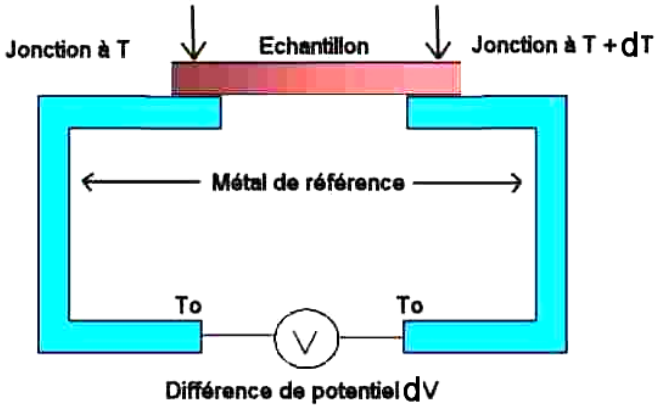


Figure 85 : schéma de principe de mesure du PTE par effet Seebeck.

III.2.4.3. Quelle est la sensibilité du PTE au vieillissement des alliages de plomb ?

L'analyse de la bibliographique actuelle n'a pas permis de statuer sur la sensibilité du PTE aux éléments en solution solide dans les alliages de plomb-calcium. Il faut savoir que la majorité des mesures PTE sont réalisées sur des alliages cuivreux, ferreux ou d'aluminium. Notons que historiquement le plomb a longtemps été utilisé comme matériau d'étalonnage des appareils de mesure car son PTE est peu sensible aux impuretés, aux contraintes, aux joints de grains et à orientation cristallographique [CUSACK 1958], [CHRISTIAN 1958], [LAUBITZ 1969], [COOK 1974], [BLATT 1976], [ROBERT 1985], [LAL 1992]. Grâce à ses propriétés supraconductrices (S=0) à 7 K, il permet également par intégration de l'effet Thomson jusqu'à la température désirée, d'obtenir son pouvoir thermoélectrique absolu.

Pour évaluer la sensibilité du PTE du plomb au vieillissement, des tests ont été réalisés lors de notre étude sur un alliage à 1000 ppm masse de calcium. Pour un suivi en vieillissement à 20°C et 100°C pendant 1500 minutes, le PTE montre une diminution régulière de l'ordre de 30 nV/K. Le PTE se révèle sensible au vieillissement de nos alliages mais les dispersions des mesures (écart-type de 5 nV/K) restent trop importantes pour garantir une identification précise des transformations. La dispersion des mesures est due principalement aux conditions expérimentales et notamment aux déformations des échantillons lors du serrage sur les blocs et à la présence d'oxydes formés lors des traitements thermiques. En effet, bien que la thermoélectricité soit une mesure globale, elle est sensible à la rugosité et à la pollution de la surface de l'échantillon. Si le contact thermique entre l'échantillon et le plot est mauvais, leurs températures seront différentes et l'écart de température entre les extrémités de l'échantillon mesuré sera faux.

Les essais ont été réalisés sur le dernier appareil de la société Techlab disponible au laboratoire GEMPPM de l'INSA de Lyon (figure 86). Les caractéristiques techniques de l'appareil de mesure sont :

Précision : - plus faible variation détectable 0,002 µV/K
- incertitude relative 0,2 % de la mesure

Gamme de mesures : pour DT = 10°C, de –50 V/°C à +50 V/°C

Figure 86 : appareil de mesure du PTE.

III.2.4.4. Bilan sur les possibilités du PTE

La mesure du PTE est sensible à l'évolution au cours du vieillissement des alliages de plomb-calcium mais les inconvénients de cette technique sur nos alliages sont les suivants :

- les échantillons sont quasiment impossibles à prélever sans endommagement à partir d'un matériau massif tel que nos géométries coulées. Un découpage mécanique provoquerait un écrouissage, source d'artéfacts. La coulée de fils directement utilisables en mesure PTE ne présenterait pas les mêmes microstructures que les géométries massives.
- sur les dispositifs disponibles, les mesures du PTE sont effectuées sur un seul échantillon à la fois et la mesure demande un temps de stabilisation thermique relativement long (de l'ordre de la minute), temps difficilement compatible avec l'observation de la première transformation qui se déroule dans les premières minutes. La réalisation de campagnes de mesures pour évaluer l'évolution du PTE lors du vieillissement sur plusieurs années devient très fastidieuse, voire irréalisable.
- le matériel disponible permet uniquement la mesure du PTE aux alentours de la température ambiante. Il n'est donc pas possible de contrôler précisément la température de l'échantillon et de mesurer le PTE in situ dans des gammes de températures situées entre -196°C et +310°C.

En conclusion, on constate que le PTE est suffisamment sensible pour suivre le vieillissement des alliages de plomb-calcium si on prend les précautions nécessaires à la préparation des échantillons. Cette technique ne sera pas retenue pour notre étude à cause des contraintes liées aux géométries des échantillons, aux gammes de températures visées et aux difficultés d'automatisation des mesures.

Nous nous sommes donc intéressés plus particulièrement à la mesure de résistance électrique. Cet autre moyen de suivi des cinétiques est sensible aux mêmes facteurs que le PTE tout en permettant des conditions expérimentales plus simples. En effet, la mesure de résistance électrique ne demande pas de créer un différentiel de température contrôlé dans l'échantillon. Elle peut ainsi se faire facilement dans de larges gammes de températures (de -196°C jusqu'à la température de fusion) et son automatisation est plus aisée, ce qui nous amènera à utiliser cette technique de manière systématique.

III.2.5. Les mesures de résistivité en régime isotherme (SARRIME)

(Système Automatisé de Résistance en Régime Isotherme Multi-Echantillons)

Comme pour le PTE, la résistivité électrique d'un alliage dépend de nombreux facteurs et notamment de la contribution des éléments en solution solide. En mesurant les variations de résistivité de nos alliages au cours du vieillissement, il est alors possible de mettre en évidence les transformations caractérisées par une précipitation ou une réorganisation du soluté. L'analyse des variations de résistivité, par rapport à la résistivité initiale (état frais de trempe), permet de déterminer finement les temps de début et de fin des transformations microstructurales. Cette technique a été largement utilisée en complément des mesures de la dureté car, comme nous allons le voir, elle est beaucoup plus précise et facile à mettre en oeuvre. Elle présente toutefois l'inconvénient de ne donner qu'une information globale de l'état de l'échantillon. Cette technique a été largement utilisée dans l'étude du vieillissement des alliages intervenant dans la fabrication des batteries, et plus précisément sur les alliages PbCa et PbCaSn [TSUBAKINO 1990-1992-1993-1996], [KELLY 1985], [BOURGUIGNON 2003], [DEHMAS 2006]. La nécessité de réaliser des mesures sur un grand nombre d'échantillons, à plusieurs températures, sur de longues durées de vieillissement, a demandé la conception d'un système spécifique entièrement automatisé (SARRIME, Système Automatisé de Résistivité en Régime Isotherme Multi-Echantillons).

III.2.5.1. Eléments de théorie sur la résistivité

La conductivité électrique σ (S) est définie par la relation [ROSSITER 1987]:

$$\boxed{J = \sigma . E} \quad \textit{Équation 9}$$

Avec J (A/m^2), la densité de courant et E (V/m), le champ électrique appliqué.

Si il y a n électrons de masse m (kg) et de charge q = -e (C) par unité de volume, et que le temps correspondant à une collision est τ (s), la densité de courant sera :

$$\boxed{J = n\, e^2\, \tau\, E / m} \ (A/m^2) \quad \textit{Équation 10}$$

La conductivité sera alors :

$$\boxed{\sigma = n\, e^2\, \tau / m} \ (S) \quad \textit{Équation 11}$$

La charge transportée est proportionnelle à la densité de charge n.e. Le facteur e/m, quant à lui, intervient car l'accélération dans un champ électrique donné, est proportionnelle à la charge e de l'électron et inversement proportionnelle à sa masse m. Le facteur τ, enfin, décrit le temps pendant lequel le champ agit librement sur le porteur. Ce temps est dépendant des éléments en solution solide présents dans le réseau que doit traverser le porteur de charges.
La conductivité électrique des métaux dépend donc de la concentration en électrons de conduction et de la mobilité de ces électrons. Ces deux grandeurs caractéristiques d'un métal peuvent être déterminées expérimentalement. La concentration en électrons de conduction est pratiquement indépendante de la température : même aux températures les plus basses, il existe un grand nombre d'électrons mobiles. L'agitation thermique ne joue donc pas un rôle important dans la production d'électrons de conduction dans les métaux. Par contre, elle a un effet important sur la mobilité de ces électrons.
A température ambiante, la résistivité électrique de la plupart des métaux est due principalement aux collisions des électrons de conduction avec les phonons (quantum d'oscillation associé aux vibrations des atomes dans un réseau cristallin). A très basse

température (quelques kelvins), l'agitation thermique diminue fortement. Seuls subsistent les interactions avec les défauts du réseau et les atomes d'impureté qui troublent la périodicité du réseau.

La résistivité électrique " ρ "d'un alliage (inverse de la conductivité) peut ainsi s'exprimer comme la contribution de plusieurs paramètres :

$$\rho = \rho_L + \rho_I \quad \textit{Équation 12}$$

où : - ρ_L (Ω.m) est la résistivité de la matrice de plomb (diffusion des électrons et des phonons), fonction linéaire de la température,
- ρ_I (Ω.m) est la résistivité due à la diffusion des ondes par les atomes d'impuretés (ou défauts), fonction indépendante de la température.

Lorsque la température tend vers le zéro absolu, ρ_L s'annule et la résistivité résiduelle sera ρ_I. On remarque ainsi que plus la température de mesure de la résistivité est basse et plus l'effet des éléments en solution solide est important devant celui de la matrice (équation 12). Ainsi, pour des alliages Pb-0,1%pdsCa à 110°C, le vieillissement complet au bout d'environ 1000 minutes provoque une chute de la résistivité de l'ordre de 5% par rapport à la valeur de l'état frais de trempe, alors que les mêmes mesures effectuées dans l'azote liquide à -196°C montrent une chute relative de la résistivité de l'ordre de 25%. L'augmentation de la sensibilité de la résistivité aux éléments en solution solide à basse température (diminution de ρ_L) et le fait que l'azote liquide permet de disposer facilement d'une température très stable (stabilisation de ρ_L), sont deux bonnes raisons pour y effectuer les mesures. Cette méthode a été largement employée dans la littérature [TSUBAKINO 1990-1992-1993-1996], [NOZATO 1969], [KELLY 1985]. L'inconvénient réside dans l'impossibilité de réaliser des mesures automatiques in situ sur plusieurs mois, car pour chaque relevé, il faut passer les éprouvettes de leur température de vieillissement à celle de l'azote liquide. De plus, il faut statuer sur l'influence du cyclage thermique entre la température de mesure et la température de vieillissement sur les mécanismes de précipitation. D'après nos propres essais, nous n'avons pas pu identifier d'effets du cyclage thermique sur les cinétiques de vieillissement. Pour des raisons pratiques d'automatisation, nous avons réalisé nos mesures in situ à la température de vieillissement de manière à limiter les manipulations à chaque mesure. La sensibilité de la résistance électrique à la température imposera de réguler très précisément la température de vieillissement.

Dans le cas des alliages de plomb-calcium, les atomes de soluté sont principalement constitués du calcium en solution solide dans la matrice de plomb. La contribution des éléments en solution solide est décrite par la loi de Mathiessen qui suppose une relation de proportionnalité entre la concentration de l'élément en solution et sa contribution à la résistivité de l'alliage :

$$\rho_I = \sum_i \rho_i X_i \quad \textit{Équation 13}$$

ρ_i est la contribution spécifique de l'élément i, en Ω.m et X_i la fraction molaire de l'élément i. Les valeurs de ρ_i pour chaque élément sont issues de la littérature et sont données pour le plomb et le calcium dans le tableau 4.

Un troisième terme à l'équation 12 peut être ajouté sous la forme de la contribution des précipités à la résistivité. Dans le cas de fins précipités cohérents avec la matrice (cas présent), la taille et la nature de l'interface peut modifier le parcours des électrons. Dans certains cas, on peut observer l'existence d'une anomalie de résistivité lors de traitement de revenu : la résistivité augmente avec le temps et passe par un maximum pour une taille et une fraction volumique donnée de précipités et diminue pour se rapprocher de l'évolution exprimée par la loi de Mathiessen. Cette anomalie n'a jamais été observée pour les échantillons étudiés. Par conséquent, on supposera que les courbes de résistivité ne représentent que l'appauvrissement de la solution solide de plomb en élément calcium.

Elément	Résistivité électrique (μΩ.cm)	Coefficient de correction en température (10^{-3} μΩ.cm.°C^{-1})
Plomb	20,60 (à 293K)	3,36
Calcium	3,91 (à 273K)	4,16

Tableau 4 : résistivité électrique des éléments purs [LIDE 1995].

La résistivité permet ainsi de suivre la décomposition de la solution solide. Pourtant la relation entre la diminution de la concentration en solution solide et le volume de la phase précipitée n'est pas forcément directe, car elle dépend de la nature et de la composition des phases créées.

III.2.5.2. L'échantillon

Les mesures sont effectuées par la méthode des 4 points en ligne sur des échantillons dont le mode d'élaboration a été décrit précédemment (III.1.2.3). La qualité du contact électrique entre les électrodes et l'échantillon est un paramètre essentiel à la stabilité des mesures. Dans le cas des alliages de plomb, nous profitons de son bas point de fusion pour souder par étincelage les électrodes constituées de fils de cuivre (Ø 0,4 mm) sur les échantillons (figure 87). La décharge d'un condensateur de capacité 22 mF chargé sous 18 volts permet de souder les fils des électrodes de manière convenable dans l'échantillon de plomb (résistance à l'arrachement de 50 N). Notons également que les soudures sont réalisées dans l'azote liquide de manière à conserver l'état frais de trempe (sursaturé) lors de la préparation de l'échantillon.

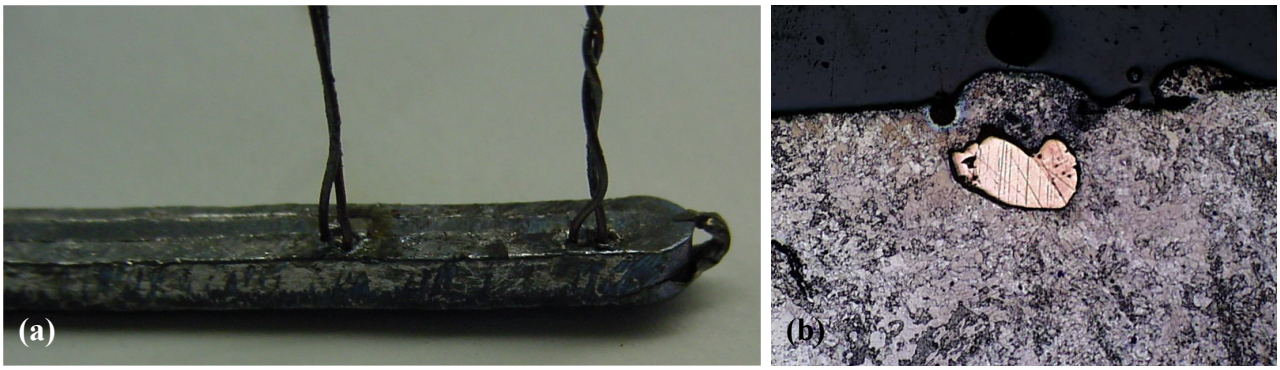


Figure 87 : extrémité d'une éprouvette rectiligne avec ses deux électrodes soudées (a). Métallographie d'une section d'éprouvette faisant apparaître l'électrode en cuivre partiellement fondue (b).

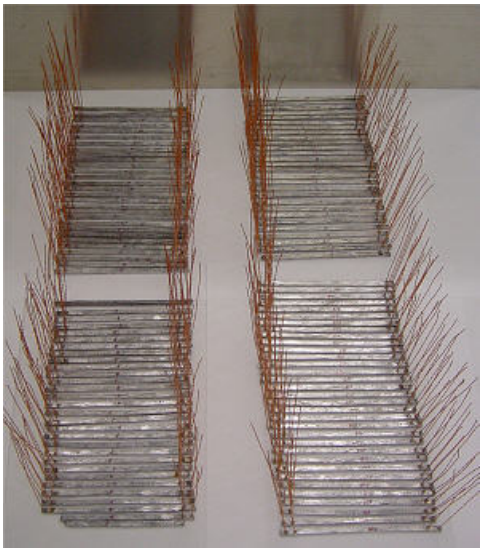


Figure 88 : éprouvettes après soudage des électrodes en cuivre.

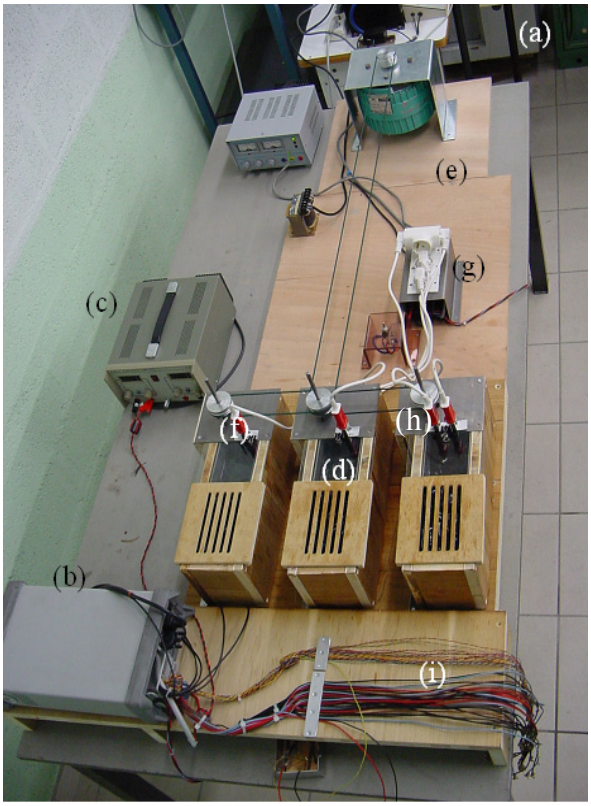
III.2.5.3. Les mesures de résistance avec SARRIME

(Système Automatisé de Résistivité en Régime Isotherme Multi-Echantillons)

La réalisation d'un premier système de mesure de résistivité a permis d'acquérir le savoir faire nécessaire pour la réalisation des mesures sur les alliages de plomb. Il a ainsi été possible de déterminer précisément, par simulation numérique et expérimentation, l'influence sur les mesures de la forme de l'échantillon et de sa préparation, ainsi que la qualité de la régulation thermique et des appareils de mesures. Les données et l'expérience accumulée pendant la phase de mise au point du premier système ont permis de réaliser un second système automatisé de mesure de résistivité. Nous allons voir ci après que ce nouveau système permet d'augmenter le nombre d'échantillons analysés et d'améliorer la précision de mesure.

Le système développé à l'ENSAM de Cluny permet la mesure de résistivité sur des échantillons de plomb-calcium :

- de manière entièrement automatisée et autonome,
- sur des durées allant jusqu'à plusieurs années,
- de -20°C à +250°C,
- simultanément à trois températures différentes,
- sur 15 échantillons à la fois,
- en optimisant la précision de mesure.



Le système de mesure dédié à l'étude des alliages de plomb (figure 89) est constitué des éléments suivants :

- (a) un PC avec 2 liaisons série RS232 pour l'acquisition, le pilotage et l'enregistrement des données,
- (b) une station d'acquisition pour la mesure et l'interface du pilotage (34970A Agilent),
- (c) une source de courant régulée,
- (d) des bains thermostatés d'huile de silicone,
- (e) un moteur de brassage,
- (f) des pompes de brassage,
- (g) des relais statiques de puissance,
- (h) des éléments chauffants,
- (i) des vannes de vidange des bacs.

Figure 89 : vue d'une partie de l'installation automatisée de mesure de résistance électrique (SARRIME).

Les mesures de température, de résistance électrique et les régulations thermiques sont pilotées par un seul programme à partir d'un PC (figure 90) qui constitue le centre du système. Ces mesures de température ainsi que les fonctions d'automatisme sont réalisées via une station 34970A Agilent. Il est alors possible de prendre les points de mesure en synchronisation avec le chauffage pour limiter le bruit électromagnétique. La stabilité sur plusieurs mois de la mesure est de l'ordre de 0,1% de l'amplitude de variation du signal à mesurer.

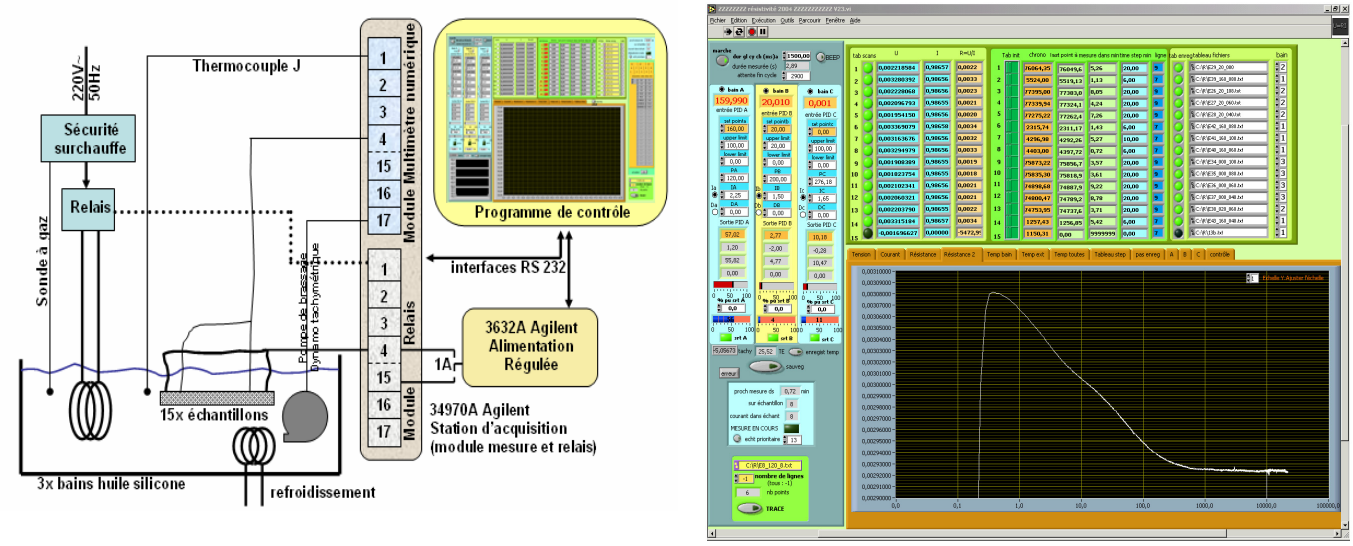


Figure 90 : schéma de principe de l'installation et interface du logiciel de contrôle développé.

A partir de l'écran de contrôle du programme, on visualise en continu l'évolution et les valeurs de l'ensemble des paramètres mesurés pour les 15 échantillons. Le système enregistre à chaque mesure et de manière automatique pour chaque échantillon les paramètres suivants :

- le temps de vieillissement,
- le courant injecté mesuré,
- la tension,
- la résistance électrique calculée,
- la température du bain,
- la température de consigne,
- la température extérieure,
- la vitesse de brassage du bain.

Le système permet de réaliser une mesure de résistance toutes les 2,8 secondes sur un des 15 échantillons. La fréquence de mesure est prédéfinie pour chaque échantillon par l'utilisateur en fonction des stades de vieillissement. Dans la pratique, une courbe d'acquisition est constituée d'environ 20000 points. La commutation du courant injecté dans les 15 échantillons est gérée automatiquement, en fonction des priorités des échantillons, par le programme via une carte à relais (34971A) de la station d'acquisition. Le courant de 1A est basculé d'un échantillon à un autre sans ouverture du circuit de manière à améliorer la stabilité du signal et à limiter l'usure des relais mécaniques.

Les connectiques du circuit seront réalisées uniquement avec des fils de cuivre, de manière à ne pas créer de différences de potentiel par des effets thermoélectriques. Les fils de liaison seront torsadés et les plus courts possibles afin de limiter les effets de champ électromagnétique environnant. Chaque éprouvette est reliée de manière définitive au système et ne sera débranchée que lorsque le vieillissement sera complet.

Le maintien en condition isotherme des échantillons est réalisé par 3 bains thermostatés constitués de bacs en acier isolés, brassés par des pompes centrifuges pour en garantir l'homogénéité thermique. Les éprouvettes sont immergées et maintenues sur des supports en acier enverrés de manière à assurer une isolation électrique parfaite. L'utilisation d'huile de silicone permet d'atteindre des températures élevées et évite toute dissolution du plomb et donc d'éventuelles augmentations de la résistance que nous avons pu constater avec certaines huiles minérales. La régulation numérique PID adaptative développée spécialement (relay feedback + Black Nicols) permet d'atteindre une stabilité thermique de l'ordre de quelques centièmes de degrés.

Le système est capable d'envoyer automatiquement les résultats mesurés par e-mail et de détecter une erreur de régulation thermique pour déclencher également la diffusion d'un message d'alerte. L'installation est alimentée par un onduleur de secours pour garantir un fonctionnement sans interruption. Nous disposons ainsi d'un système capable de réaliser des mesures de résistance électrique sur 15 échantillons de manière automatisée et autonome. Il a ainsi été possible de mesurer la résistance électrique de plus de 150 échantillons sur des temps allant jusqu'à 12 mois. La qualité et la quantité des résultats obtenus ont permis de déterminer précisément, les cinétiques de vieillissement de nos alliages dans de larges gammes de températures.

III.2.5.4. L'exploitation des mesures

Avant que ne débute la mesure, les échantillons sont stockés dans l'azote liquide pour bloquer le vieillissement. La mise en régime de température de vieillissement depuis la température de l'azote liquide, provoque un saut de résistivité dans les premières secondes d'acquisition, temps nécessaire pour que l'échantillon se stabilise à la température du bain. Ce saut est immédiatement suivi d'une chute correspondant aux effets des premières transformations. La courbe se poursuit ensuite par plusieurs décroissances successives de résistivité, suivies d'une stabilisation. Une courbe typique de l'évolution de la résistance électrique est présentée sur la figure 91. Les échantillons ne présentent pas tous la même résistance initiale en partie en raison de leur différence de composition chimique et surtout de géométrie (section et position des fils de mesure de tension). Pour permettre de comparer facilement les courbes entre elles, nous tracerons systématiquement la variation de résistance relative ρ/ρ_o avec ρ la résistance mesurée au cours du temps et ρ_o la valeur de résistance maximale ("initiale"). Le choix de la valeur ρ_o est parfois délicat lorsque le temps d'incubation est nul et que les transformations ont déjà débuté lors de la montée en température.

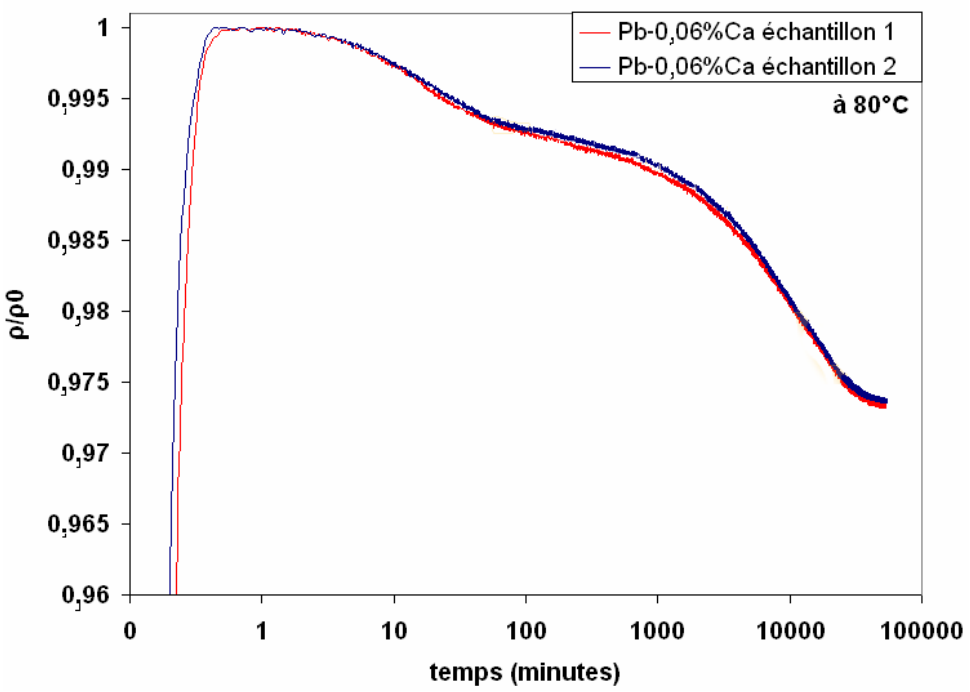


Figure 91 : évolution de la résistance relative pour 2 éprouvettes de Pb-0,06%pdsCa vieillies à 100°C.

La mesure de la résistance électrique en condition de vieillissement isotherme permet d'identifier les temps de début et de fin des transformations dans nos alliages en complément des mesures de dureté. Ces temps permettent de tracer des diagrammes " Transformation-Temps-Température " (TTT). Il est également possible de mesurer les coefficients de la loi cinétique de Johnson-Mehl-Avrami et de déterminer une énergie d'activation apparente pour chaque transformation.

Les résultats obtenus avec notre système sont précis et reproductibles (figure 91). Ils correspondent très bien, en terme de cinétique, à ceux obtenus par Tsubakino sur des alliages binaires similaires [TSUBAKINO 1990-1993]. Nos amplitudes de saut sont bien plus faibles que celles présentées par cet auteur car il effectue ses mesures de résistivité à -196°C contrairement aux notres qui sont faites in situ à la température de vieillissement.

III.2.6. Les mesures de résistivité en régime anisotherme (SARRA)

(Système Automatisé de Résistance en Régime Anisotherme)

III.2.6.1. Introduction

Les alliages sont caractérisés en régime anisotherme pour permettre d'observer en une même séquence de mesures toutes les transformations. Les mesures sont réalisées après la trempe depuis le domaine de la solution solide sursaturée, lors d'une montée en température à vitesse contrôlée.
Les mesures de résistance par la méthode 4 points en ligne en régime anisotherme ont permis de réaliser des mesures de manière très simple et d'isoler facilement les premières transformations. Cette méthode de caractérisation a été utilisée en complément des mesures par analyse thermique DSC (Differential Scanning Calorimetry) rendues délicates en raison de la présence récurrente du pic endothermique de fusion du givre (à 0°C) lié à la conservation sous azote liquide des échantillons pour bloquer les transformations.
La nécessité de réaliser un grand nombre de mesures entre -196°C et 310°C a conduit au développement d'un dispositif spécifique (SARRA) de manière à mesurer la résistance électrique de barreaux (110 x 3 x 2 mm^3) identiques à ceux utilisés en régime isotherme.

III.2.6.2. Le cycle thermique

Le principe de la technique consiste à mesurer la résistance électrique d'un échantillon lors d'un chauffage lent similaire à celui utilisé en DSC mais avec des temps de maintien en régime isotherme plus courts (figures 83 et 92). La soustraction des signaux de résistance électrique entre les deux montées en température (figures 93 et 94) permet de s'affranchir de l'effet de la température et d'obtenir uniquement l'effet de la décomposition de la solution solide. La figure 94 montre la parfaite reproductibilité des résultats entre plusieurs échantillons de même composition.

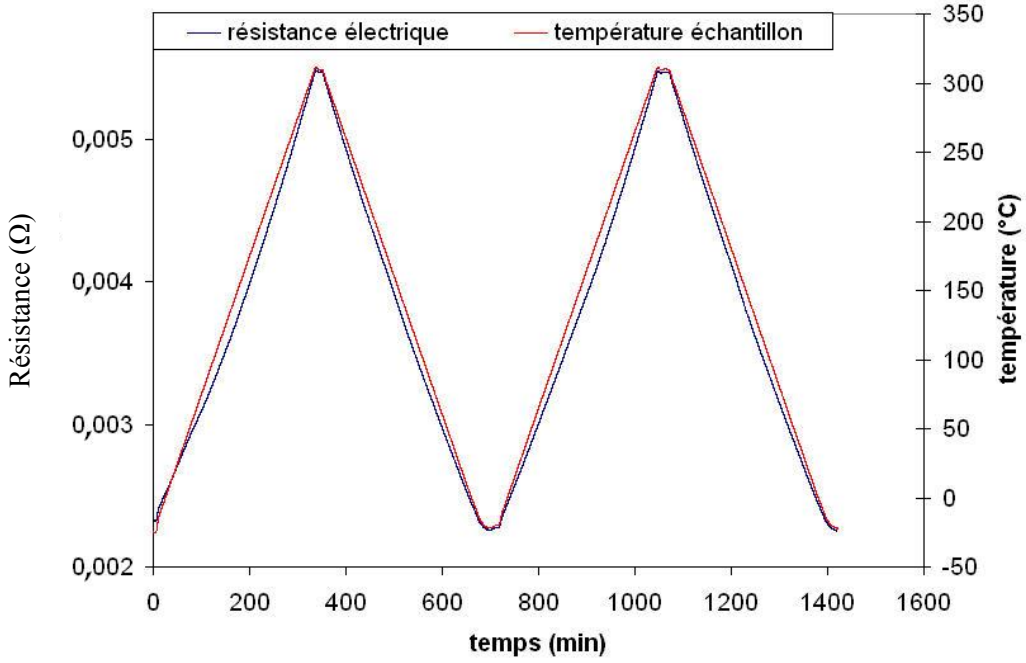


Figure 92 : évolution de la température et de la résistance électrique lors des deux premiers cycles thermiques.

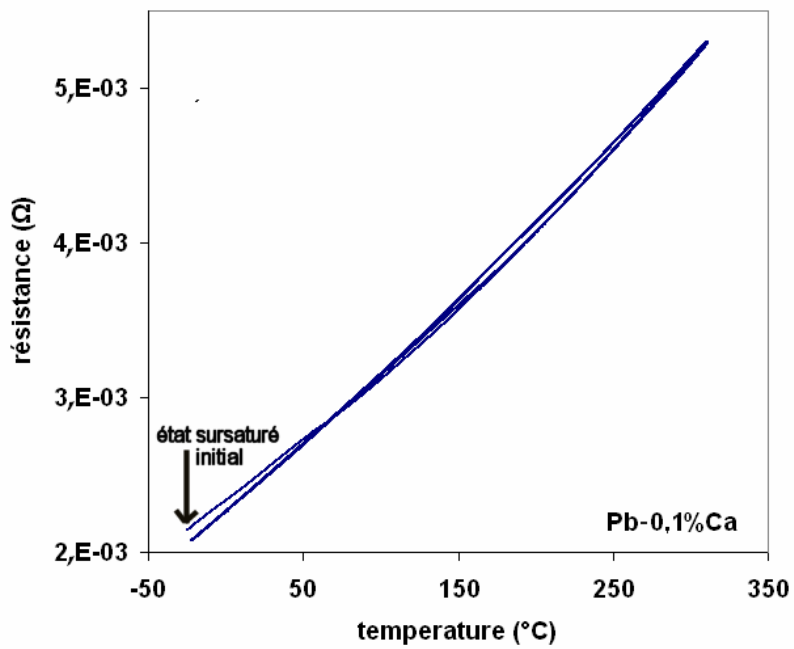


Figure 93 : évolution de la résistance électrique en fonction de la température pour trois cycles entre -30°C et 310°C.

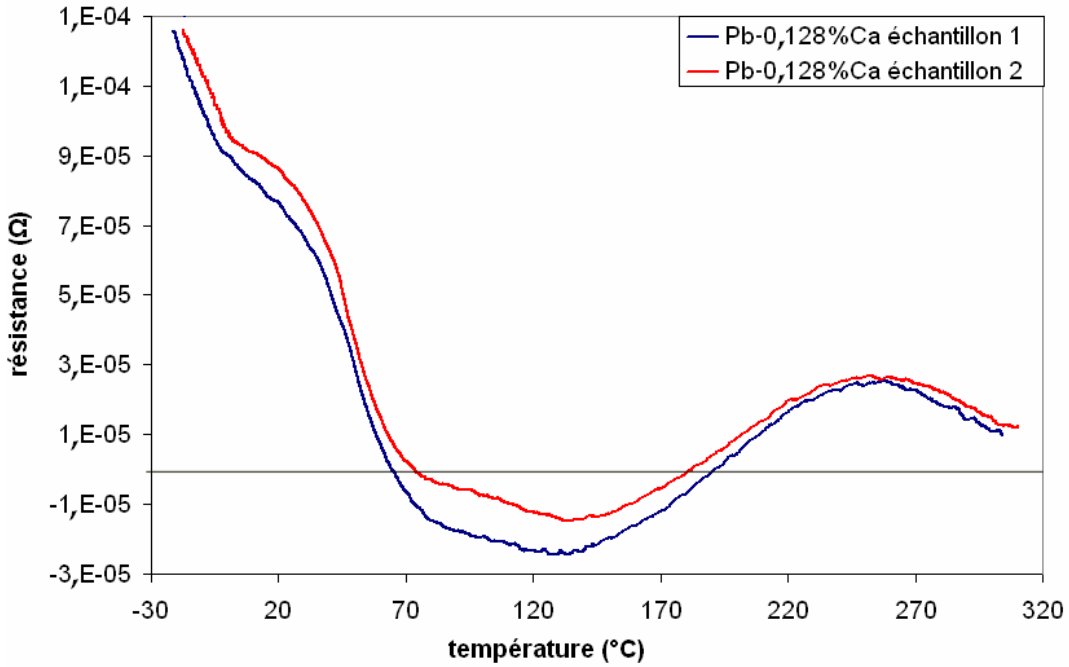


Figure 94 : différence d'évolution de résistance électrique pour deux échantillons de même composition.

La résistivité électrique du plomb en fonction de la température a déjà été étudiée par de nombreux auteurs, notamment en phase liquide [DYOS 1992]. L'ensemble des valeurs de conductivité électrique à différentes températures relevées par différents auteurs conduit à l'expression linéaire approchée suivante [FAIVRE 1963] :

$$\rho = 2.0425.\ 10^{-5}\ (\ 1 + 3.9705.\ 10^{-3}.T\ ) \qquad \text{Équation 14}$$

avec : ρ, la résistivité en Ω.cm et T, la température en °C

La figure 95 représente le tracé de l'équation précédente ainsi que la résistivité mesurée avec SARRA sur un échantillon de plomb pur de seconde fusion (BUDIN et Fils) suivant 2 cycles thermiques de -196°C à 310°C. La non linéarité de la résistivité des alliages de plomb-calcium et de plomb (figures 93 et 95) en fonction de la température n'est pas expliquée. On remarque en revanche que la résistance mesurée sur nos alliages est très proche des données disponibles dans la littérature. Notons que l'effet d'hystérésis visible sur la figure 93, causé par les cinétiques de précipitation et de redissolution du calcium, n'est plus visible avec le plomb pur (figure 95).

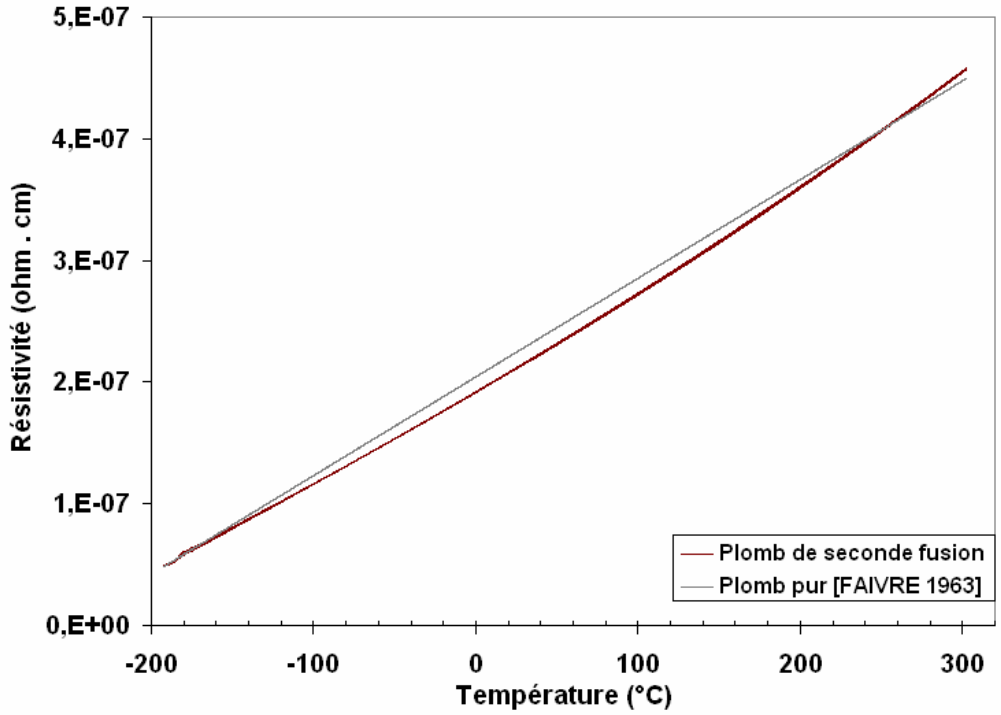


Figure 95 : résistivité du plomb pur en fonction de la température, comparaison de nos mesures avec celles disponibles dans la littérature.

III.2.6.3. Les mesures de résistance avec SARRA

Un système spécifique (SARRA), a été développé à l'ENSAM de Cluny pour effectuer les mesures de résistance électrique en régime anisotherme. La mesure de résistance électrique est délicate car elle dépend de la température de l'échantillon. Il est ainsi nécessaire de garantir un contrôle et une homogénéité parfaite de la température dans l'intégralité de l'échantillon. Nous avons voulu utiliser une gamme de températures très large (-150°C à 310°C) interdisant ainsi l'emploi de bains thermorégulés. L'utilisation de fours n'étant pas assez précise, nous avons donc opté pour un bloc en cuivre permettant de thermoréguler au dixième de degré près un diffuseur. La résolution de l'équation de la chaleur par méthode d'éléments finis a permis de déterminer la forme idéale du diffuseur qui permet de garantir une température uniforme dans l'échantillon (figure 96). La forme optimisée de ce diffuseur a pu être validée sur le système réel en appliquant brutalement une consigne de température au dessus de 0°C et en montrant que le front de dégivrage est bien parallèle lorsqu'il atteint l'échantillon (figure 97).

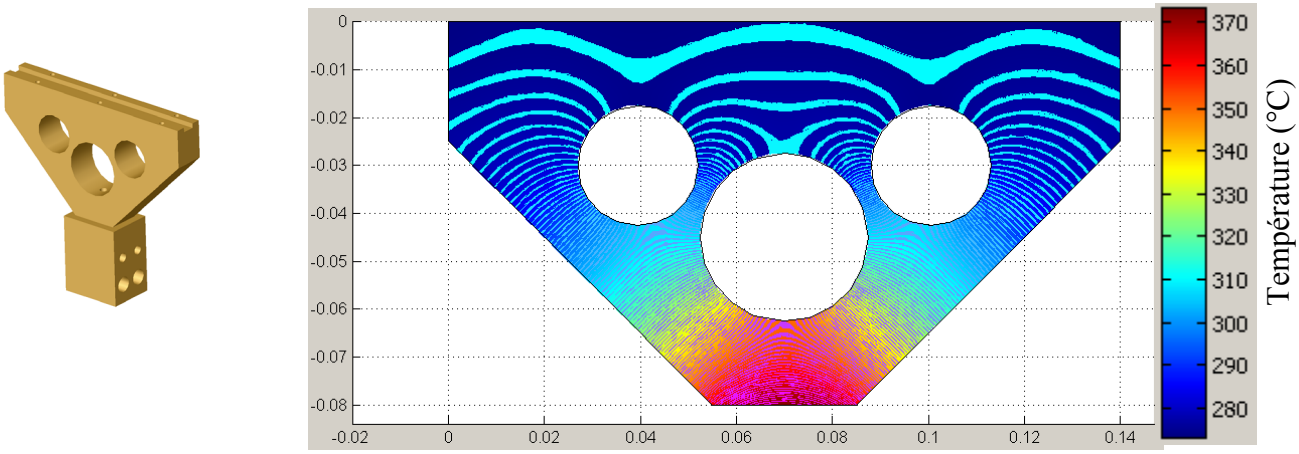


Figure 96 : isothermes dans le diffuseur thermique obtenues par simulation numérique.

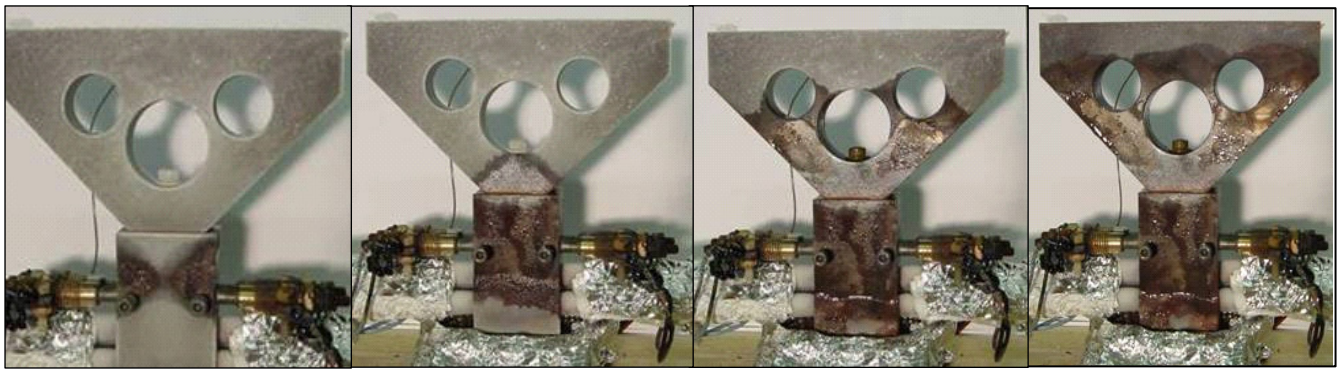


Figure 97 : visualisation du front de dégivrage du système de régulation.

Le bloc thermique est chauffé par 4 cartouches chauffantes pilotées individuellement et d'une puissance totale de 200 W. La réfrigération est réalisée par la circulation d'alcool à -50°C dans deux circuits indépendants et traversant la base du bloc thermorégulé (figure 97).

L'échantillon est fixé par une lame en cuivre sur le dessus du diffuseur. Les 4 électrodes en cuivre sont soudées par étincelage sur les extrémités de l'échantillon. L'isolation électrique et la bonne conduction thermique entre l'échantillon et le diffuseur thermorégulé sont garanties par de fines feuilles de mica d'épaisseur 0,03 mm. Le système est entièrement isolé par deux centimètres de fibres d'alumine.

Un courant de 1A est imposé par une alimentation régulée 3632A Agilent. La tension résultante de l'ordre de quelques millivolts est mesurée par une station d'acquisition de type 34970A Agilent. Le schéma de principe est décrit sur la figure 98.

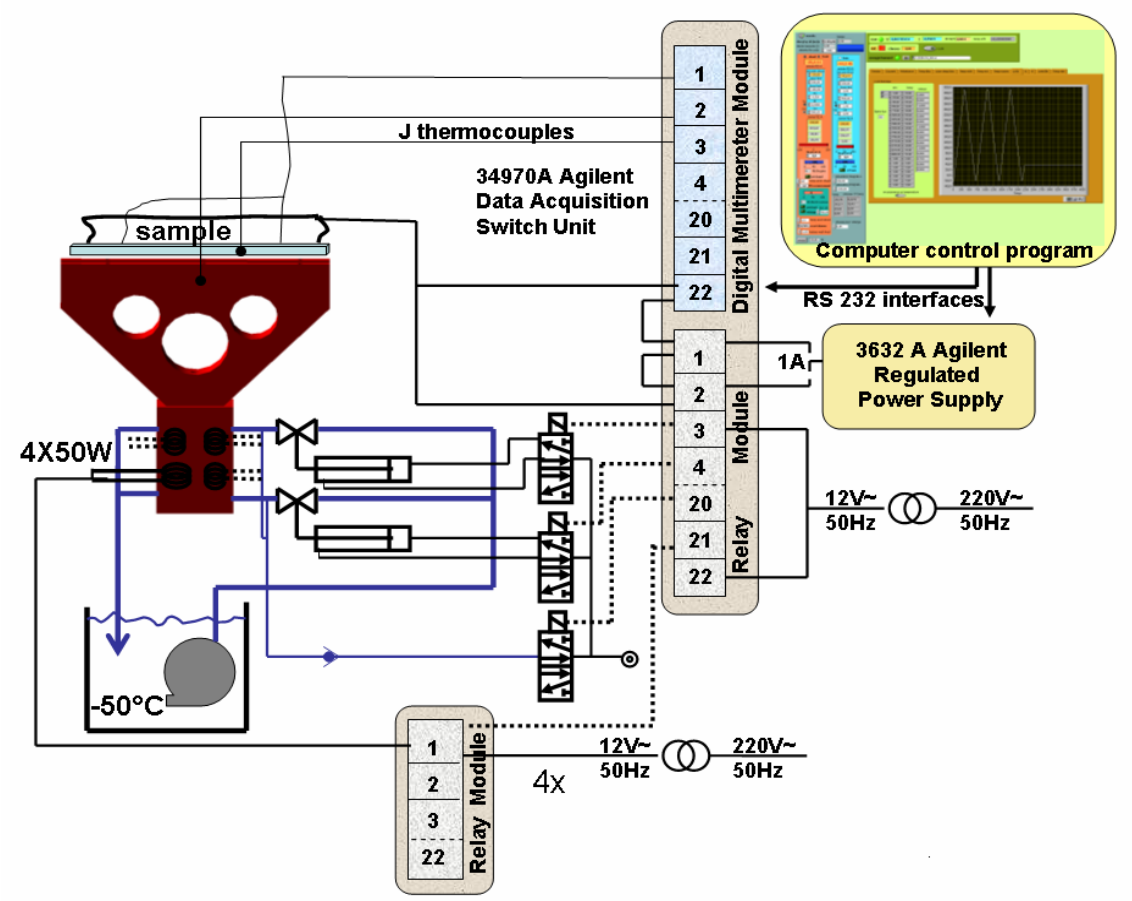


Figure 98 : schéma du dispositif de mesure de la résistance électrique en régime anisotherme (SARRA).

L'ensemble du système est piloté par un programme qui a été développé spécifiquement pour l'application. Les fonctions principales du programme (asservissement thermique et mesure de la résistance de l'échantillon) sont effectuées de manière autonome.

Plus précisément, le cycle thermique est prédéfini par l'utilisateur. Une régulation adaptative à action PID (Proportionnelle Intégrale Dérivée) a été conçue et permet de réguler la température à partir d'un thermocouple situé dans le bloc diffuseur à deux millimètres sous l'échantillon. L'activation du nombre d'éléments chauffants ou refroidissants se fait en fonction de la puissance nécessaire. Le circuit de refroidissement à l'alcool est automatiquement vidangé lorsque la température de consigne dépasse 50°C. La constante de temps du système thermorégulé de 45 minutes ainsi que la nécessité de basculer d'une régulation froide à une régulation chaude a nécessité la création de nombreux paramètres intégrés dans la régulation numérique qui ont été ajustés à l'installation. Notre système permet de garantir une température homogène sur un échantillon de grande dimension dans une large gamme de températures.

Un thermocouple de type K est inséré dans l'échantillon de manière à mesurer précisément sa température. Lorsque cette mesure est effectuée, le courant traversant l'échantillon est interrompu pour ne pas créer de potentiel parasite.

III.2.7. La microscopie électronique à transmission (MET)

III.2.7.1. Introduction

Les observations par Microscope Optique (MO) ou par Microscope Electronique à Balayage (MEB) permettent de mettre en évidence la microstructure de notre matériau. On peut à l'aide de ces techniques observer les mouvements des joints des grains ainsi que les macro-précipités formés lors des étapes de survieillissement. Ces techniques ne sont pas suffisantes pour observer à l'échelle submicronique les mécanismes des transformations. Il est alors nécessaire d'utiliser la Microscopie Electronique à Transmission (MET) permettant d'étudier les évolutions de l'alliage à l'échelle nanométrique.
L'utilisation du MET doté d'un dispositif d'analyse chimique tels que l'EDSX (Energy Dispersive Sectrometry X-rays analysis) permet de suivre l'évolution des précipités (tant en composition qu'en morphologie) au cours du vieillissement. L'intérêt de cet outil est de permettre une haute résolution (0,5 nm). L'utilisation d'un porte-échantillon refroidi par cryogénie permet de maintenir l'échantillon à basse température pour éviter toute évolution en cours d'observation (conservation de la chaîne du froid).

III.2.7.2. La préparation des échantillons

III.2.7.2.a. Les modes de préparation

L'echantillon observé au microscope électronique à transmission est traversé par le faisceau électronique. La forte densité du plomb impose la réalisation d'échantillons d'une extrême finesse (de l'ordre de la centaine de nanomètres) pour qu'une quantité suffisante d'electrons puissent traverser l'échantillon et être recueillie sur l'écran fluorescent pour former une image. La préparation des lames minces est rendue encore plus délicate par la faible dureté du plomb, sa forte tendance à l'oxydation et la nécessité d'effectuer les préparations sous froid lorsque l'on cherche à observer les premières étapes du vieillissement. Tous les résultats obtenus au MET dépendront directement de la qualité de réalisation de ces échantillons minces.
Trois méthodes permettent d'obtenir des lames minces de plomb : l'ultramicrotomie, le polissage électrochimique et l'amincissement ionique. La préparation des lames minces se fait de différentes manières suivant le stade de vieillissement que l'on souhaite observer. La figure 99 schématise les séquences des deux méthodes de préparation qui ont été les plus utilisées (ultramicrotomie et microtomie suivie d'un amincissement ionique). Nous allons décrire précisément ces techniques de préparation.

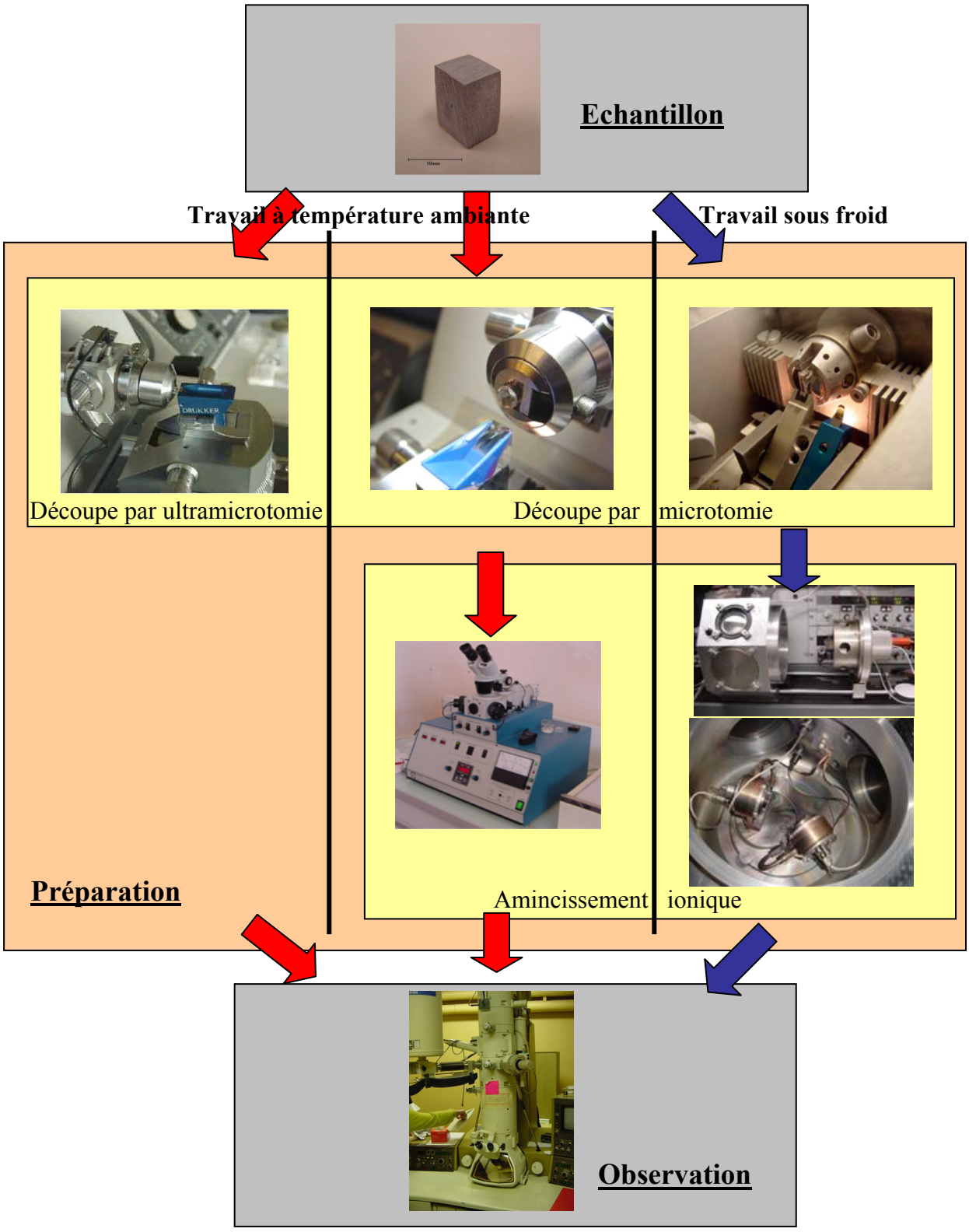


Figure 99 : schématisation des séquences de préparation des lames minces.

III.2.7.2.b. La réalisation des lames minces par ultramicrotomie

L'étude des alliages de plomb en fin de vieillissement ou survieillis est facilitée par leur stabilité. Dans cet état le plomb est moins sensible à l'écrouissage et permet la réalisation de lames sans affecter les populations de précipités à observer.
L'ultramicrotomie est principalement utilisée pour l'obtention de lames minces d'échantillons biologiques, mais peut être utilisée pour d'autres matériaux comme les métaux mous. Cette technique présente l'avantage d'être rapide, d'offrir une surface d'observation assez large et de limiter l'écrouissage de l'échantillon lors de la découpe par rapport à d'autres techniques habituellement utilisées (polissage mécanique). Le principe est simple : on vient découper de fines lamelles (quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur) dans un échantillon à l'aide d'un couteau en verre ou parfois en diamant pour avoir des coupes d'une extrême finesse. Ces lames sont alors directement exploitables pour l'observation par MET.
Dans notre cas, l'échantillon est préparé pour présenter une surface de coupe réduite. Les découpes se font par couteau diamant sur un ultramicrotome Reichert Ultracut à température ambiante pour obtenir des lames de 20 à 30 nm d'épaisseur (figure 100). Une fois les lames découpées, elles sont déposées sur une grille en cuivre qui servira de support. Les lames minces sont découpées en ultramicrotomie au Département de Microscopie Electronique de la Faculté de Médecine de Nancy. Une épaisseur de 30 nm correspond à un maximum pour obtenir la transparence. L'observation à la loupe binoculaire du déroulement du copeau permet d'avoir une idée de la qualité de la coupe et d'ajuster les paramètres (figure 101). Notons que les lames minces de plomb-calcium subissent des déformations liées au plissement produit lors de la coupe.

Figure 100 : opération de coupe par ultramicrotomie.

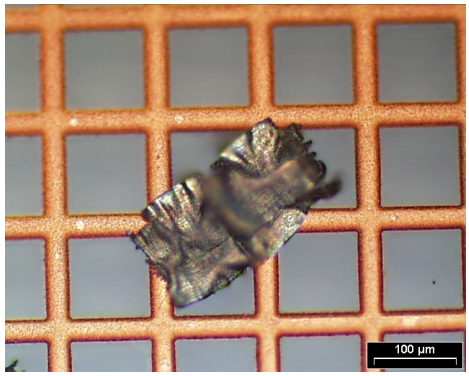


Figure 101 : lame mince obtenue par ultramicrotomie déposée sur grille de cuivre.

III.2.7.2.c. La réalisation de lames minces par microtomie et polissage ionique

Dans notre cas, l'ultramicrotomie se révèle inadaptée pour l'observation des premiers stades de transformation des alliages de plomb-calcium, trop sensibles au fort taux d'écrouissage du procédé. En effet, nous avons pu montrer par des mesures de résistivité que l'écrouissage accélère de manière très importante les premières transformations intervenant dans ces alliages. Une observation au microscope optique des lames minces permet de montrer la forte déformation subie par le plomb. En comparant les dimensions de l'échantillon coupé et des copeaux, on peut estimer le taux de plissement à 400%.

Afin de réduire la déformation plastique de la lame lors de sa découpe, une seconde technique est utilisée et se décompose en deux étapes successives.
La première étape consiste à découper, à partir de barreaux (2 x 3 mm^2), des tranches " semi épaisses " par microtomie en utilisant un couteau en verre. Ces découpes plus épaisses que l'ultramicrotomie permettent de limiter l'écrouissage de la lame. Le microtome manuel permet d'atteindre de très faibles vitesses de coupe (une dizaine de secondes pour découper un copeau). Au final, on obtient des lames de 5 à 8 µm d'épaisseur. Ces lames sont ensuite collées (cyanoacrylate) sur des grilles porte objet en cuivre ou en diamant pour éviter les problèmes de pollution par abrasion du support.

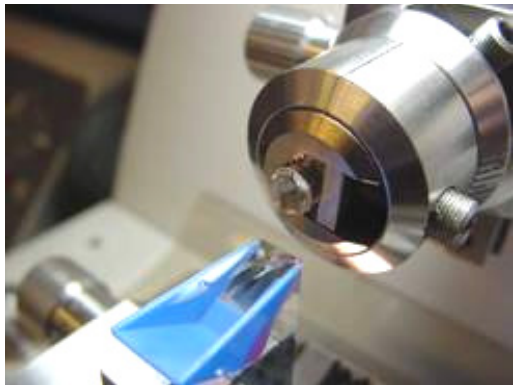


Figure 102 : microtome.

Dans un second temps, ces lames bien trop épaisses pour pouvoir être observées directement, subissent un amincissement ionique sur un amincisseur de type Gatan 691 muni d'un système à double canon. Les lames sont bombardées de manière alternative sous une tension d'accélération de 4 keV avec un angle de plus et moins 6° par canon jusqu'à la perforation de la lame (15 à 40 minutes d'abrasion). Une abrasion finale d'une vingtaine de minutes avec deux angles de 3 degrés permet de parfaire l'amincissement. Les lames obtenues sont formées de plusieurs trous permettant une large zone d'observation. Les échantillons sont amincis juste avant l'observation et sont transportés sous vide pour limiter leur oxydation à l'air.

Figure 103 : amincisseur ionique GATAN (LSGS, Laboratoire de Science et Génie des Surfaces - Nancy).

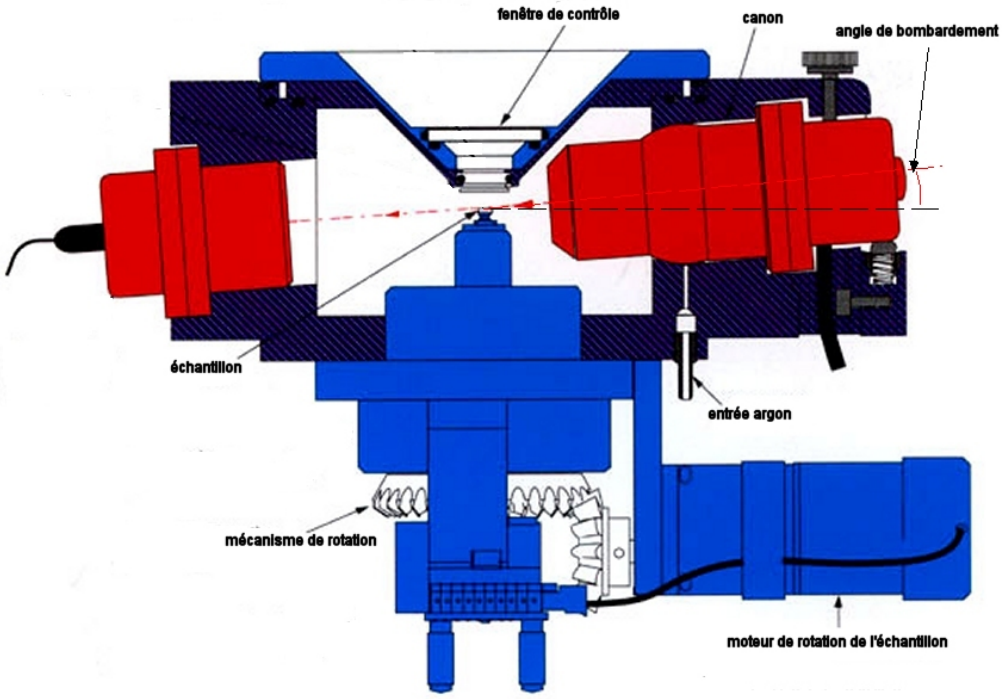


Figure 104 : schéma de principe de la chambre d'abrasion ionique [GATAN 691].

Nous avons utilisé un microtome travaillant sous cryogénie. Ceci permet de maintenir l'échantillon durant tout le temps de découpe (plusieurs dizaines de minutes) à une température telle que les premières transformations sont bloquées. Le polissage est ensuite réalisé sur un amincisseur ionique disposant d'une platine refroidie par azote liquide (figure 106). Les lames sont ensuite maintenues dans l'azote liquide pour bloquer leur évolution et prévenir toute oxydation.

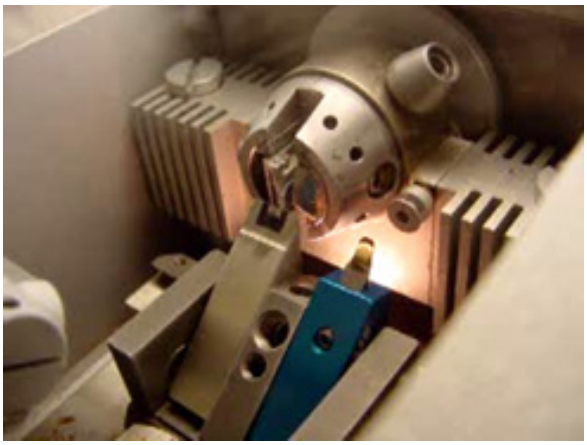


Figure 105 : microtome à froid.

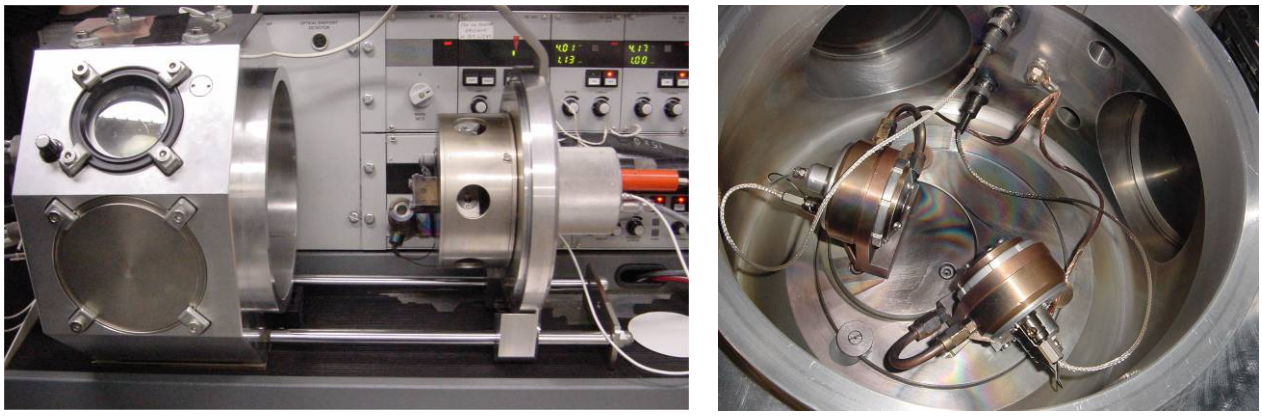


Figure 106 : amincisseur ionique à platine froide de l'IPCMS (Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg).

III.2.7.3. Les moyens d'observation

Le MET utilisé au service commun de microscopie électronique de l'Université de Nancy, est un appareil de type *Philips CM 20* travaillant à une tension de 200 kV. Cet appareil est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X (EDXS), permettant l'analyse chimique des précipités ou de la matrice. L'utilisation de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) permet la détermination des épaisseurs des lames minces afin de déterminer le volume de la zone observée et, en conséquence, la densité de précipités.

Les travaux en haute résolution et les observations à froid ont été réalisés au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg qui dispose d'un MET à haute résolution de type TopCon, fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 kV. Pour visualiser le déroulement des premières transformations, des observations in situ ont été réalisées sur une même zone de l'échantillon, à partir de l'état frais de trempe. La température de la lame est contrôlée par un porte-échantillon refroidi par azote liquide et thermorégulé entre -140°C et 150°C. Il est ainsi possible d'introduire un échantillon frais de trempe dans la colonne du

microscope et de faire évoluer par palier sa température et ainsi visualiser les différentes transformations sur une même zone. Le porte-échantillon ne dispose pas de système de transfert exposant ainsi l'échantillon à l'air ambiant lors de son introduction dans la colonne. Il est alors nécessaire de porter le porte-échantillon à -70°C lors de son introduction dans le sas, de manière à sublimer le givre déposé sur la lame. Il est à noter que l'échantillon s'échauffe sous l'effet du faisceau. Ceci induit une évolution continue de l'alliage malgré le porte-échantillon refroidi.

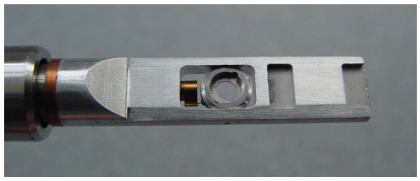


Figure 107 : porte lame cryogénique.

III.3. CONCLUSION SUR LES METHODES EXPERIMENTALES

Les résultats de cette thèse s'appuient sur une très forte partie expérimentale. La réalisation du système de coulée (SAFT) a permis de produire des échantillons dans des conditions prédéfinies et parfaitement maîtrisées. De nombreuses caractérisations des échantillons produits ont été faites en étudiant des paramètres tels que la teneur en calcium, les conditions de trempe, la température de vieillissement, l'écrouissage, la réhomogénéisation… Les particularités du plomb, telles que sa faible dureté, son oxydation à l'air libre, son évolution rapide à température ambiante et son survieillissement très lent, ont amené à utiliser des techniques spécialement adaptées à ce matériau. Les observations par MET et Microsonde, ainsi que les mesures calorimétriques ont été réalisées au LCSM de l'Université de Nancy. Les observations en METHR ont demandé l'utilisation des équipements de l'IPCMS du CNRS de Strasbourg. Les analyses chimiques par ICP-MS et ICP-AES ont été réalisées au CEA de Valduc. Les autres techniques ont été utilisées à l'ENSAM de Cluny, avec notamment la réalisation en interne de SARRIME et SARRA pour les mesures de résistivité, ainsi que SAMDRA et SAMMME pour les mesures de dureté. Une grande quantité d'informations de qualité ont pu être obtenues de toutes ces techniques, grâce à leur adaptation aux spécificités du plomb et à leur automatisation pour certaines.
Nous allons voir dans les chapitres suivants que ces résultats ont permis de définir clairement le comportement des alliages de plomb-calcium qui apparaissent jusqu'alors encore incohérent à travers les travaux disponibles dans la littérature. C'est surtout l'utilisation de techniques variées de l'échelle macroscopique à l'échelle atomique qui ont permis de comprendre parfaitement les transformations des alliages de plomb-calcium.

CHAPITRE IV : IDENTIFICATION DES TRANSFORMATIONS EN REGIME ANISOTHERME

Les transformations de vieillissement des alliages de plomb-calcium voisins de la composition péritectique ont été caractérisées en régime anisotherme de manière à pouvoir mettre en évidence aussi bien les transformations les plus furtives que les plus longues comme le survieillissement. Ce chapitre analyse les résultats obtenus à partir des techniques telles que la calorimétrie, la mesure de résistance électrique ainsi que la mesure de dureté. Une analyse à l'échelle microscopique par MET permet d'interpréter les transformations identifiées. Il est ainsi possible de donner le séquencement des transformations et les gammes de températures dans lesquelles elles interviennent.

Les alliages de plomb-calcium présentent à la fois des transformations furtives (premières phases du durcissement), ainsi que des plus longues se déroulant sur plusieurs années à température ambiante telles que le survieillissement. On constate que pour des températures de vieillissement voisines de l'ambiante, les premières transformations sont déjà entamées ou terminées avant même de pouvoir les observer tandis que les stades ultimes de survieillissement n'apparaissent qu'après plusieurs années. Pour répondre à cette difficulté, les alliages ont été caractérisés en régime anisotherme pour permettre d'observer toutes les transformations en un temps raisonnable.

IV.1. MISE EN EVIDENCE DES TRANSFORMATIONS PAR CALORIMETRIE (DSC)

Le signal de flux de chaleur mesuré par la DSC peut être considéré comme la superposition des énergies produites par les transformations microstructurales successives. A condition que ces transformations soient suffisamment dissociées en fonction de la température, il est possible de déconvoluer les courbes obtenues, afin de déterminer les températures de début et de fin des transformations. Dans le cas des alliages de plomb-calcium, nous nous contentons d'identifier la température à laquelle correspond chaque pic en raison du chevauchement important des transformations.
Nous verrons plus tard que l'intérêt des mesures DSC réside surtout dans l'analyse des variations des positions des pics en fonction des compositions chimiques ou des conditions de réalisation des échantillons. Si un pic se déplace vers les basses températures sous l'effet d'un paramètre, il est ainsi possible d'en déduire, de manière qualitative, que la transformation sera accélérée en conditions de vieillissement isotherme.

La courbe présentée en figure 108 représente le thermogramme d'un alliage Pb-0,1%pdsCa issu de plomb de seconde fusion. Il permet de mettre en évidence la présence de six pics exothermiques attribuables aux transformations durcissantes et adoucissantes dans un domaine de températures allant de -20 C à +310°C. Pour faciliter leur visualisation sur le graphique, les pics sont nommés de A à E et sont schématisés après déconvolution à titre indicatif par des courbes (en couleurs).

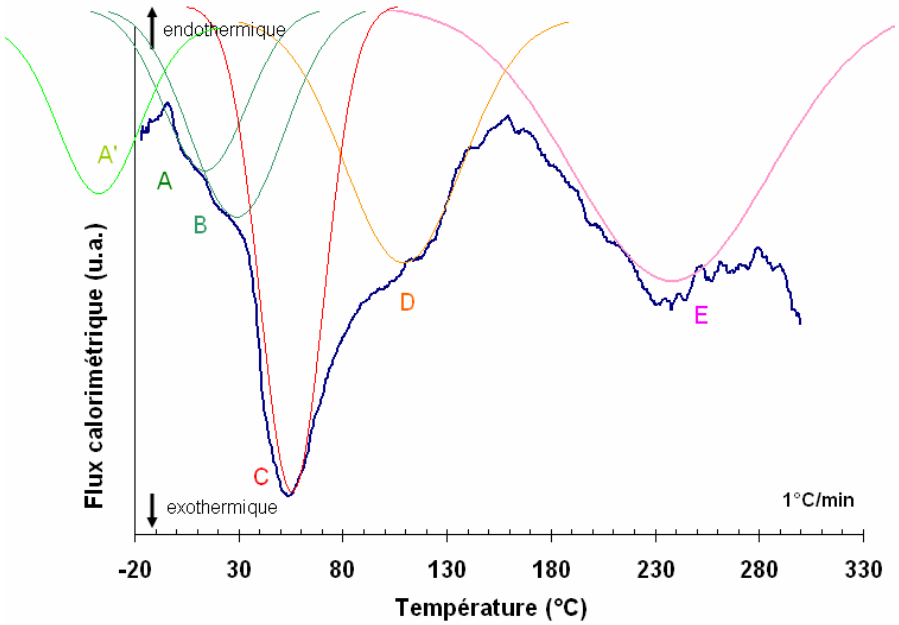


Figure 108 : thermogramme DSC d'un alliage Pb-0,1%pdsCa coulé en moule glacé.

Aux températures inférieures à -20°C, on devine la fin d'un premier pic, identifié sur la figure 108 par la référence A'. Cette transformation à très basse température n'a jamais été observée dans la littérature car elle est achevée avant même que l'échantillon atteigne la température ambiante après une trempe à très basse température.

Le second pic, identifié par la lettre A se manifeste par la formation d'un épaulement accolé au pic de la transformation suivante. Ce pic, dont le minimum se trouve aux alentours de 10°C, correspond à la première transformation discontinue et complète qui balaye les grains. Cette transformation est couramment observée par métallographie optique lors des premières heures de vieillissement de l'alliage à température ambiante.

Le second épaulement à 30°C (B) est associé à la seconde étape discontinue du durcissement structural causé par une transformation incomplète appelée " puzzling ".

Le pic très intense C, dont le minimum est à 55°C, est causé par la précipitation fine et continue de la phase intermétallique Pb_3Ca (phase β) de structure $L1_2$ selon :

$$\alpha'_{sursaturée} \rightarrow \alpha''_{sursaturée} + \beta_{précipités\ fin} \qquad \textit{Équation 15}$$

Ces deux dernières transformations sont liées et débutent dans les zones transformées par la transformation précédente. On observe un chevauchement des pics (A, B, C) du fait de l'aspect discontinu de la première transformation qui ne permet aux transformations suivantes de s'initier que dans la zone déjà transformée alors que la première transformation n'est pas encore complètement achevée.

Le quatrième pic (D), positionnée à environ 110°C, est associé à la reprécipitation grossière de la phase β. L'origine de cette transformation réside dans la réduction de l'énergie de surface des précipités. Nous verrons dans les mesures de résistance en régime isotherme que cette transformation se fait sans modification de la quantité de calcium résiduel en solution solide. Cette transformation correspond à l'équation :

$$\alpha'_{sursaturée} + \beta_{précipités\ fins} \rightarrow \alpha''_{sursaturée} + \beta_{gros\ précipités} \qquad \textit{Équation 16}$$

Le dernier pic exothermique (E) est situé à environ 230°C et s'étale sur 150°C jusqu'à la température de fusion de l'alliage. Il se trouve dans une gamme de température où la sursaturation en calcium diminue rapidement pour s'annuler (composition péritectique). Ces dernières évolutions du signal sont en partie liées à la coalescence sous la forme de précipités grossiers sphériques, mais également à la redissolution du calcium précipité.

Notons que les valeurs des températures mesurées sur les courbes de DSC restent indicatives et qu'il ne faut retenir que leurs ordres de grandeur. Obtenir des courbes de qualité par calorimétrie est difficile en raison de la présence fréquente du pic endothermique de fusion du givre (à 0°C) lié à la conservation sous azote liquide des échantillons nécessaires au maintien de la chaîne du froid et au blocage des transformations.
Pour contourner ce problème et simplifier considérablement les caractérisations, un système automatisé de mesures de résistivité en régime anisotherme a été développé (SARRA). Ce système permet également d'explorer des gammes de températures plus larges que ce que permet le calorimètre utilisé en DSC et de donner des réponses sur le comportement des alliages de plomb-calcium à très basses températures.

IV.2. MISE EN EVIDENCE DES TRANSFORMATIONS PAR MESURE DE RESISTIVITE ELECTRIQUE

La figure 109 représente la courbe de résistance différentielle obtenue par la méthode des quatre points en ligne en régime anisotherme réalisée sur deux alliages Pb-0,1%pdsCa. Les écarts entre les deux courbes sont attribués à une légère différence de la composition en calcium. Pour l'interprétation de ce type de courbe, il faut garder à l'esprit que les valeurs tracées sont une différence de résistance électrique obtenue en régime anisotherme entre deux cycles, l'un hors équilibre et l'autre à l'équilibre. La résistance électrique étant fonction de la teneur en calcium dans la solution solide, elle permet de suivre la formation de composés riches en calcium.
Les courbes débutent par une première décroissance entre -20°C et 50°C, provoquée à la fois par la première transformation discontinue et complète précédemment identifiée par la lettre A en mesure calorimétrique (figure 108) ansi la présence du " puzzling " (B). Une seconde décroissance plus brutale entre 50°C et 90°C signe la présence de la précipitation fine (C). Les courbes passent ensuite par un minimum aux alentours de 135°C pour ensuite augmenter. La partie de courbe entre 80°C et 180°C présente une résistance différentielle négative, traduisant que l'échantillon en vieillissement depuis l'état sursaturé en calcium (première rampe en température), est moins résistif que dans l'état d'équilibre (seconde rampe en température). La limite de solubilité évoluant de manière continue avec l'augmentation de la température de l'échantillon, les précipités formés entre 50°C et 90°C se trouvent hors équilibre et se redissolvent au profit de précipités plus grossiers (augmentation de la résistance différentielle) à partir de 135°C.
Aux plus hautes températures apparaît la redissolution complète de tous les précipités formés.

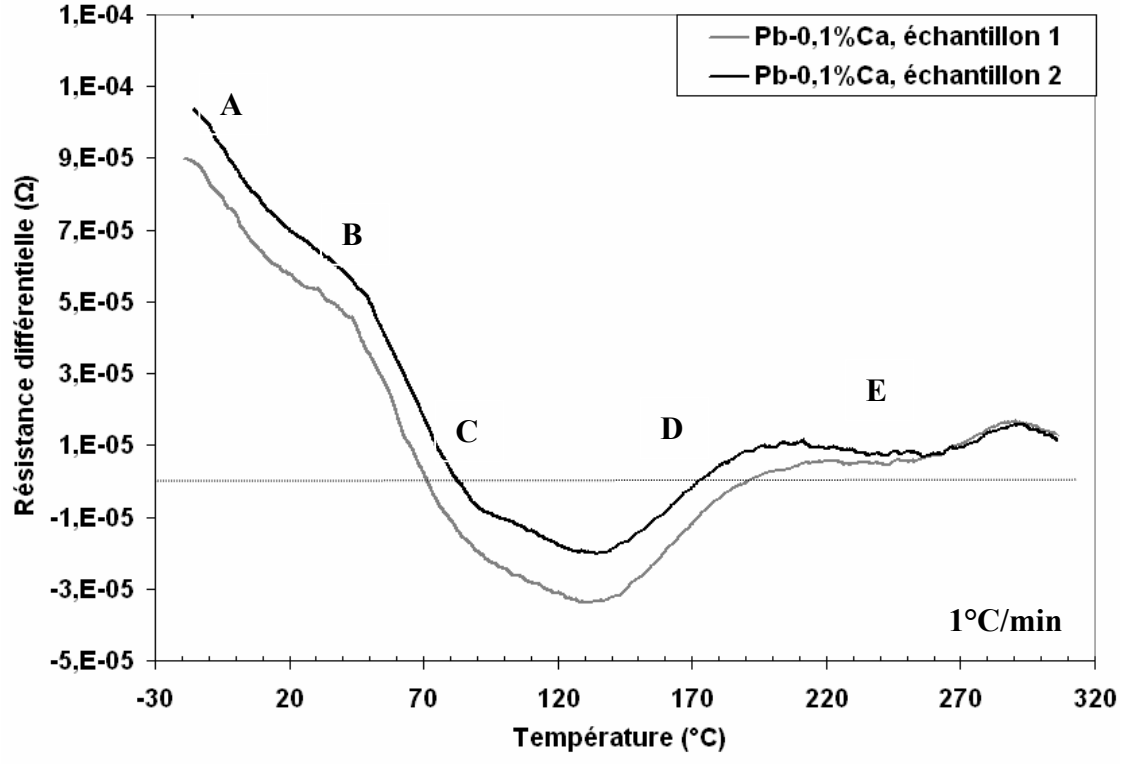


Figure 109 : courbes de résistance différentielle pour des alliages Pb-0,1%pdsCa.

La dérivation du signal de résistivité permet de faire une comparaison directe avec les signaux produits en DSC. Ces signaux sont représentés avec des échelles adaptées sur la figure 110 pour une comparaison qualitative. On remarque que les évolutions des courbes obtenues par DSC et résistivimétrie sont sensiblement les mêmes aux températures supérieures à 30°C. Le décalage d'une dizaine de degrés entre les deux courbes peut s'expliquer par le fait que l'échantillon n'est pas forcément à la température de consigne du cycle thermique. La différence de comportement en dessous de 30°C s'explique par les différences de cycle thermique entre la DSC et la mesure de résistance. En effet, pour les mesures de résistance électrique, l'échantillon est conservé à la température de l'azote liquide pendant toute sa préparation et le cycle thermique débute dès que l'échantillon atteint la température de consigne. Ceci ne nécessite que quelques minutes. L'échantillon n'a donc pas le temps d'évoluer avant les mesures. Or dans le cas du protocole de mesure de DSC, les échantillons subissent un traitement de séchage à -30°C et sont conservés entre -12°C et -17°C pendant plusieurs heures pour que le système atteigne son équilibre thermique. L'échantillon utilisé en DSC a donc eu le temps de débuter ses premières transformations avant que ne commencent les mesures. Les signaux produits sont ainsi plus faibles et décalés vers les hautes températures car ils correspondent à la fin des transformations.

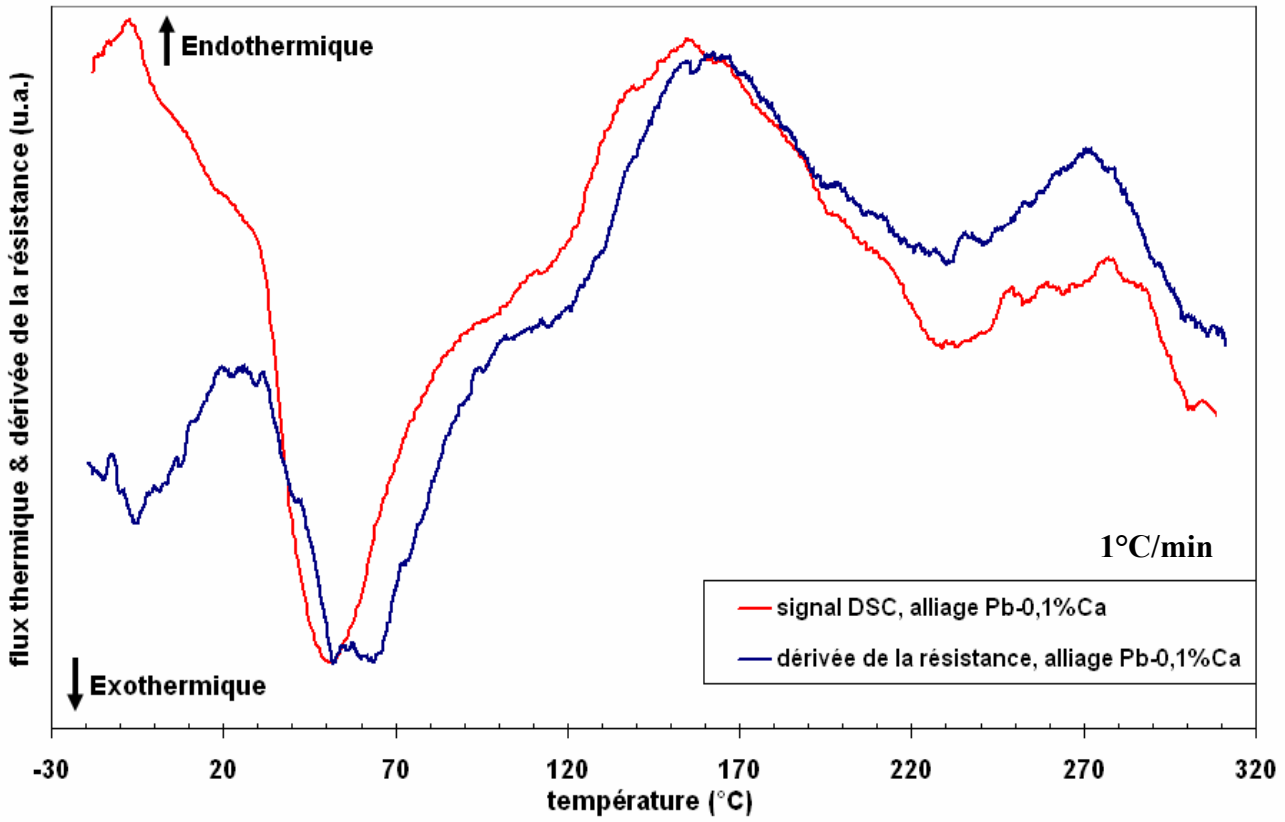


Figure 110 : comparaison des courbes de résistance différentielle et DSC d'un alliage Pb-0,1%pdsCa.

Cette analyse soulève une question. Que se passe-t-il en dessous de -20°C et à quelle température débutent les premières transformations ? On remarque en effet que les courbes de résistance électrique en régime anisotherme (figure 109) débutent avec une pente importante, signe que les transformations sont déjà activées lorsque commencent les premières mesures.

Pour répondre à cette question, des mesures de résistance électrique en régime anisotherme ont été réalisées à partir de très basses températures. La figure 111 représente l'évolution de la résistance différentielle pour un alliage Pb-0,1%pdsCa pour une gamme de températures allant de -140°C à +310°C. La diminution de la résistance électrique dès les températures supérieures à -100°C prouve que les premières transformations débutent à très basse température. On constate donc que si on ne prend pas de précaution, les échantillons évoluent lors de leur phase de préparation avant leur observation. Nous verrons qu'en régime isotherme, le vieillissement à -20°C n'est pas bloqué, mais est seulement ralenti d'un facteur 6 par rapport à la température ambiante.

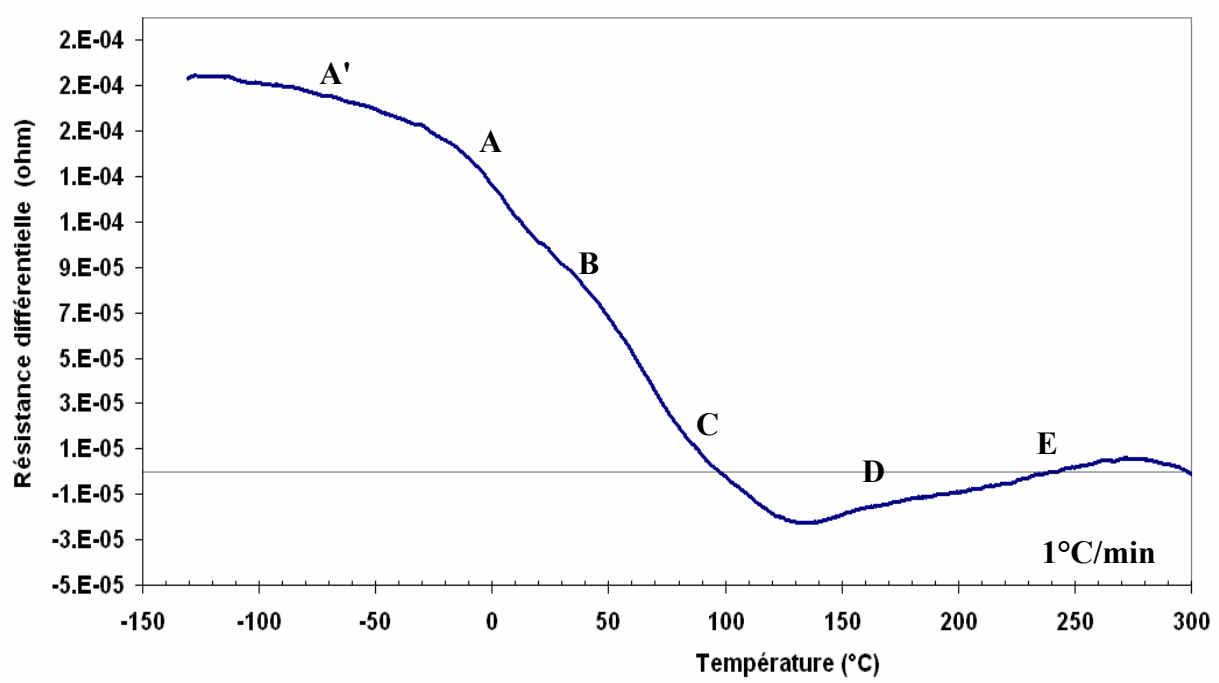


Figure 111 : résistance différentielle pour un alliage Pb-0,1%pdsCa.

La première évolution aux températures inférieures à -20°C (A') n'a pas pu être identifiée. Il s'agit probablement d'une première organisation de la structure après trempe. Les mêmes mesures effectuées sur un plomb de seconde fusion trempé et non allié ne montrent pas le même phénomène (figure 112) excluant un effet de réorganisation des lacunes de trempe.

En résumé, nous avons pu montrer que les mesures de résistance électrique en régime anisotherme permettent d'identifier les transformations se déroulant dans les alliages de plomb-calcium et donnent des résultats plus précis que ceux obtenus par DSC. En effet, le protocole de mesures établi avec SARRA a permis de mettre en évidence les premières transformations qui n'étaient pas complètement visibles en DSC. Le travail en basse température a permis pour la première fois de déterminer la température critique de début des transformations (environ -100°C). La résistance électrique a également permis de montrer que les précipités formés dans la gamme de températures entre 50°C et 90°C se redissolvent à partir de 135°C pour reprécipiter sous forme plus grossière.

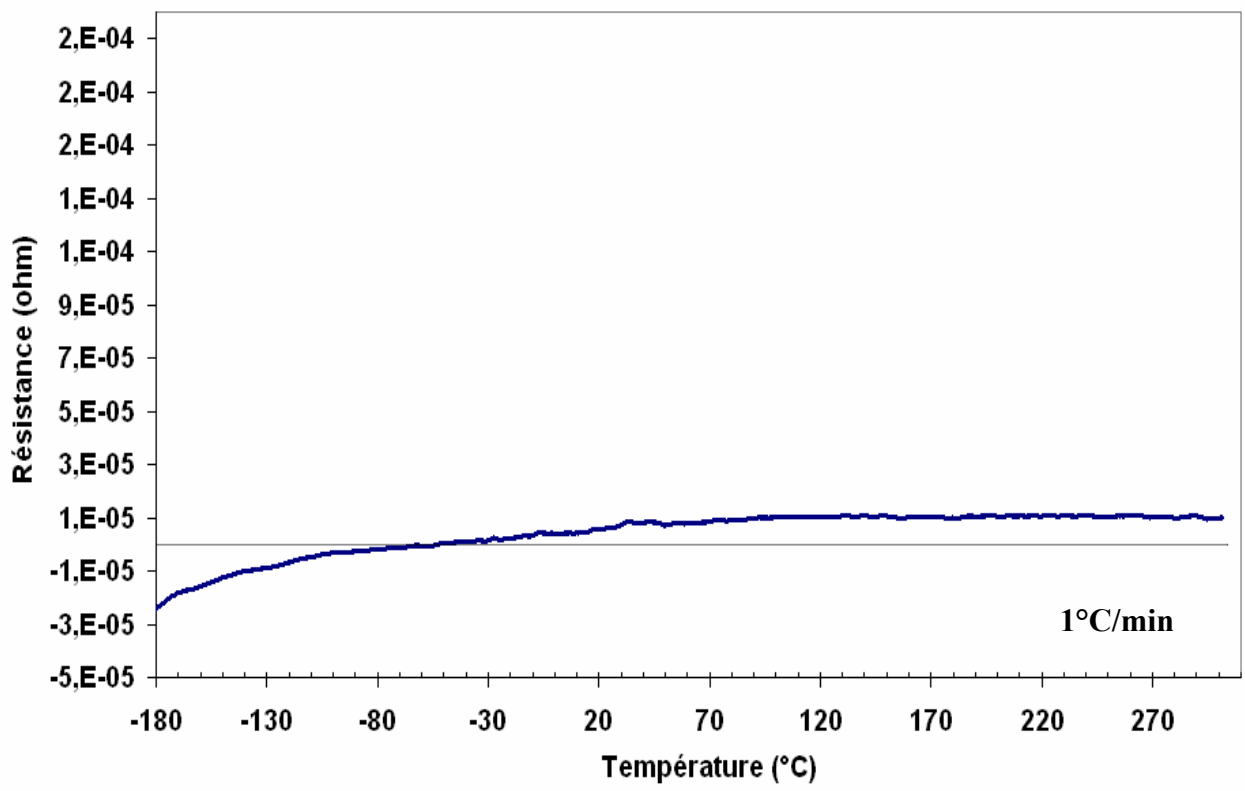


Figure 112 : résistance différentielle pour un alliage de plomb pur (de seconde fusion) trempé.

IV.3. CARACTERISATION MECANIQUE DE L'ALLIAGE EN FONCTION DU VIEILLISSEMENT

Les données issues des mesures de DSC et de résistance électrique en régime anisotherme ne permettent pas de déterminer les effets des transformations sur les propriétés mécaniques de l'alliage. La dureté est une information importante car elle est utilisée industriellement comme indice de caractérisation de l'état de vieillissement des alliages de plomb. Pour répondre à cette lacune, des mesures de dureté en régime anisotherme ont été réalisées afin de déterminer le caractère durcissant ou adoucissant des transformations identifiées par les techniques précédentes et confirmer les interprétations.

La figure 113 représente l'évolution de la dureté en fonction de la température pour un alliage Pb-0,1%pdsCa. La dureté initiale de l'échantillon (état frais de trempe) correspond à celle du plomb pur augmentée d'un très faible effet de durcissement par solution solide, soit une dureté de 6 $HV_{/1,6/5}$.

La courbe de dureté présente ensuite un durcissement en deux étapes, correspondant aux transformations A, B et C identifiées par DSC et mesure de résistance électrique (transformation discontinue complète de la matrice puis "puzzling" jusqu'à 50°C, et précipitation fine de 50°C à 80°C). Ces premières phases obtenues en régime anisotherme sont similaires au comportement que l'on obtient par vieillissement à température ambiante.

La séquence de redissolution du calcium identifiée par mesure de résistance électrique entre 80°C et 180°C, se traduit par un palier de la dureté résultant de la compétition entre la poursuite de la précipitation fine et la redissolution des précipités fins formés à plus basse température pour donner naissance à des précipités plus grossiers. Cette compétition est marquée par une dispersion importante traduisant des hétérogénéités locales de la dureté.

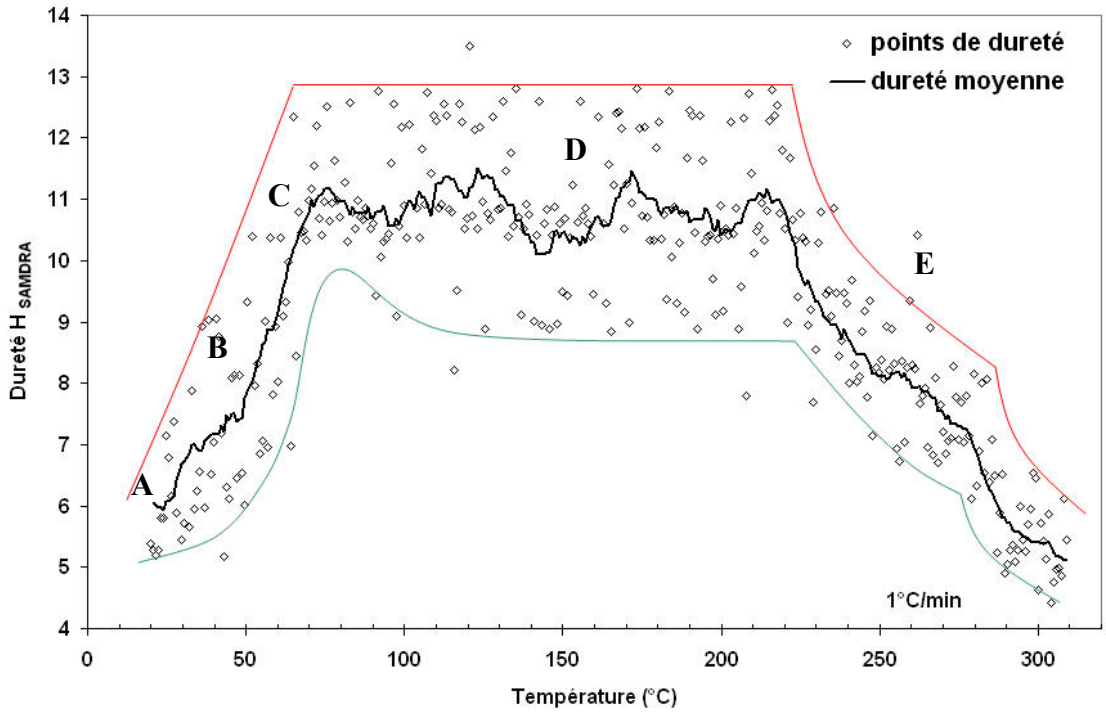


Figure 113 : courbe de dureté d'un alliage de Pb-0,1%pdsCa en fonction de la température.

A partir de 225°C, la courbe de dureté présente une décroissance provenant de la coalescence et de la redissolution des phases durcissantes précipitées auparavant. On peut constater qu'à 310°C, le plomb atteint de nouveau la dureté de l'alliage initial, indiquant que tout le calcium est sous forme de solution solide.

L'utilisation des trois techniques (calorimétrie, résistance électrique, dureté) a permis de définir clairement les séquences de transformations en régime anisotherme. Une analyse microscopique est nécessaire pour mieux analyser les transformations identifiées.

IV.4. OBSERVATIONS A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE

La caractérisation précise des transformations a été rendue possible grâce à l'emploi de la microscopie électronique à transmission sur des échantillons traités en régime anisotherme. Les échantillons sont chauffés à la même vitesse que pour les mesures DSC, de résistance électrique et de dureté, soit 1°C/min. Nous avons choisi d'interrompre leur cycle à des températures clés pour permettre une observation métallurgique ciblée. Ces échantillons sont aussitôt plongés dans l'azote liquide pour en conserver l'état jusqu'à l'observation en bloquant leur cycle de transformation. En effet, il n'est pas possible de réaliser le traitement in situ dans le MET avec le porte lame thermorégulé car la température précise de l'échantillon n'est pas connue et le fait d'avoir une lame de quelques dizaines de nanomètres ne retranscrit pas les phénomènes qui ont lieu dans un échantillon massif.

Pour une température de 100°C, les échantillons présentent des précipités fins de type Pb_3Ca. Sous l'effet de l'augmentation de la température, ces précipités vont ensuite se redissoudre au profit de précipités plus grossiers. A 150°C, on n'observe quasiment plus que des précipités grossiers.

Des observations sur des échantillons chauffés jusqu'à 205°C montrent la présence de très gros précipités (figure 114). Ces précipités, de type Pb_3Ca, sont caractéristiques de la précipitation continue qui devient le seul mode de transformation à haute température [BORCHERS 1975]. A 250 °C (figure 115), on observe encore la présence de gros précipités et le début de la redissolution du calcium caractérisés par la présence de zones sans précipités. Les lamelles, typiques du survieillissement des alliages de plomb-calcium ne sont donc jamais observées lors d'un traitement thermique en régime anisotherme.
Si on focalise le faisceau sur une zone dépourvue de précipités, on voit réapparaître, au bout de quelques minutes, de fins précipités sous l'effet de l'échauffement (figure 116). Ceci est un signe que le calcium a bien été remis en solution solide.

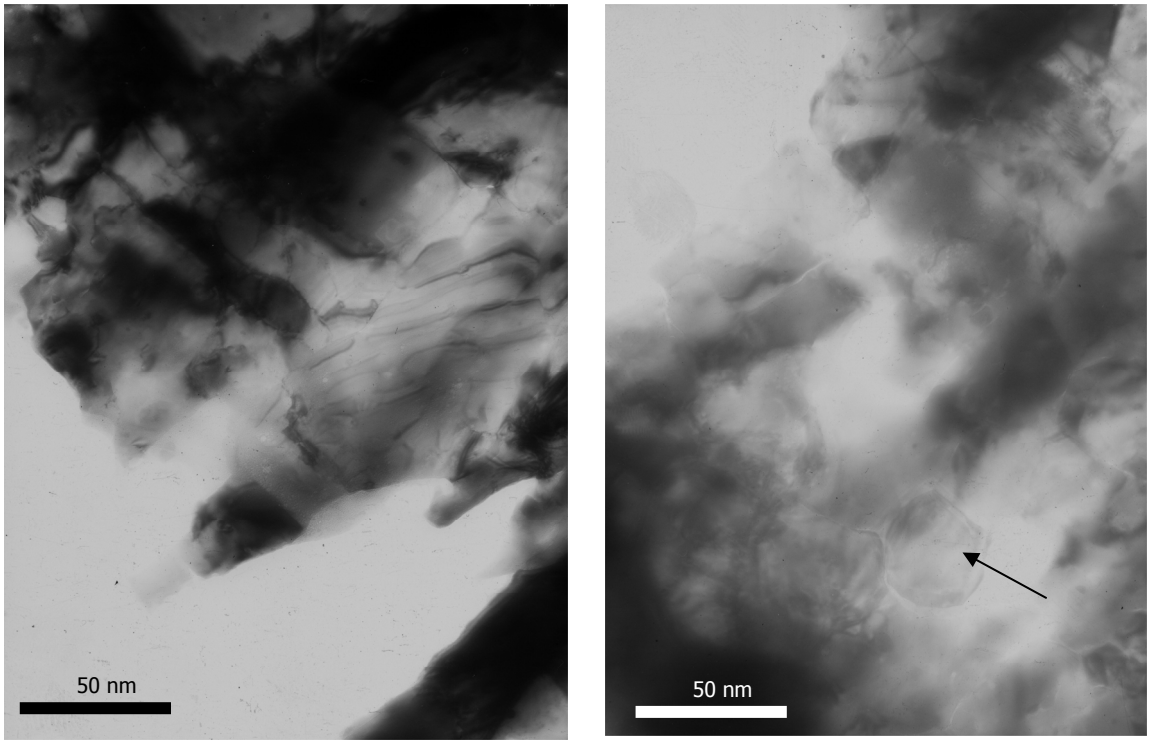


Figure 114 : observation au MET d'un alliage Pb-0,1%pdsCa chauffé jusqu'à 205°C, puis trempé.

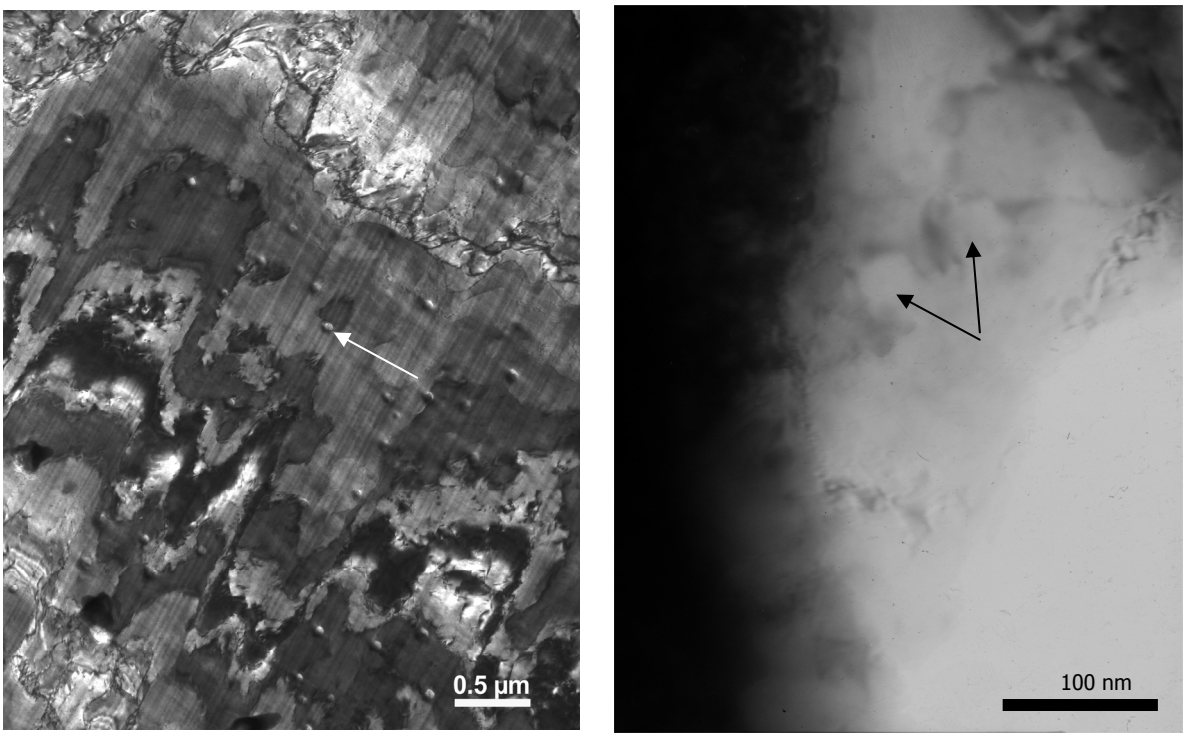


Figure 115 : observation au MET d'un alliage Pb-0,1%pdsCa chauffé jusqu'à 250°C, puis trempé.

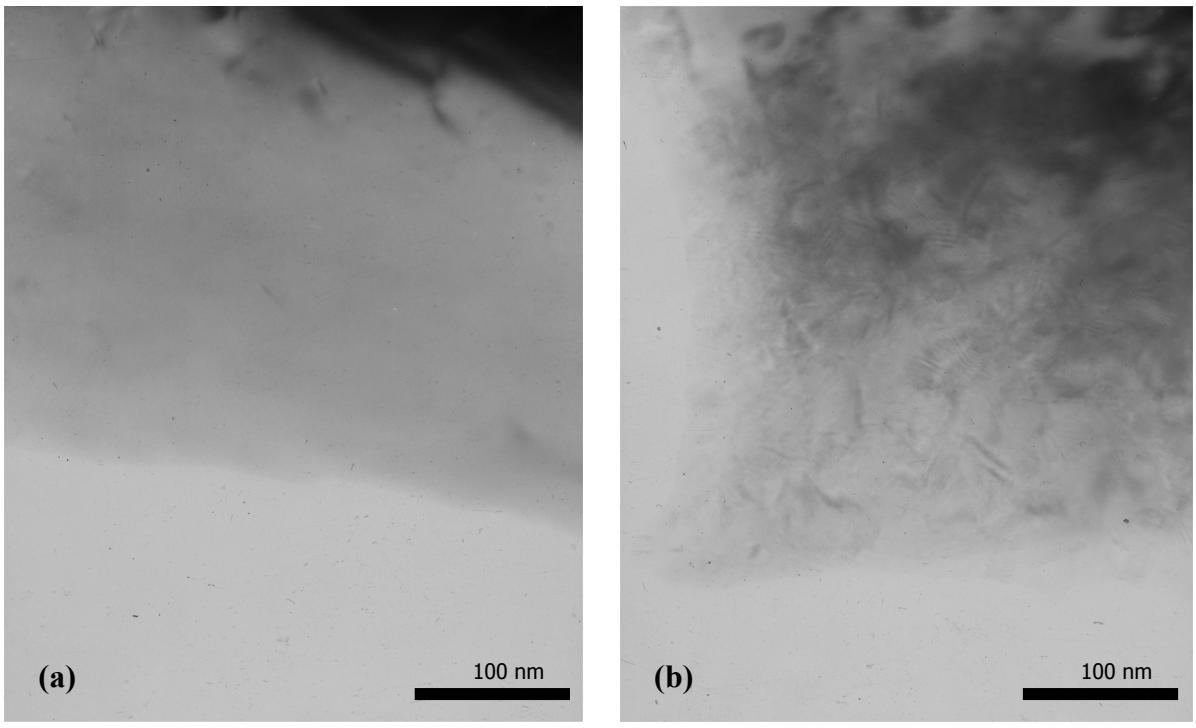


Figure 116 : zone sans précipités d'un alliage Pb-0,1%pdsCa avant (a) et avec précipités après irradiation par le faisceau d'électrons (b).

Les observations MET ont permis de préciser les transformations visibles sur les courbes de vieillissement en conditions anisothermes, notamment celles aux hautes températures, qui diffèrent beaucoup du comportement observé autour de la température ambiante. On a pu constater qu'à partir d'une centaine de degrés, les précipités fins se redissolvent pour former des précipités plus grossiers. A plus haute température, ces précipités grossiers finissent par se redissoudre induisant une augmentation de la quantité de calcium en solution solide. A 300°C, les précipités sont quasiment entièrement redissous. Ces observations montrent que les précipités ne sont stables que dans une certaine gamme de températures. Lorsque le chauffage se poursuit, ils disparaissent au profit d'une autre population. On constate donc des phénomènes de réversion comme ceux bien connus dans les alliages aluminium-cuivre. Il existe donc les courbes de solvus qui définissent les zones de stabilité de chaque transformation.

IV.5. CONCLUSION

L'observation en régime anisotherme a permis de mettre en évidence la succession de plusieurs transformations. Des techniques originales et complémentaires ont été utilisées avec notamment le développement en interne de systèmes automatisés de mesure de résistance (SARRA) et de mesure de dureté (SAMDRA). Nous avons pu montrer que l'évolution des alliages de plomb-calcium débute par une transformation discontinue et complète (B), suivie d'une transformation incomplète appelée puzzling. Ces deux transformations sont suivies d'une phase de précipitation fine (Pb_3Ca) qui amènera à une précipitation continue plus grossière (survieillissement). La précipitation lamellaire n'est cependant pas présente en régime anisotherme contrairement au régime isotherme. Les phénomènes de redissolution des phases précipitées à haute température ont pu être mis en évidence par les remontées des valeurs de résistance électrique ainsi que par la diminution de la dureté. Les observations au MET ont permis d'identifier les phases précipitées et de confirmer leur redissolution. On a également montré que les transformations se superposent dans le temps, rendant difficile l'identification des températures de début et de fin de réaction. Les mesures de résistance à très basse température ont permis d'explorer pour la première fois le premier stade des transformations. On a pu montrer que le vieillissement des alliages de plomb-calcium débute pour des températures supérieures à -100°C. L'observation du comportement en régime anisotherme permet d'observer l'ensemble des transformations en une seule séquence de mesures. Maintenant que les transformations sont établies, leur observation en condition de vieillissement isotherme permettra de déterminer leur cinétique. Notons qu'il faut rester prudent sur les comparaisons des transformations observées en régimes isotherme et anisotherme puisque les mécanismes de survieillissement ne sont pas les mêmes pour les plus hautes températures.

CHAPITRE V : LES TRANSFORMATIONS ET LEUR CINETIQUE EN REGIME ISOTHERME

Dans ce chapitre, les transformations des alliages de plomb-calcium sont décrites à partir d'observations métallographiques utilisant des attaques électrochimiques répétées permettant de visualiser la progression des fronts des transformations discontinues. Des mesures in situ de résistance électrique et de dureté permettent de déterminer précisément les cinétiques de ces transformations (temps de début et de fin) en fonction de la température. Des observations à l'échelle nanométrique avec l'utilisation du MET permettent de définir la nature exacte des transformations. Cette étude a permis de préciser les évolutions des alliages de plomb-calcium et de répondre aux incertitudes et lacunes de la bibliographie. Les résultats seront synthétisés par la construction de diagrammes TTT pour l'alliage Pb-0,1%pdsCa, permettant une prédiction, en fonction du temps et de la température de vieillissement, de l'état de vieillissement d'une pièce ou d'un alliage donné. Le comportement des alliages en fonction de la teneur en calcium sera présenté dans le chapitre VI.2.

V.1. L'EVOLUTION DES MICROSTRUCTURES EN METALLOGRAPHIE OPTIQUE

Les échantillons bruts de coulée présentent une structure sous forme de grains basaltiques de plusieurs millimètres qui se développent symétriquement à partir des bords du moule pour se rejoindre au centre de la pièce (figure 117). Les grains présentent une sous-structure cellulaire qui masque en partie les transformations qui s'y déroulent (figure 120). Ainsi, pour illustrer de manière plus visible les réactions, des observations complémentaires ont été réalisées sur des échantillons recristallisés à gros grains ne présentant plus la sous-structure cellulaire de fonderie. Pour obtenir cette microstructure, des échantillons ont subi un traitement de recristallisation après écrouissage, suivi d'une remise en solution solide du calcium à 310°C et d'une trempe. Nous montrerons plus tard (VI.5) que la recristallisation ralentis les transformations sans modifier leur nature.

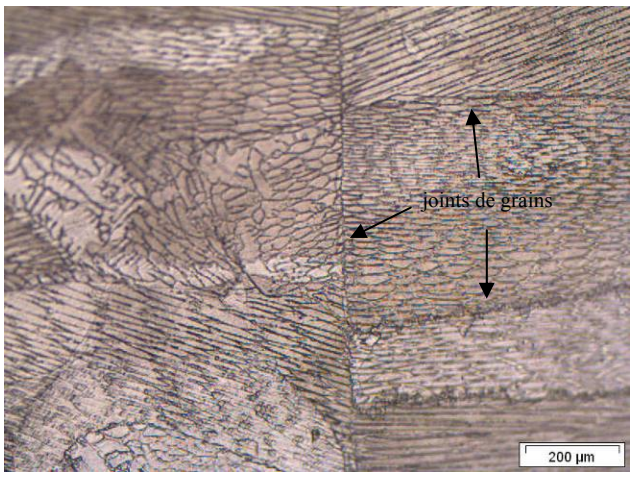


Figure 117 : coupe transversale d'un échantillon plaque.

Suite à la trempe, les différentes transformations de durcissement (vieillissement) et d'adoucissement (survieillissement) vont se succéder. Nous allons décrire les transformations se déroulant dans ces alliages à partir des observations réalisées en métallographique optique.

V.1.1. La première transformation

La première transformation débute lors des premières minutes pour des températures de vieillissement proches de l'ambiante. Les observations métallographiques montrent que la transformation est de type discontinue et que le front de transformation prend naissance au niveau des joints de grains et balaye rapidement toute la surface. Sur la figure 118, l'avancée du front de la transformation lors des premières minutes est révélée grâce à deux attaques métallographiques successives. On remarque que la réaction est initiée rapidement sur l'ensemble des joints de grains et qu'elle se propage sur l'un ou les deux côtés de ceux-ci. Les joints de grain de la structure de fonderie (figure 120) (ou de la structure recristallisée (figures 118 et 119)) ne sont pas affectés par la transformation et restent à leur position initiale. Les figure 119 à 122 montrent l'avancée régulière de ces fronts de transformation dans le grain. Lorsque deux fronts issus de deux joints différents se rencontrent, ils forment une nouvelle frontière qui reste fixe (voir l'interface des deux fronts dont la direction de propagation est représentée par des flèches sur la figure 119). Les grains ont initialement une dureté de l'ordre de 6 $HV_{/0,1/5}$, soit à peu près la dureté du plomb pur (5 $HV_{/0,1/5}$) augmentée par l'effet du

calcium en solution solide. Derrière le front de transformation, la dureté atteint 11 $HV_{/0,1/5}$, sans qu'aucun précipité ne puisse être visible en métallographie optique.

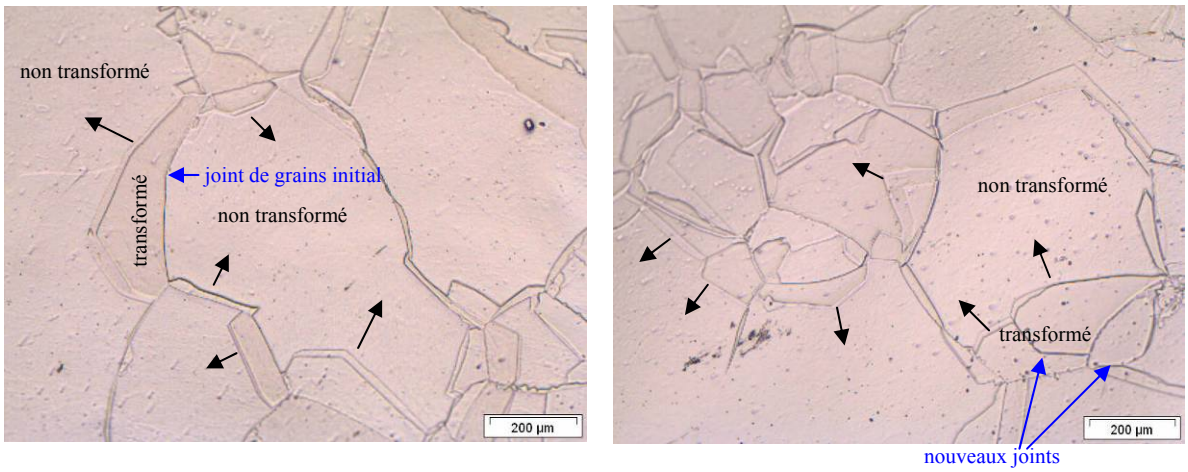


Figure 118 : attaques métallographiques à 3 et 6 minutes de vieillissement à 20°C sur deux zones d'un alliage Pb-0,1%pdsCa recristallisé.

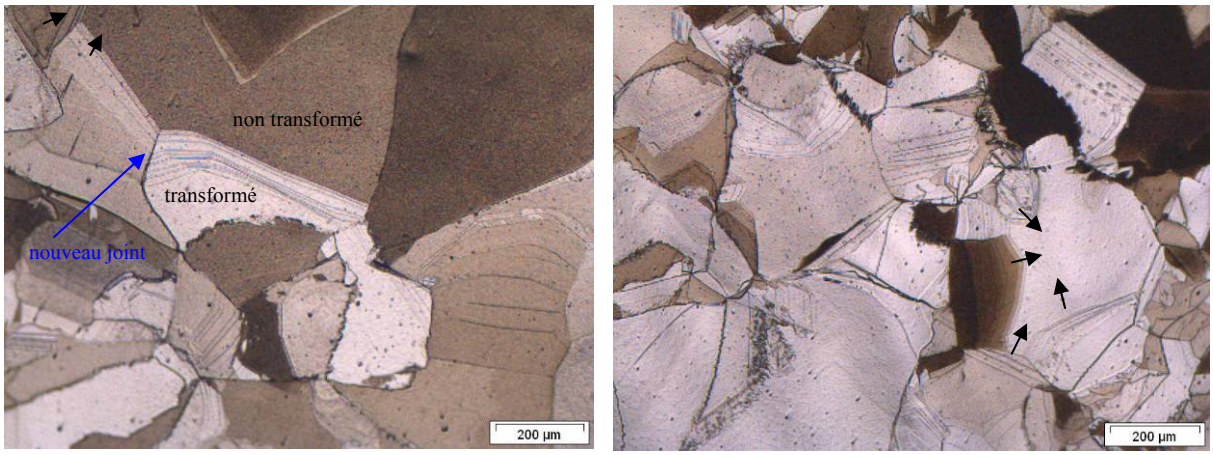


Figure 119 : attaques métallographiques multiples toutes les 3 minutes de vieillissement à 20°C sur deux zones d'un alliage Pb-0,1%pdsCa recristallisé.

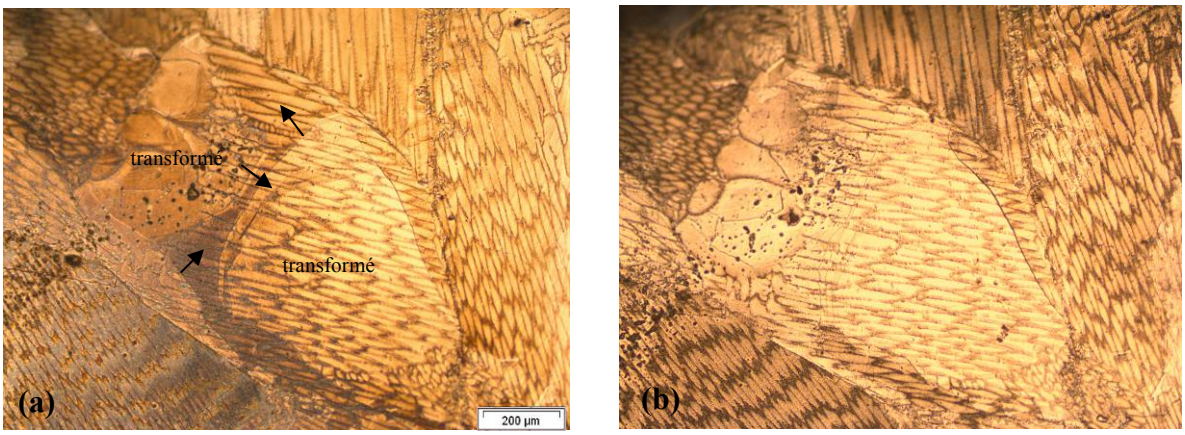


Figure 120 : mise en évidence des fronts de transformation par attaques métallographiques multiples toutes les 3 minutes, à 30 minutes (a) et 60 minutes (b) sur un alliage brut de fonderie Pb-0,1%pdsCa.

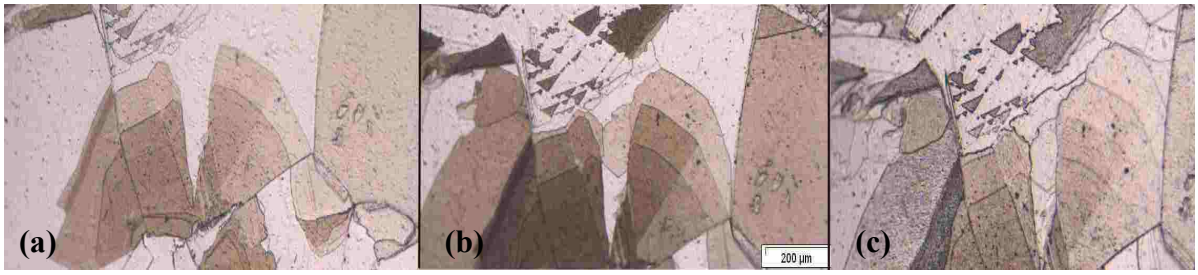


Figure 121: attaques métallographiques multiples toutes les 3 minutes, à 20 minutes (a), 26 minutes (b) et 60 minutes (c) sur la même zone d'un alliage Pb-0,1%pdsCa recristallisé.

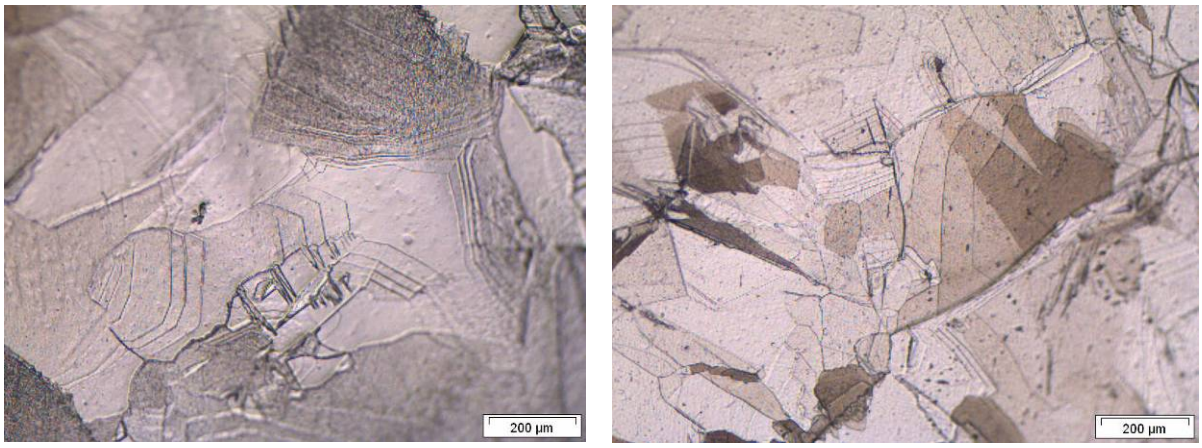


Figure 122 : attaques métallographiques multiples toutes les 3 minutes après 40 minutes à 20°C sur deux zones d'un alliage Pb-0,1%pdsCa recristallisé.

La transformation semble parfois s'initier au cœur du grain (figure 123). Bouirden [BOUIRDEN 1990] avait observé le même phénomène et émis l'hypothèse d'une germination des fronts sur un défaut. Pour notre part, nous pensons plutôt que ce phénomène est causé par l'émergence en surface d'un front de transformation provenant d'un joint de grains sous-jacent à la surface d'observation. De plus, le premier stade de la figure 123 a apparaît au bout de 20 minutes alors que les fronts observés en surface sont initiés dès les premiers instants. Les fronts avancent dans le grain avec une géométrie formée de plusieurs segments rectilignes. La figure 124 montre le changement d'orientation d'un front lorsqu'il rencontre un défaut d'orientation du grain dans lequel il se propage. On signalera que la structure cellulaire de fonderie ne semble pas perturbée pas la progression des fronts (figure 120). Les frontières des cellules ont tendance à s'estomper légèrement après le passage du front. Le phénomène peut être causé par une réorganisation (homogénéisation partielle) des éléments ségrégés aux joints des cellules lors du passage de la transformation. Les fronts avancent à une vitesse allant de 3 à 10 µm par minute et vont balayer l'intégralité du grain. On peut voir que pour un alliage contenant 0,1%pds de calcium, la première transformation balaye l'intégralité de la structure en moins d'une heure (figures 119 à 123).

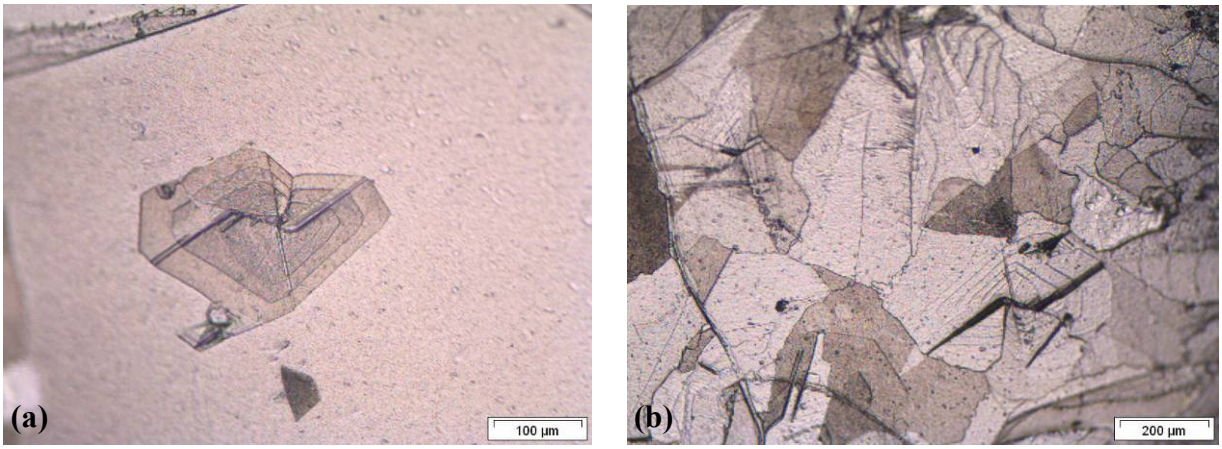


Figure 123 : attaques métallographiques toutes les 3 minutes de vieillissement à 20°C sur la même zone d'un alliage Pb-0,1%pdsCa recristallisé à 30 minutes (a) et 60 minutes (b) de vieillissement.

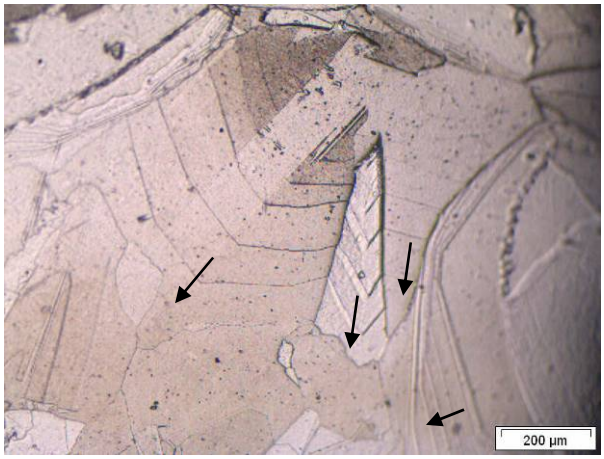


Figure 124 : effet d'une désorientation locale du grain sur la forme du front.

V.1.2. Le puzzling

Alors que la première transformation n'est pas encore complète, apparaît une seconde transformation discontinue sur les mêmes sites de germination que la première (figure 125). Elle se caractérise par une croissance le plus souvent alternée de part et d'autre du joint de grains de manière similaire au mécanisme en " S " proposé par Fournelle et Clark [FOURNELLE 1972]. Les nouveaux joints de grains formés par la rencontre des fronts de la première transformation sont également affectés par le puzzling. La progression des joints de grain se fait ensuite de manière irrégulière. Lors de son déplacement, le joint mobile semble parfois être épinglé par la présence des impuretés et des défauts liés à la structure de fonderie (figure 127). La progression irrégulière du front aboutit à la formation de grains insulaires (figure 128) qui n'achèveront jamais leur transformation, conformément au schéma de la figure 126.

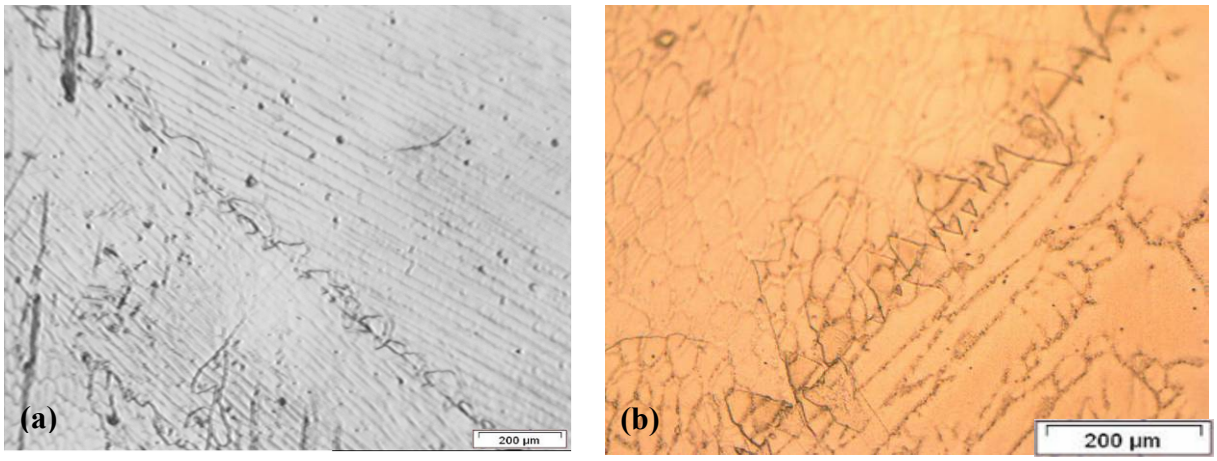


Figure 125 : amorçage de la seconde transformation discontinue (60 minutes à 20°C) sur un alliage Pb-0,1%pdsCa.

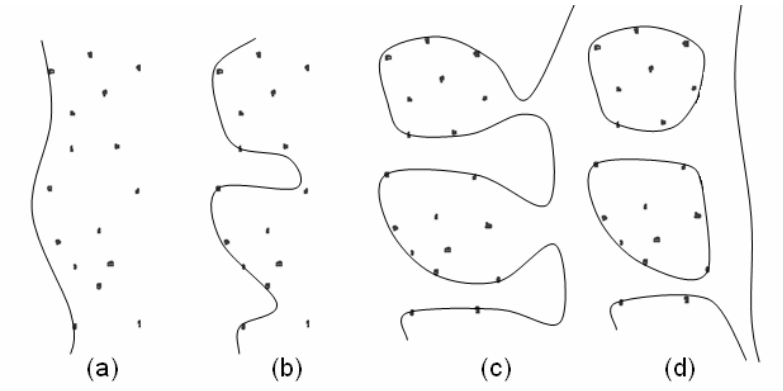


Figure 126 : schématisation de la progression du joint de grains lors du puzzling.

La forme typique de cette transformation lui a valu le nom de " puzzling " dans la littérature. Cette seconde transformation est de plusieurs ordres de grandeur plus lente que la première et reste incomplète même après plusieurs années de vieillissement. La figure 128 représente les métallographies optiques sur des échantillons vieillis 53 mois à 20°C et 40°C. On distingue nettement le " puzzling " au niveau des joints de grains de la structure de fonderie.
La figure 129 montre, sur une même zone métallographique, comment la structure initiale balayée par la première transformation va être affectée par le " puzzling ". Notons sur la figure 128 et la figure 129b, les modifications de la forme des anciens joints de grains de la structure de fonderie que l'on devine encore et la formation de nouveaux grains. La détermination de leur orientation cristallographique (confirmation de la création de nouveaux grains) par rapport aux grains initiaux nécessiterait la réalisation d'analyse par EBSD (Electron Back Scattered Diffraction). Cette transformation discontinue affine ainsi la taille des grains comme les mécanismes de précipitation discontinue utilisés pour affiner sans déformation plastique les alliages AlZn et NiSn. Dans ces alliages, les nouveaux grains formés par le déplacement des fronts initiés aux joints de grains sont constitués de composés lamellaires qui peuvent être ensuite éliminées par redissolution continue lors d'un revenu [TALACH 2003].
Concernant l'alliage de plomb-calcium, le passage de cette transformation fait gagner quelques points de dureté aux zones transformées sans que l'on puisse mettre en évidence la présence de précipités en MET. Après le passage des deux transformations, la structure cellulaire de fonderie est toujours présente (figures 125 et 127), permettant d'exclure d'éventuels phénomènes de recristallisation. Mais au cours du vieillissement de ces alliages,

la structure de fonderie s'efface progressivement (figure 127) pour finir par quasiment disparaître après plusieurs années (figure 128). Les deux premières transformations font apparaît une structure dite de " vieillissement " qui se superpose à la structure initiale de fonderie (figures 128 et 130).

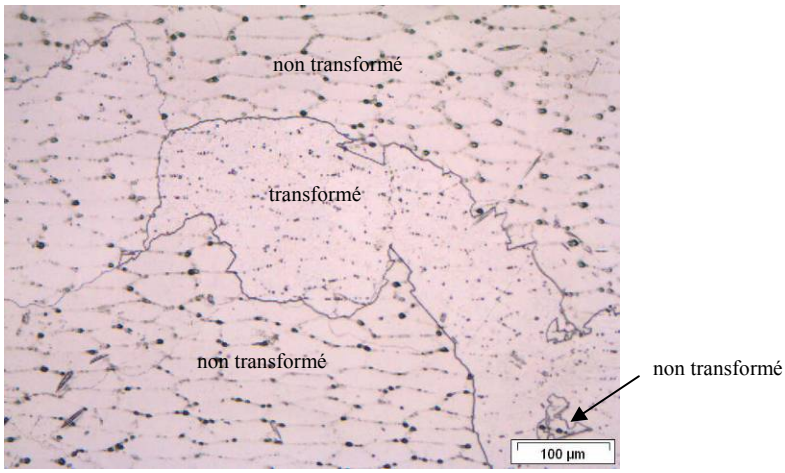


Figure 127 : superposition de la structure de vieillissement et de la structure cellulaire sur un alliage Pb-0,1%pdsCa vieilli 30 minutes à 20°C.

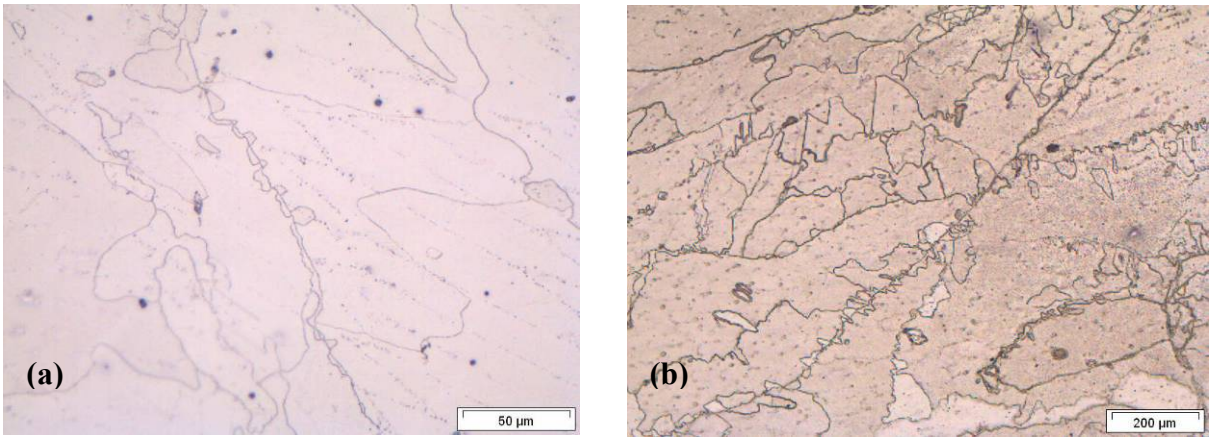


Figure 128 : alliage Pb-0,1%pdsCa coulé et vieilli 53 mois à 20°C (a) et 40°C (b).

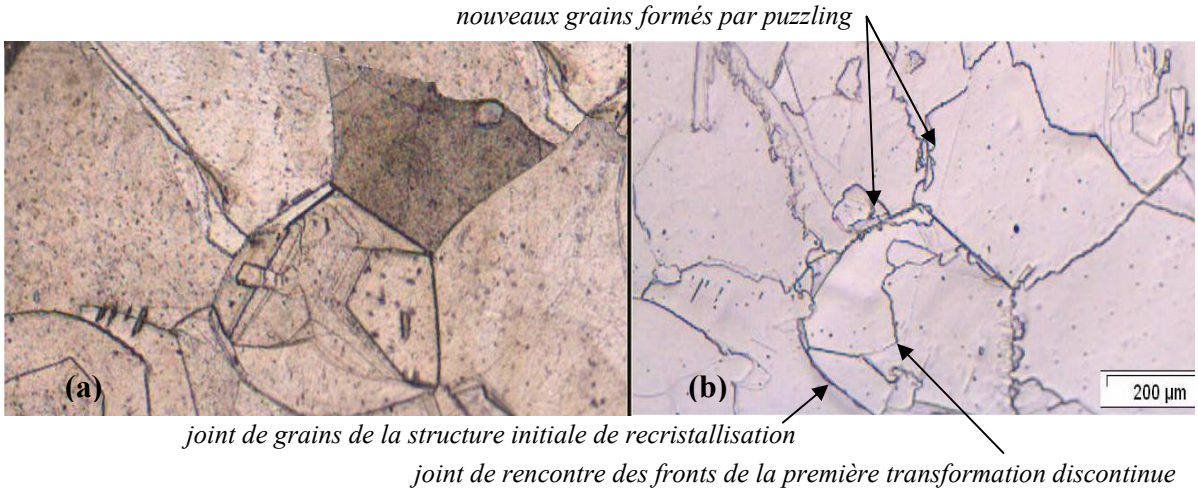


Figure 129 : attaques métallographiques répétées après 15 min de vieillissement à 20°C (a) et état de la même zone après le début de la seconde transformation, soit après 6 heures (b) sur un alliage Pb-0,1%pdsCa recristallisé.

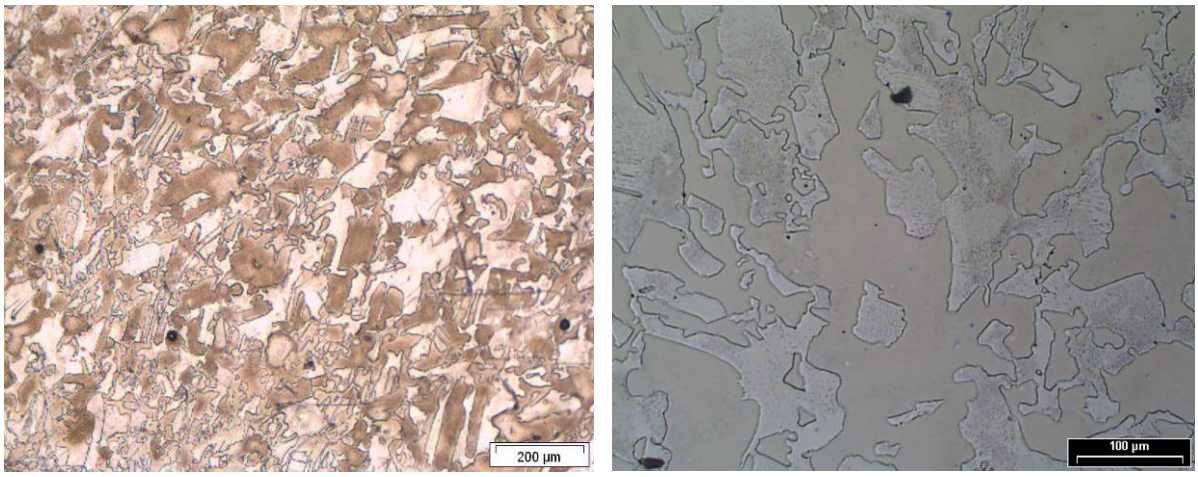


Figure 130 : alliage Pb-0,08%pdsCa coulé et vieilli 120 mois à température ambiante.

V.1.3. Le survieillissement

Les deux transformations discontinues durcissantes sont suivies, après plusieurs mois, d'une phase d'adoucissement (survieillissement) avec la formation de précipités lamellaires localisées dans certaines zones de la structure vieillie. Ces lamelles que l'on peut mettre en évidence par une attaque métallographique sont visibles sur les échantillons survieillis de la figure 131. Le début de la précipitation lamellaire est difficilement identifiable car elle reste très localisée aux joints de la structure vieillie. Nous verrons par la suite (V.4), qu'il existe deux phases de précipitation qui précèdent la formation de lamelles et qui ne sont pas visibles en métallographie optique du fait de leur taille nanométrique.

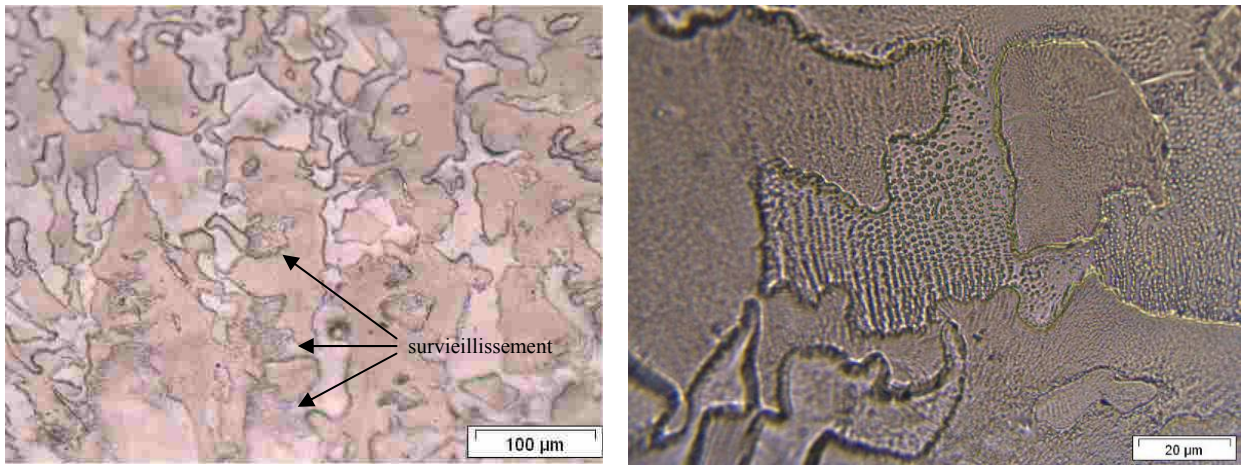


Figure 131: structure de survieillissement après 120 mois à température ambiante.

En conclusion, les observations métallographiques mettent en évidence la succession de trois transformations discontinues dont les deux premières sont durcissantes et la dernière adoucissante avec la formation de lamelles de précipités Pb_3Ca. Malheureusement, en raison du faible grossissement, les observations métallographiques ne sont pas suffisantes pour décrire précisément toutes les transformations. Nous verrons grâce à d'autres méthodes d'observation, que d'autres transformations non visibles en métallographie optique, sont observables dans les alliages de plomb-calcium. Des observations à l'échelle nanométrique permettront de définir clairement les mécanismes de transformation. Mais dans un premier temps, nous allons décrire précisément les cinétiques des transformations par des moyens tels que les mesures de résistance électrique ou de dureté.

V.2. L'EVOLUTION DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE

La résistance électrique étant sensible à l'organisation du soluté dans la matrice, son utilisation a été choisie pour suivre les transformations des alliages de plomb-calcium en condition de vieillissement isotherme. L'analyse des variations de résistivité, par rapport à la résistivité initiale (état frais de trempe où le soluté est en solution solide sursaturée), permet de déterminer finement les temps de début et de fin des transformations métallurgiques. Les cinétiques des transformations déterminées avec SARRIME en fonction de la température seront synthétisées sous la forme de diagrammes TTT.

Avant que ne débute la mesure de résistance électrique, les échantillons sont stockés dans l'azote liquide pour en bloquer le vieillissement. Différentes températures de vieillissement ont été testées sur un alliage Pb-0,1%pdsCa en conditions isothermes (de -20°C à 180°C). La mise en régime isotherme à une température supérieure à celle du stockage (azote liquide), provoque un saut de la résistance dans les premières secondes d'acquisition (équation 12), temps nécessaire pour que l'échantillon se stabilise à la température du bain (figure 132). La position de ce saut varie légèrement en fonction de la température de vieillissement (temps de stabilisation thermique) car t_o correspond à l'instant de l'immersion de l'éprouvette dans le bain thermorégulé. Ce saut est suivi d'une ou plusieurs décroissances successives de la résistance, puis d'une stabilisation. A première vue, les courbes de la figure 132 montrent que la résistance électrique évolue en deux sauts consécutifs pour des températures inférieures à 120°C et en un seul saut pour les températures supérieures. La résistivité électrique ne permet pas de voir les dernières transformations (D et E) de survieillissement puisqu'elles se déroulent par coalescence, sans appauvrissement de la quantité de calcium en solution solide.
La résistance électrique est la somme de la contribution de la résistance de la matrice de plomb (diffusion des électrons et des phonons), qui est une fonction linéaire de la température, et de la résistance due à la diffusion des ondes par les atomes d'impuretés (ou défauts), elle-même fonction indépendante de la température (équation 12). Les mesures de résistance étant réalisées in situ, la valeur du palier final (amplitude totale de variation de la résistance électrique), varie de manière quasi linéaire avec la température de vieillissement (figure 133). Cette variation est causée à la fois par la variation de la solubilité et la variation de la résistance de la matrice en fonction de la température. Notons que la solubilité du calcium varie très peu (de 0 à 0,02%pds) entre -20°C et 180°C [ITKIN 1992].

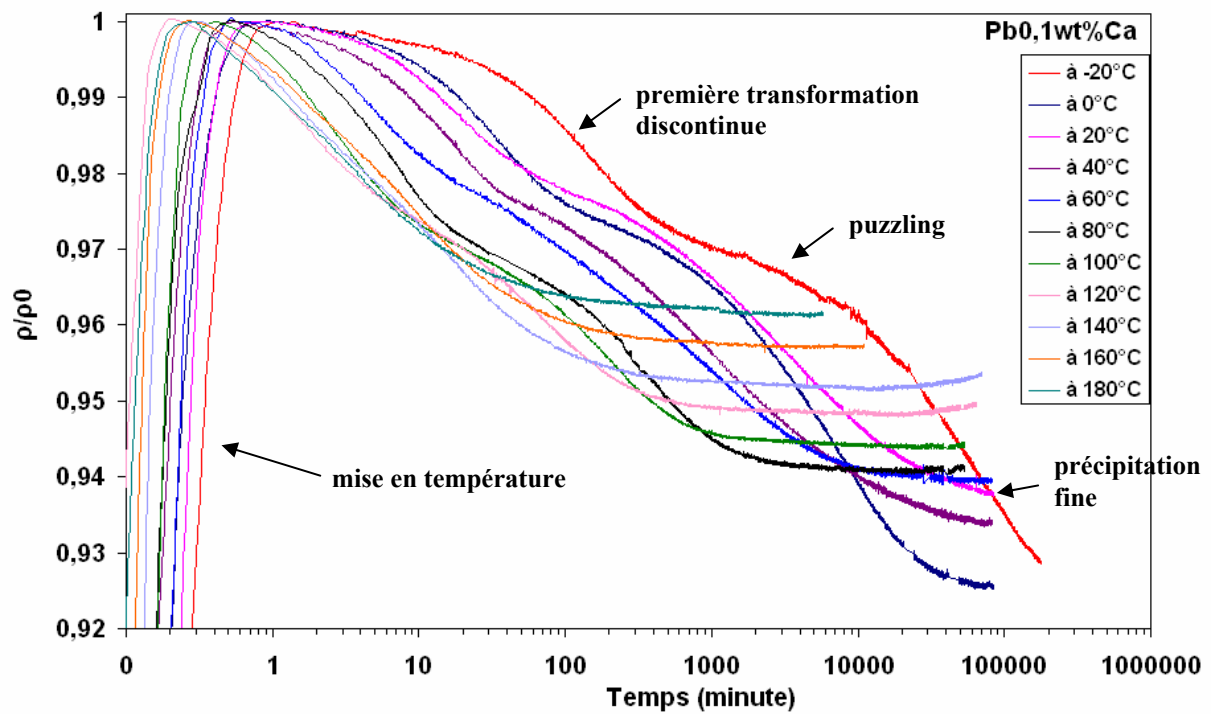


Figure 132 : évolution de la résistance électrique pour un alliage Pb-0,1%pdsCa en conditions isothermes.

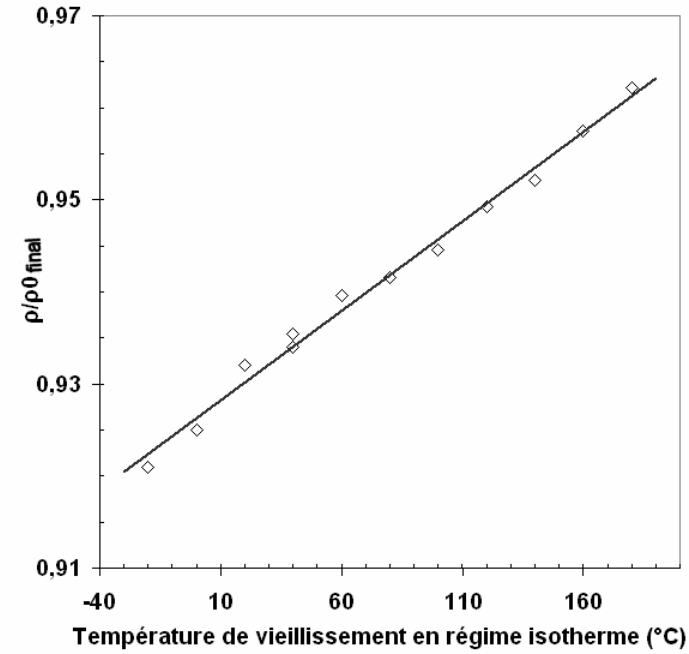


Figure 133 : amplitudes totales des sauts obtenus avec la mesure de résistance électrique en régime isotherme à différentes températures pour un alliage Pb-0,1%pdsCa.

On peut décrire les cinétiques de transformation des alliages de plomb-calcium par l'expression de Johnson-Mehl-Avrami, reliant la fraction volumique transformée au temps de vieillissement [JOHNSON 1936]. Cette expression s'écrit :

$$f = 1-\exp(-k.t^n) \quad \textit{Équation 17}$$

avec : t le temps de vieillissement (s)
k et n des constantes
(k dépend du taux de nucléation et du taux de croissance, n dépend du mécanisme de croissance)

f la fraction transformée est définie par : $f = \frac{\rho_O - \rho}{\rho_O - \rho_f}$

avec : ρ_o la valeur initiale de la résistivité (Ω.m),
ρ_f la valeur finale de la résistivité (Ω.m).

En traçant log[ln(1/[1-f])] en fonction de log t, on obtient des portions de droites de pente n. Il est alors plus aisé de déterminer les paramètres cinétiques des transformations. Notons que l'équation de Johnson-Mehl-Avrami décrit la cinétique de croissance de la transformation et n'intègre pas la phase d'incubation.
La figure 134 représente les transformées log[ln(1/[1-f])] des courbes de résistance électrique de la figure 132. On remarque que pour des températures inférieures à 120°C, l'évolution des courbes ne se fait pas en deux mais en trois segments de droites avec trois valeurs de n et donc trois mécanismes distincts. Pour des températures supérieures à 120°C, la transformation se fait apparemment en une seule étape.

La première chute de résistance (figure 132) qui a lieu lors de la première heure de vieillissement à température ambiante correspond à la transformation discontinue et complète qui balaye les grains. Cette transformation débute immédiatement dès la mise en température et provoque une chute de 30% de l'amplitude totale de variation de la résistance électrique.
Cette première évolution est immédiatement suivie par le puzzling qui se déroule dans les premières 24 heures. L'amplitude de variation de la résistance produite est sensiblement similaire à celle de la première transformation. Ces deux transformations de l'alliage en condition de vieillissement isotherme sont identiques à celles que l'on a pu observer en condition anisotherme pour des températures inférieures à 80°C (voir chapitre IV).
Après 24 heures à température ambiante, une dernière décroissance de la résistance, de plus grande amplitude que les deux premières (40% de l'amplitude totale) est produite par la précipitation fine du calcium qui restait encore en solution solide dans la matrice. Cette transformation n'est pas visible en métallographie optique. Après ce dernier stade, la résistance électrique n'évolue plus. Les transformations qui vont provoquer le survieillissement se font sans variation de la quantité de calcium en solution solide et donc uniquement par redissolution et coalescence des précipités déjà formés.

On constate donc que la résistance électrique n'est pas capable de détecter les transformations liées au survieillissement des alliages. Cette méthode d'analyse ne permet donc pas d'étudier les cinétiques de survieillissement. Néanmoins elle a été largement utilisée car elle est facile à mettre en œuvre et permet d'avoir une bonne précision pour l'étude des cinétiques des trois premières transformations. Les informations obtenues sur le vieillissement permettent tout de même d'avoir un ordre de grandeur du temps de maintien au bout duquel se manifeste le début du survieillissement (stabilisation de la résistivité).

Les courbes montrent que la température de stockage a un effet très important sur les cinétiques de vieillissement. A -20°C les transformations ne sont pas bloquées, mais seulement 6 fois plus lentes qu'à température ambiante. On remarque aussi qu'à 40°C, les transformations sont trois fois plus rapides qu'à la température ambiante.

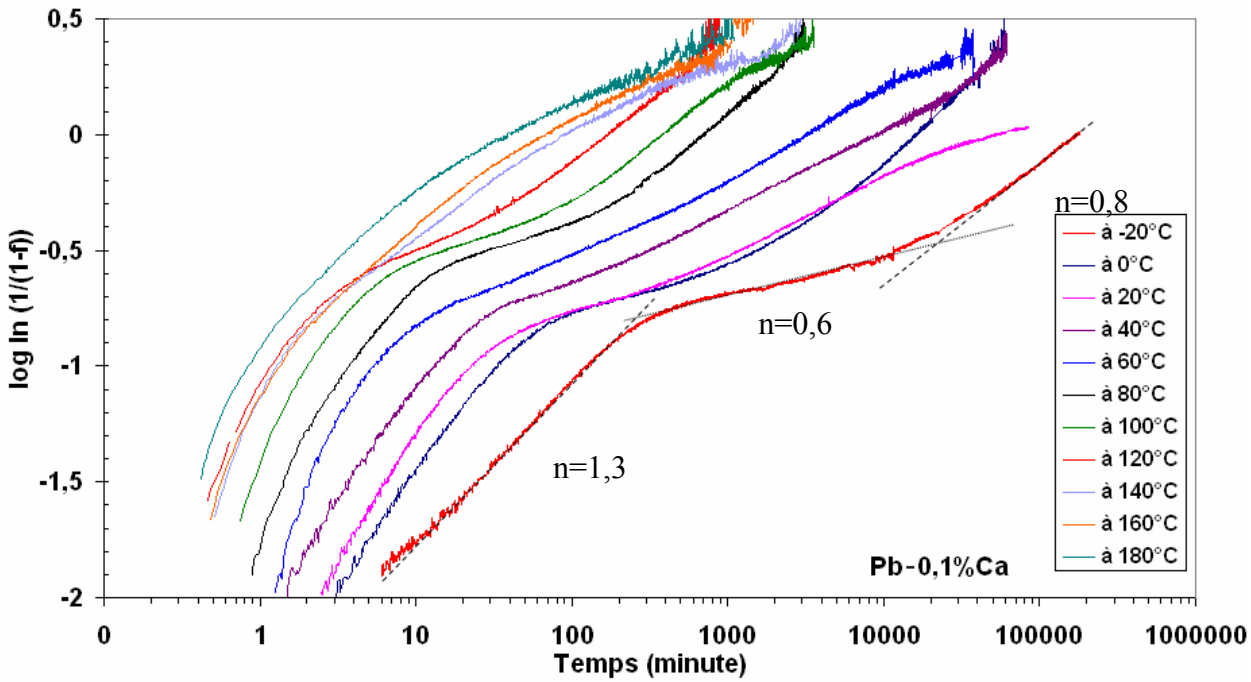


Figure 134 : tracé de log [ln (1/(1-f))] en considérant f comme la fraction transformée globale.

Aux températures supérieures à 120°C, les mécanismes identifiés précédemment à plus basse température, semblent se chevaucher pour ne former plus qu'une seule transformation (figures 132 et 134). Il n'est plus possible de définir la constante n. Ce phénomène correspond aux changements des mécanismes de transformation identifiés par plusieurs auteurs. Tsubakino [TSUBAKINO 1993], a décrit une seule décomposition par précipitation continue de la solution solide aux températures supérieures à 200°C. Borchers [BORCHERS 1975], a également identifié deux précipitations discontinues pour des températures inférieures à 100°C, puis une précipitation continue et une discontinue simultanée entre 120°C et 220°C et enfin une seule précipitation continue au delà de 270°C. Ces changements de mode de précipitation ont pu être confirmés par des observations au microscope électronique à transmission après vieillissement à haute température (voir chapitre V.4.6). Les études menées sur les alliages PbSn [MANNA 1990], [TU 1971] ont montré que cette température

appelée solvus de l'étain par l'auteur ou température critique (Tc) par Tsubakino [TSUBAKINO 1993], en dessous de laquelle on passe d'une transformation (précipitation continue) à plusieurs transformations, est fonction de la teneur en soluté (figure 31).
La lecture des courbes de résistance électrique indique que dans le cas présent (alliage à 0,1%pdsCa), il faut rester en dessous de 120°C sous peine de modifier les mécanismes de transformation par rapport à ceux observables lors d'un vieillissement à température ambiante.

La détermination du paramètre n pour les températures inférieures à 120°C ne peut pas se faire directement à partir des courbes de la figure 134 qui sont données en considérant globalement l'ensemble des transformations successives. En effet le " f " de la loi de Johson-Mehl-Avrami doit être défini pour chaque transformation. Dans le cas où l'on considère chacune des trois transformations comme indépendantes les unes des autres, on trouve les valeurs n = 1,3 ; 0,6 ; 0,8 pour la première, seconde et troisième transformation.
Les coefficients n que nous avons déterminé peuvent être comparés à ceux disponibles dans la littérature. Avec la même loi cinétique, Scharfenberger [SCHARFENBERGER 1973] a montré, pour des alliages de composition comprise entre 0,0465 et 0,07%pdsCa, que la première transformation a un coefficient n de 1,2 et que la seconde transformation a un coefficient inférieur à 1.
Pour les mêmes alliages réhomogénéisés à 300°C et trempés, Kelly [KELLY 1985] a évalué le volume transformé à partir des variations de résistivité et de microdureté. Il trouve pour la première transformation des valeurs de n=1,65 par résistivité et n=1,08 par microdureté pour un alliage Pb-0,04%pdsCa. D'autres mesures de résistivité ont permis de trouver (pour la première transformation) des valeurs n=0,935 pour un alliage Pb-0,062%pdsCa et n=0,746 pour un alliage Pb-0,07%pdsCa.
Les mêmes déconvolutions ont été réalisées par Boulahrouf [BOULAHROUF 1989] à partir de courbes de dureté en fonction du temps. Il a obtenu les coefficients n=0,88 et n=0,57 pour la première et la seconde transformation pour un alliage Pb-0,09%pdsCa et les valeurs n=1,05 et n=0,2 dans le cas d'un alliage Pb-0,04%pdsCa.
D'après Christian [CHRISTIAN 1975], une valeur autour de 1 avec une croissance contrôlée par un mécanisme interfacial correspond à une amorçage localisée aux joints de grains avec une vitesse de germination nulle (mécanisme discontinu). Cette description correspond bien aux manifestations observées en métallographie optique, notamment pour les deux premières phases de vieillissement. Notons que le chevauchement des transformations (plus important pour les alliages les plus chargés en calcium (de type 1000 ppm), rend difficile la détermination précise du coefficient n ; sa valeur reste surtout indicative.

Les changements de pente des courbes présentées sur la figure 134 ont permis de déterminer (approximativement) les temps de début et de fin de chaque transformation produisant une diminution de la quantité de calcium en solution solide. Le survieillissement, avec la coalescence de précipités sous forme de lamelles, se fait par dissolution et reprécipitation des précipités déjà formés et donc sans variation de résistance. Il est donc nécessaire de réaliser d'autres mesures (par exemple des mesures de dureté), de manière à pouvoir définir le temps d'apparition du survieillissement sur les diagrammes TTT.

V.3. L'EVOLUTION DE LA MICRODURETE

L'effet d'une transformation métallurgique sur la variation de la résistance électrique est difficilement prédictible, rendant délicate l'interprétation des phénomènes. Il faut pouvoir relier chaque saut de résistance aux observations faites en métallographie optique et aux évolutions des propriétés mécaniques. Les mesures de résistance électrique sont précises et reproductibles car elles sont sensibles à l'évolution globale de l'échantillon. Ces courbes seront donc largement utilisées pour la détermination des cinétiques synthétisées dans les diagrammes TTT. Mais l'effet global de la résistance électrique ne prend pas en compte l'évolution localement hétérogène de l'échantillon et n'est pas sensible au survieillissement. Des mesures de l'évolution de la dureté ont donc été nécessaires de manière à préciser les cinétiques des transformations à partir de l'évolution des propriétés mécaniques. L'automatisation et la multiplication des mesures permettent, grâce à des indentations aléatoires sur toute la surface des échantillons, d'explorer les modifications locales de l'alliage et d'avoir une courbe de dureté plus précise et plus réaliste.

Un exemple d'évolution de la microdureté à température ambiante réalisée avec SAMMME pour un alliage contenant 600 ppm de calcium est donné en figure 135. La représentation de l'ensemble des points mesurés permet d'avoir à la fois accès à la dureté moyenne, mais également aux courbes enveloppes et aux hétérogénéités de dureté à un temps de vieillissement donné. Ce type d'exploitation permet d'obtenir des informations plus riches (moyenne et étendue) qu'avec des courbes obtenues à partir d'un nombre réduit de mesures de dureté qui sont statistiquement peu précises.

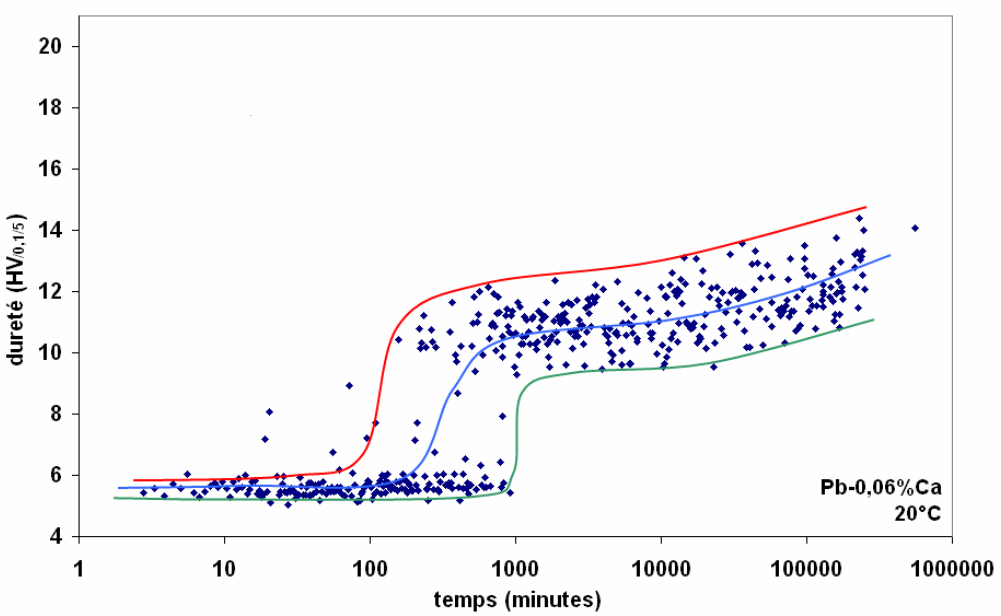


Figure 135 : évolution de la microdureté pour un alliage Pb-0,06%pdsCa (Pl 11).

Lorsque la concentration en calcium est importante (c'est-à-dire supérieure à 800 ppm) (figure 136), les transformations ont tendance à se superposer, rendant ainsi leur détection plus difficile. Pour des alliages les moins chargés en calcium (figure 135), les transformations sont plus lentes et plus distinctes. On identifie clairement la première transformation discontinue

entre 100 et 1000 minutes de vieillissement qui fait évoluer brusquement la microdureté de 6 à 11 $HV_{/0,1/5}$. La dureté atteinte lors de cette première transformation (11 $HV_{/0,1/5}$) est toujours la même quelle que soit la concentration en calcium de l'alliage. Remarquons aussi la forte étendue des valeurs de la dureté en raison de l'aspect localisé (discontinu) de cette transformation. Une fois la transformation terminée, on atteint un quasi-palier avec une augmentation plus lente et plus régulière sur plusieurs mois à température ambiante.

L'évolution de la microdureté pour un alliage de composition Pb-0,1%pdsCa est tracée sur la figure 136 pour des températures de vieillissement de 20°C et 80°C. On remarque qu'à température ambiante, la première transformation discontinue a déjà débuté lors des premiers instants et se termine au bout de quelques dizaines de minutes, conformément aux observations métallographiques présentées en début de ce chapitre. Au bout de 500 à 1500 minutes à 20°C, apparaît un second saut qui augmente de manière significative la moyenne et l'étendue des valeurs de microdureté. L'augmentation de microdureté se poursuit ensuite régulièrement jusqu'à ce qu'apparaisse le survieillissement après plusieurs années à 20°C (non visible sur la figure 136) et seulement 5000 minutes à 80°C avec un début de chute de dureté. Sur les 45 échantillons ayant fait l'objet de suivis en microdureté, on remarque également qu'il n'y a pas d'homogénéisation de la microdureté de l'échantillon aux stades de survieillissement poussé. On observe toujours une étendue importante et constante des valeurs mesurées (environ 6 $HV_{/0,1/5}$). Les différences de valeurs de microdureté entre les mesures réalisées à 20°C et 80°C (figure 136) sont principalement dues au fait que les mesures sont réalisées in situ et que la dureté est fonction de la température de l'essai. En effet, des études complémentaires ont montré qu'entre 20°C et 130°C la dureté d'un alliage Pb-0,1%pdsCa diminue régulièrement (1 HV tous les 22,5°C) (figure 137). Une étude similaire faite sur du plomb pur (issu de recyclage) (figure 137) montre qu'il présente une dureté nettement plus homogène que l'alliage de plomb-calcium (aux dispersions de mesures près), prouvant que les hétérogénéités observées sur les alliages de plomb-calcium sont bien liées aux hétérogénéités locales du matériau et non à un artefact de mesure. C'est la raison pour laquelle nous ne représentons pas les dispersions de mesures sur nos courbes, puisqu'elles sont négligeables devant l'étendue des valeurs mesurées.

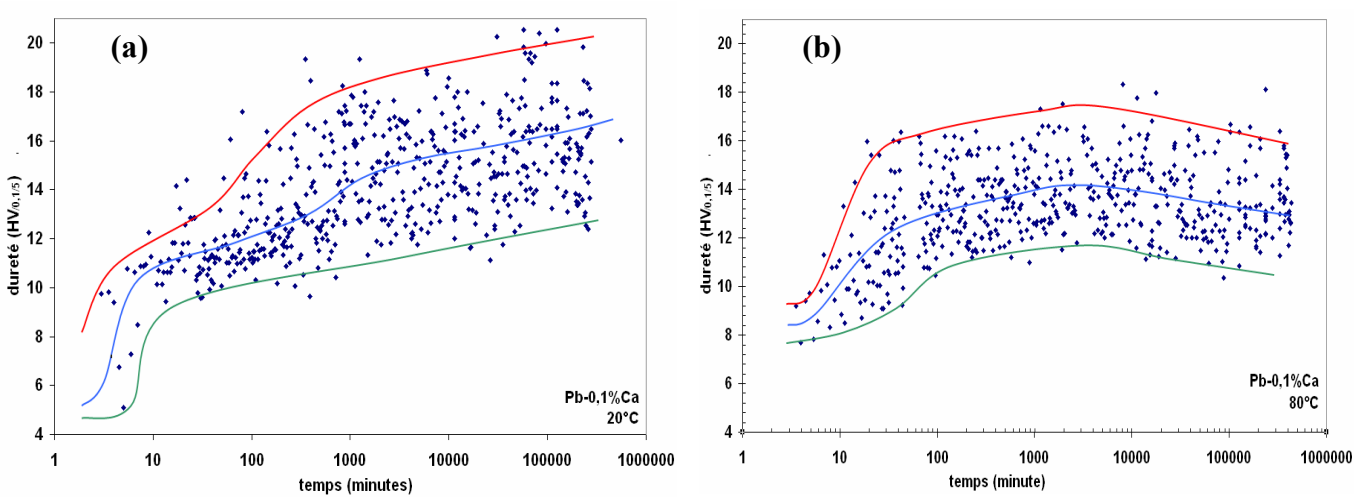


Figure 136: évolution de la microdureté d'un alliage Pb-0,1%pdsCa (Pl 5) à 20°C (a) et à 80°C (b).

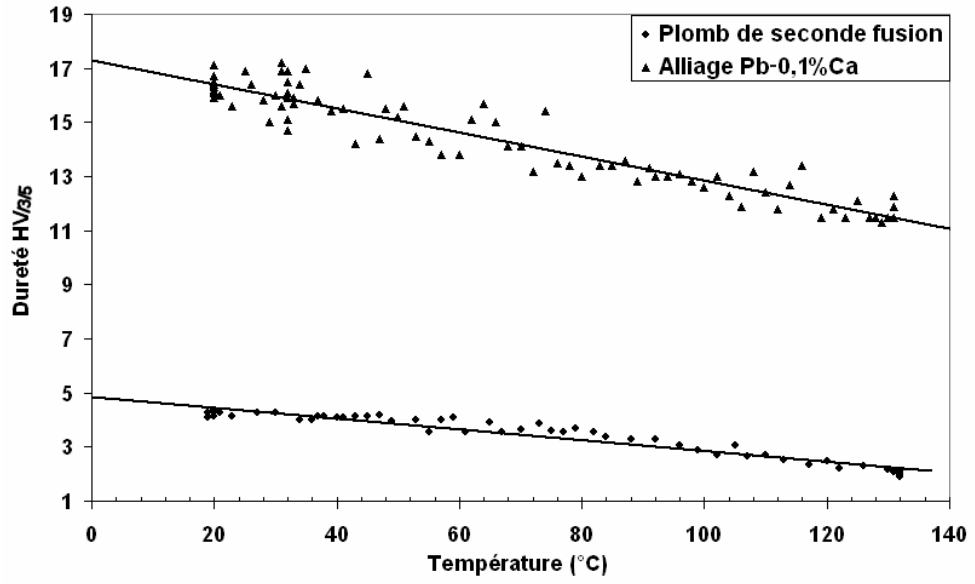


Figure 137 : évolution in situ de la dureté Vickers (3 kgF) d'un alliage survieilli Pb-0,1%pdsCa et du plomb pur en fonction de la température.

Des courbes d'évolution de la microdureté ont été réalisées sur les 17 plaques du plan d'expérience à 20°C et 80°C. Pour chacune ont été déterminés les temps de début et de fin des sauts de dureté, ainsi que la valeur de la dureté maximale. L'ensemble des informations obtenues sur ces échantillons sera présenté sous forme synthétisée dans le chapitre VI.

V.4. OBSERVATIONS A L'ECHELLE NANOMETRIQUE

Les étapes d'incubation et de précipitation se déroulent à une échelle submicronique non visible par Microscopie Optique (MO) ou par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). L'observation de ces transformations nécessite l'utilisation du Microscope Electronique à Transmission (MET), capable d'imager la matière à l'échelle de l'atome.

V.4.1. La première transformation discontinue

La première transformation discontinue amène la dureté de 6 à 11 $HV_{/0,1/5}$ et correspond à la première décroissance de la résistivité électrique. Le fait que l'augmentation de la dureté lors de cette transformation soit la même quelle que soit la concentration en calcium (de 0,06 à 0,128%pds) écarte l'hypothèse d'un durcissement par précipitation. Cette remarque a également été faite par Bouirden [BOUIRDEN 1990] qui a montré par calorimétrie que les variations d'énergie liées à la première transformation étaient constantes quelle que soit la concentration en calcium. En outre, la persistance de la structure cellulaire de fonderie durant tout le vieillissement de l'alliage permet d'affirmer qu'il n'y a pas de phénomène de recristallisation.
Les produits de la réaction ne sont observables que par MET (figure 138) sous la forme de moirés, sur des zones de quelques dizaines de nanomètres, qui apparaissent lors des premières minutes à température ambiante sur un échantillon fraîchement sorti de l'azote liquide (état sursaturé en calcium). Sur le cliché de diffraction réalisé (figure 139), on observe des taches satellites qui apparaissent autour des taches de diffraction principales du plomb pur. Ceci permet d'indiquer que cette première transformation serait une réaction d'ordonnancement (présence de parois d'antiphase) de même type que celles qui ont lieu dans les alliages Fe50%atCo. Ce dernier alliage a été étudié par Semenov et al [SEMENOV 1998] qui a montré la présence d'un ordonnancement discontinu par nucléation d'un front sur les joints de grains qui balaye ensuite le grain. Ce front se déplace, comme dans notre alliage, sur un seul côté ou des deux côtés du joint de grains.

Les études des réactions d'ordonnancement relevées dans la littérature montrent que l'effet durcisseur est variable suivant les alliages dans lesquels elles ont lieu. Pour des alliages Ni_3Mn [TAOKA 1957], la structure ordonnée a une résistance mécanique bien supérieure à celle de la structure désordonnée. Cet effet s'explique par le grand nombre de parois d'antiphase avec des domaines ordonnés de 5 nanomètres. Les superdislocations (association de deux dislocations) ne sont donc pas alignées, formant ainsi des zones distordues augmentant les contraintes du réseau. Dans les alliages ordonnés Cu_3Au [VIDOZ 1968], les domaines orientés ont des tailles de 0,5 micromètres ; l'effet sur les propriétés mécaniques est beaucoup moins sensible. En effet, en première approximation, dans un réseau totalement ordonné, une superdislocation n'est pas freinée par le réseau cristallin d'une solution solide. Dans notre cas, les nombreuses parois d'antiphase identifiées par la présence de moirés, expliquent l'augmentation significative de la dureté.

Notons que la ségrégation du calcium dans les grains ou les cellules de la structure de fonderie n'a pas pu être détectée en cartographie X par microsonde (WDS) lors des premières transformations. L'impossibilité de mise en évidence des ségrégations provient très probablement de la faible quantité de calcium et du fait que sa répartition semble relativement homogène.

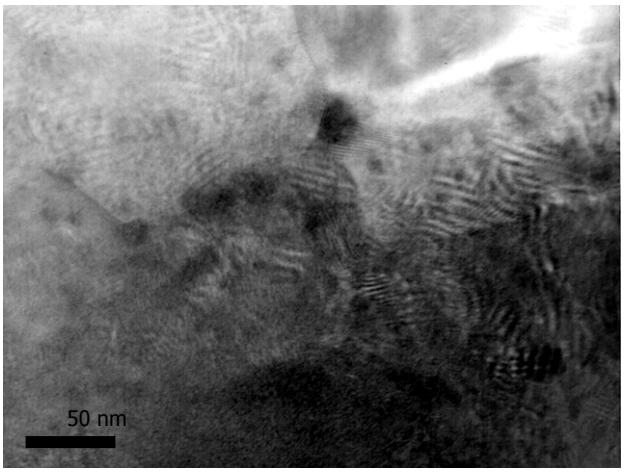


Figure 138 : cliché MET d'un alliage Pb-0,1%pdsCa en début de vieillissement.

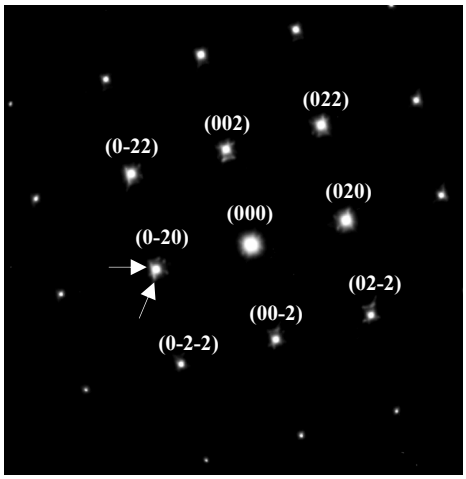


Figure 139 : cliché de diffraction en axe de zone [100] d'un alliage Pb-0,1%pdsCa en début de vieillissement.

Des observations in situ au MET à partir d'échantillons frais de trempe et préparés à basse température permettent de suivre la succession des transformations sur une même zone. La figure 140 montre l'évolution d'un alliage Pb-0,1%pdsCa lors d'un vieillissement par paliers de 8°C à 108°C. On peut voir que les zones initialement vierges de toute transformation (figure 140a), voient apparaître progressivement des moirés lorsque l'on s'approche de la température ambiante (figures 140b et c). A plus haute température, ces moirés disparaissent pour laisser la place à des précipités de type Pb_3Ca (figure 140d). On se trouve alors dans le troisième stade de transformation par précipitation (IV.3.3).

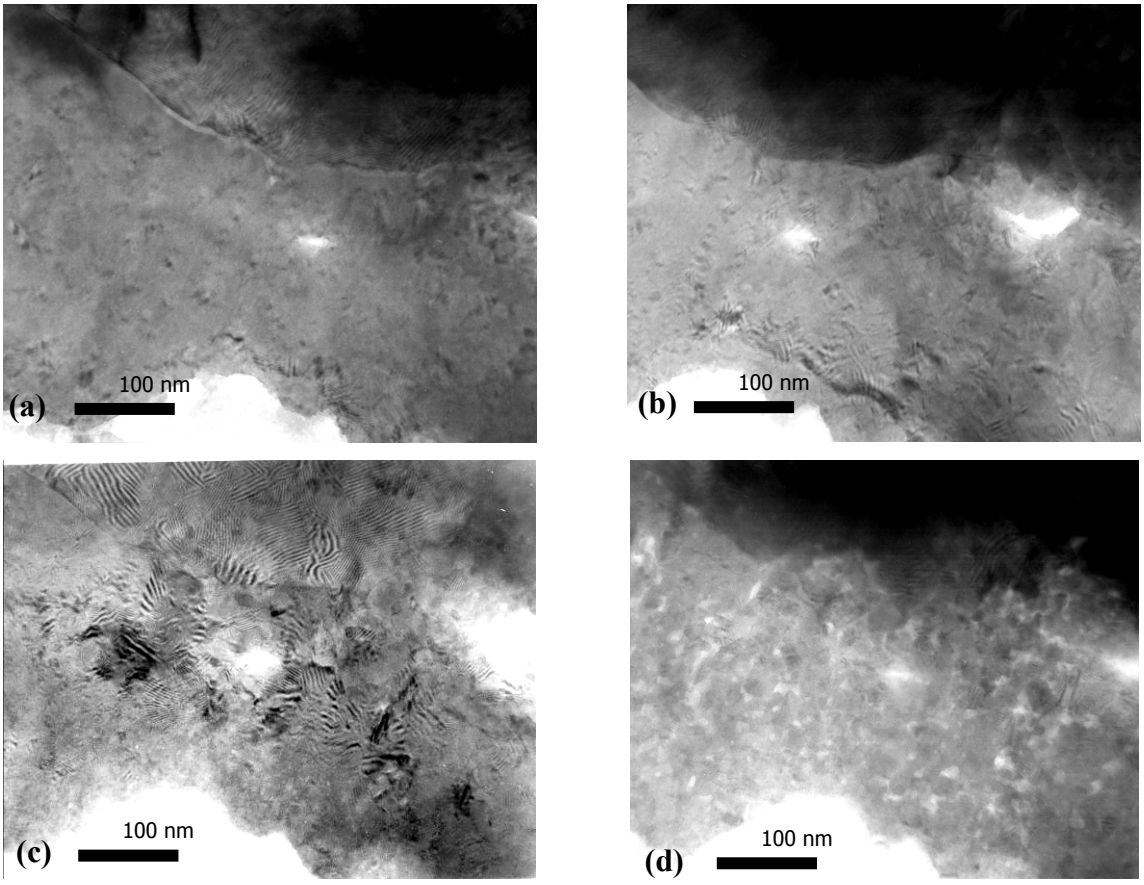


Figure 140 : évolution d'une même zone par MET à partir d'un état frais de trempe à -8°C (a), 5°C (b), 8°C (c) et 108°C (d).

V.4.2. Le puzzling

L'augmentation régulière de la dureté qui suit la première transformation est attribuée au " puzzling " (figure 136). Elle correspond en terme de cinétique au second saut, identifié par mesure de résistance (seconde valeur de n). La transformation par " puzzling " n'est pas complète. Les zones transformées et non transformées sont identifiables par leurs différences de couleur après une attaque métallographique prononcée (figure 131), ou par leur différence de dureté. Les difficultés de prélèvement de lames minces dans une zone privilégiée n'ont pas permis de déterminer par observation au MET les caractéristiques nanométriques de cette transformation. Les observations réalisées (figure 141) ne montrent pas de caractéristique visuelle particulière lors de cette phase de transformation. L'apparition de fins précipités localisés indique le début de la troisième transformation. On peut uniquement émettre l'hypothèse que la transformation par " puzzling " correspond à une seconde phase d'ordonnancement, différente de la première mais non discernable au MET. Mais ceci n'a pas pu être vérifié.

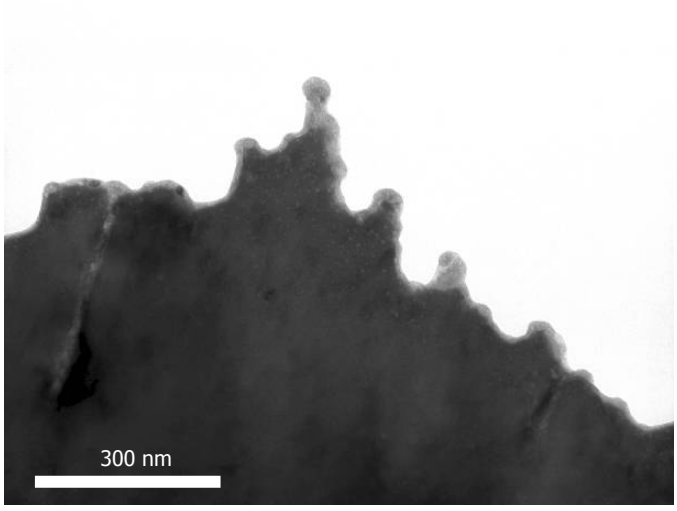


Figure 141 : cliché MET d'un alliage Pb-0,1%pdsCa vieilli 188 minutes à 20°C.

V.4.3. La précipitation fine

La fin de décroissance de la courbe de résistance électrique correspondent au début de l'étape finale du vieillissement (phase correspondant à la troisième transformation) qui va amener la dureté à sa valeur maximale. Cette transformation n'est pas visible en métallographie optique. Des observations au MET montrent des populations de précipités fins Pb_3Ca de type $L1_2$ (taille moyenne 2,5 nm avec un écart-type de 0,5 nm) répartis régulièrement sur de larges zones (points blancs sur la figure 143). L'apparition de cette précipitation fine et cohérente explique l'augmentation des propriétés mécaniques de l'alliage. Les dislocations accrochées aux précipités sont visibles sur la figure 142. A la fin de cette précipitation, la quantité de calcium restant en solution ne varie plus, elle est égale à la valeur de la solubilité limite à la température de vieillissement. La fin de cette transformation correspond donc au palier atteint à la fin des courbes de résistance électrique en régime isotherme (figure 132).

Notons que la focalisation du faisceau d'électrons sur un échantillon frais de trempe provoque un échauffement important et difficilement quantifiable de la lame par irradiation. Ce problème technique permet de suivre l'évolution d'un échantillon en conditions anisothermes. Il est alors possible de voir se produire en quelques minutes l'apparition furtive des moirés, suivie d'une précipitation fine. Il se produit ensuite la coalescence in situ des précipités fins qui vont former des précipités de plus grosse taille. Cette coalescence sous forme de gros précipités sphériques (sans précipitation lamellaire) est typique du début du survieillissement aux températures supérieures à 120°C.

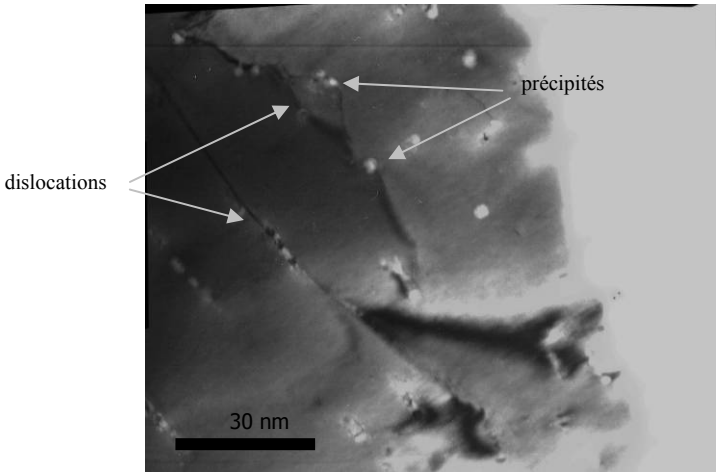


Figure 142 : cliché MET d'un alliage Pb-0,1%pdsCa après 30 heures à 90°C.

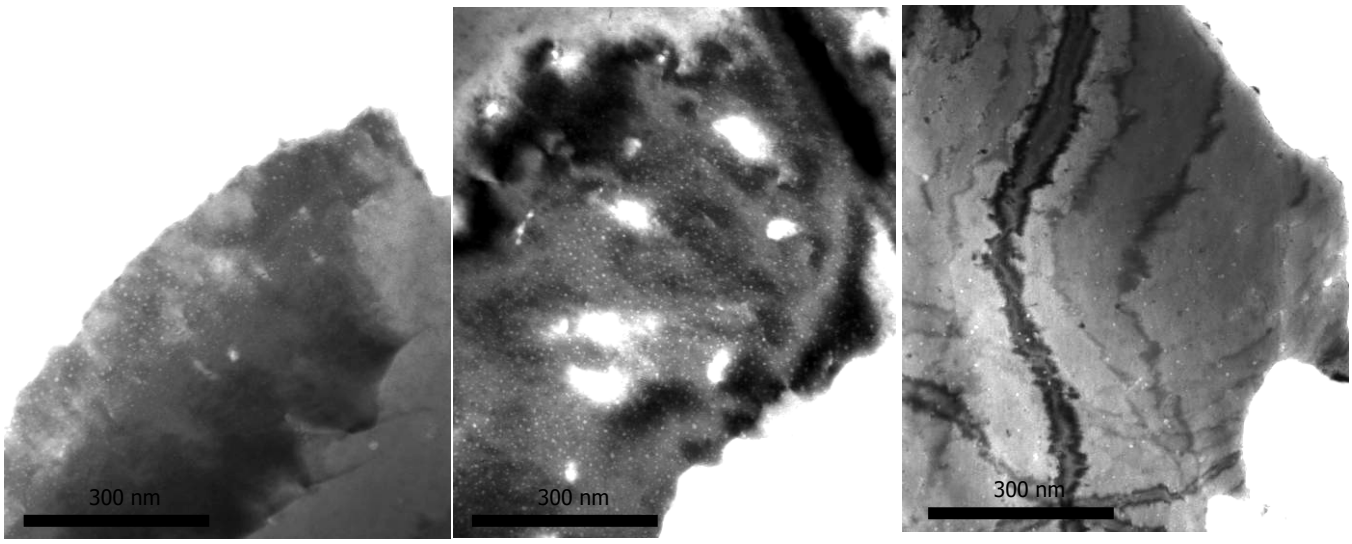


Figure 143 : cliché MET d'un alliage Pb-0,1%pdsCa après 35 heures à 80°C.

V.4.4. La précipitation grossière

La précipitation fine est suivie de l'apparition de précipités plus grossiers (diamètres 35 à 50 nm) de même structure et répartis sous forme de chapelets distants de 80 à 150 nm (figures 145 et 146). Cette seconde précipitation correspond au début des mécanismes d'adoucissement. Les précipités fins vont progressivement disparaître au profit des plus gros. En effet, les observations au MET ont permis de mettre en évidence la présence simultanée de deux types de précipitation. Il existe donc une phase pendant laquelle on peut observer en même temps les deux types de précipités (figure 145).
Les chapelets sont alignés de manière très régulière. Les défauts d'alignement que l'on peut observer sur certains clichés obtenus par MET sont probablement le résultat des déformations subies par la lame lors de sa préparation par microtomie ou ultramicrotomie. L'origine des alignements n'a pas pu être expliquée. Les dislocations accrochées à ces précipités peuvent donner l'illusion de la présence de joints de grains sur les clichés MET (figure 146), alors que ces alignements se situent principalement à l'intérieur des grains (figure 145). Les distances entre les chapelets sont d'un ordre de grandeur plus petites que la taille des cellules de la structure de solidification de fonderie.
Durant leur phase de croissance, les précipités restent cohérents avec la matrice. Sur la figure 144, obtenue par METHR, on constate la continuité des plans atomiques entre les précipités et la matrice attestant de la cohérence des précipités. Cette figure montre également qu'il ne s'agit pas d'une précipitation aux joints de grains.

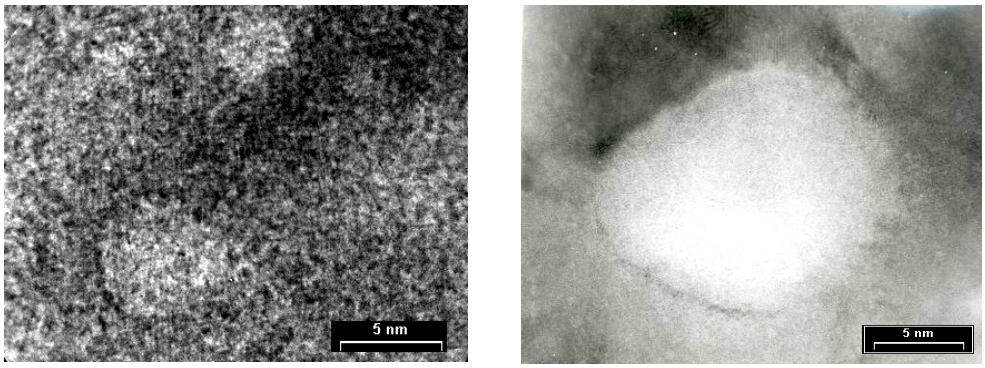


Figure 144 : mise en évidence par METHR de la cohérence gros précipité-matrice.

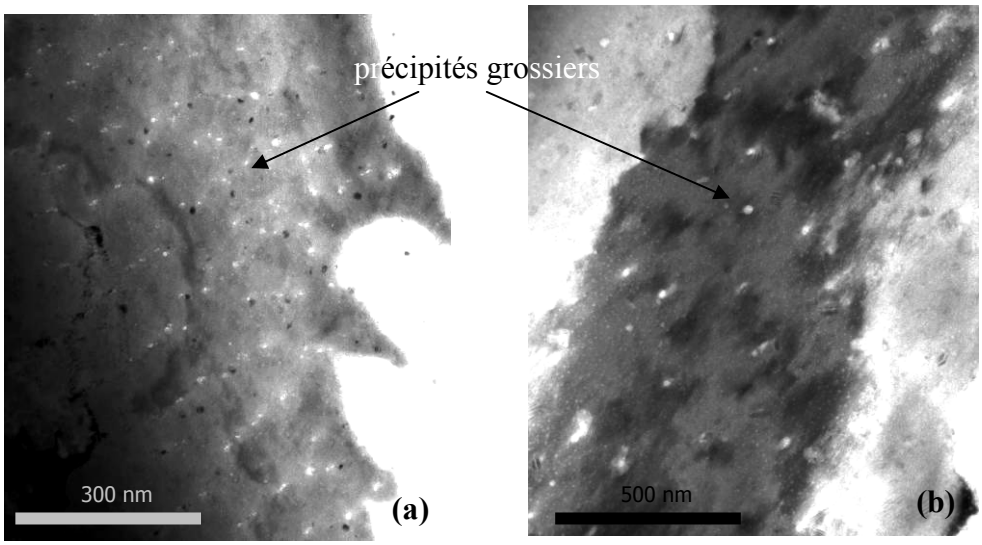


Figure 145 : clichés MET d'un alliage Pb-0,1%pdsCa après 35h à 80°C.

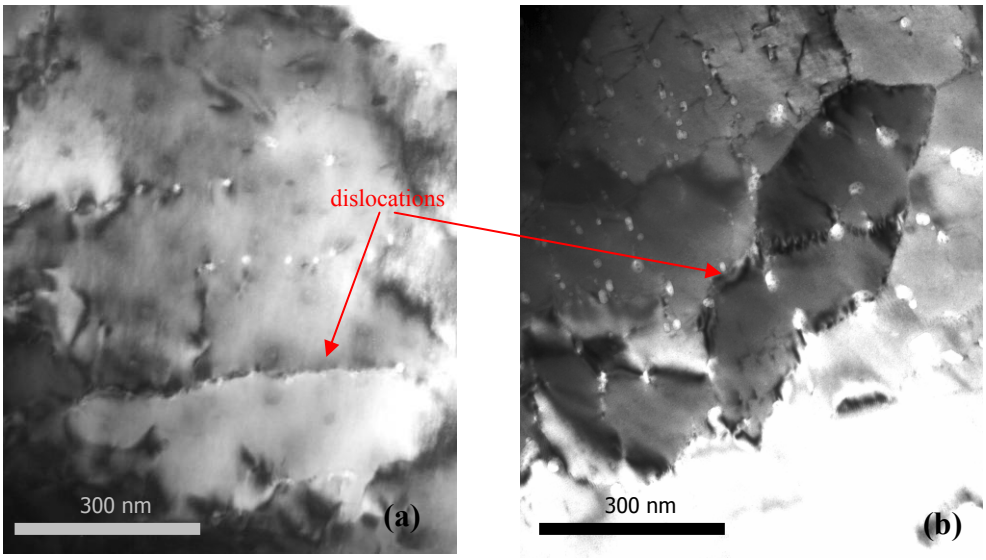
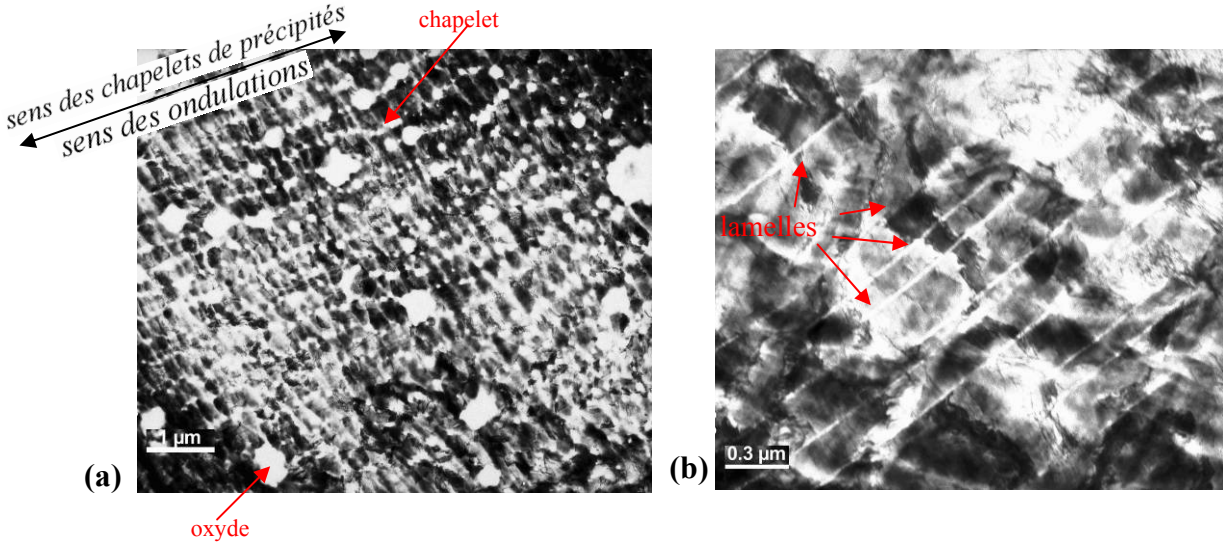
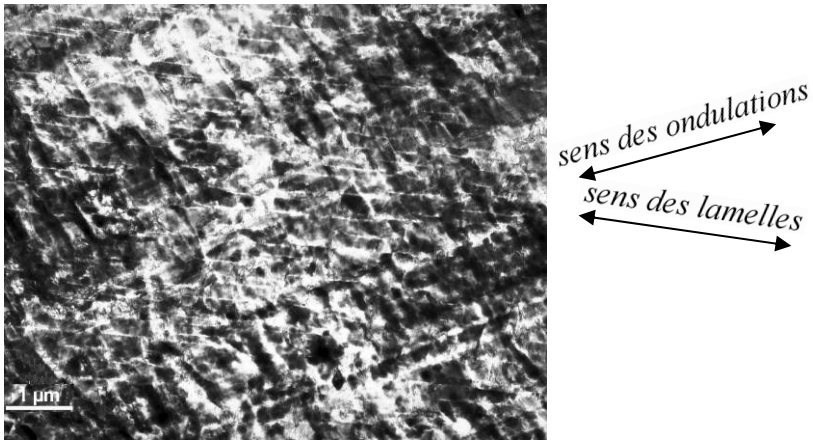


Figure 146 : clichés MET d'un alliage Pb-0,1%pdsCa après 60 heures à 90°C (a) et 35 heures à 80°C (b).

V.4.5. La coalescence lamellaire

Les chapelets de précipités grossiers finissent ensuite, pour des longues durées de vieillissement, par coalescer sous forme de lamelles d'une vingtaine de nanomètres d'épaisseur (figure 147). La figure 147a montre le bord d'une zone lamellaire d'une taille de 40 µm où l'on peut voir comment s'effectue de manière continue la coalescence sous forme de lamelles. On notera que les ondulations sont liées à la coupe par ultramicrotomie de la lame mince et les plus grosses taches blanches de la figure 147 a correspondent à des oxydes (confirmation faite par analyse chimique EELS). La coalescence lamellaire correspond au stade ultime du survieillissement de l'alliage.
Ces lamelles correspondent à celles observées en métallographie optique (figure 131).





(c)

Figure 147 : structure survieillie d'un alliage Pb-0,08%pdsCa observé au MET.

La résistance électrique ne varie plus lors de la formation des précipités grossiers et de leur coalescence en lamelles. Ceci peut s'expliquer par un mécanisme de redissolution des précipités déjà formés qui n'induit pas de variation de la proportion de calcium en solution solide à l'échelle de l'échantillon. Il est également à noter que les différentes transformations ne se font pas simultanément en tout point de l'échantillon. Des zones à l'état non précipité peuvent être contiguës à des zones déjà vieillies, ce qui rend très difficile l'analyse des transformations de ces alliages, notamment à l'échelle nanométrique (MET). Cette constatation est en effet, confirmée par les mesures de microdureté où la dispersion des valeurs est importante pour un temps donné de vieillissement.

Pour terminer, notons que les observations faites au MET montrent régulièrement les traces de l'aluminium ajouté à l'alliage pour en limiter l'oxydation lors de sa phase d'élaboration. Cet aluminium se trouve sous forme de particules pures du fait de sa solubilité nulle dans le plomb (figures 149 et 150).

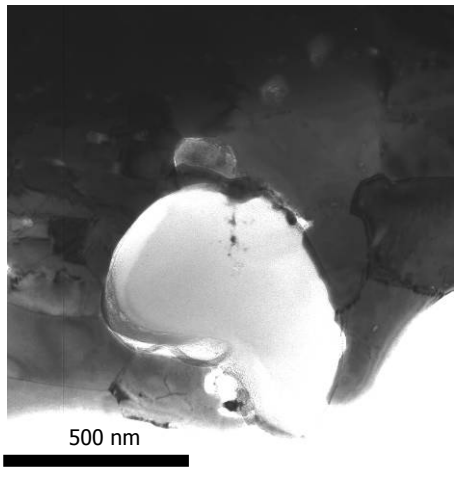


Figure 149 : particule d'aluminium.

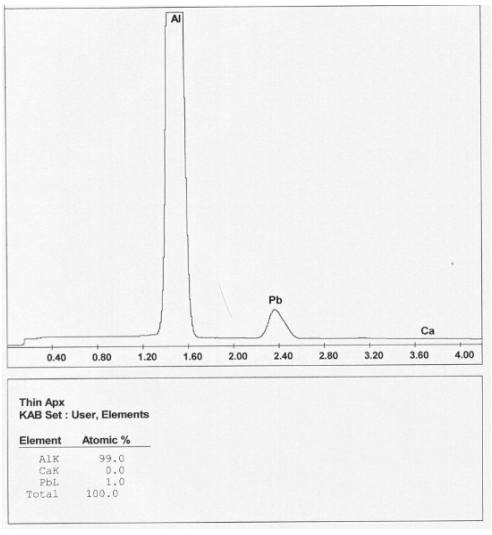


Figure 148 : spectre EDXS de la particule.

V.4.6. Le survieillissement à haute température

Le changement de comportement des alliages à partir de températures de vieillissement supérieures à 120°C a été mis en évidence par les mesures de résistance électrique (figure 132). A partir de cette température critique, le vieillissement par transformation discontinue est remplacé progressivement par une précipitation continue. A des températures supérieres à 160°C, le survieillissement se fait en une seule étape par coalescence des précipités (figures 151). Ces précipités finissent par être peu nombreux et de grande taille (plusieurs centaines de nanomètres). Pour des températures situées entre 120 et 160°C, on peut observer les deux modes de précipitation sur un même échantillon, avec la présence de chapelets de précipités grossiers et de macroprécipités (figure 150).

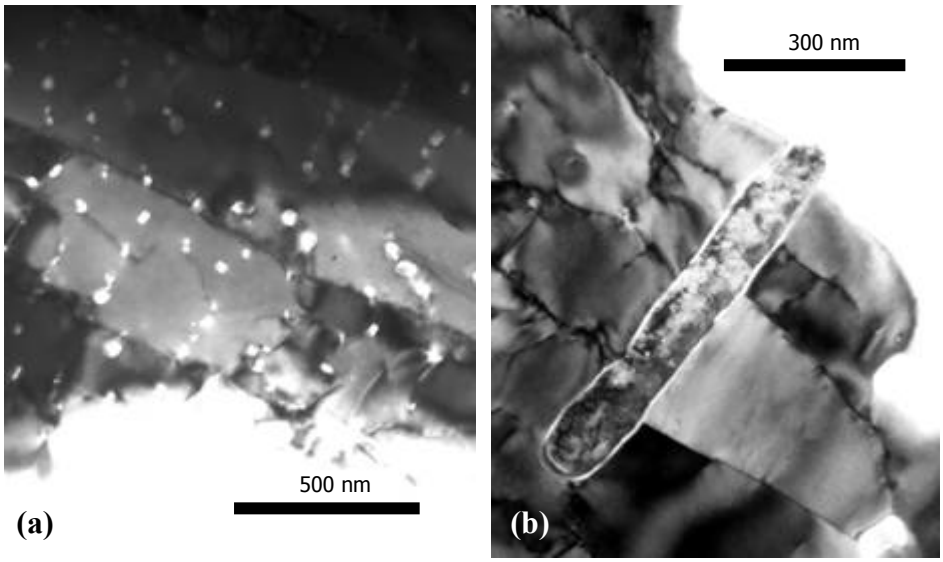


Figure 150 : clichés MET d'un alliage Pb-0,1%pdsCa vieilli 24 heures à 140°C. (a) chapelets de précipités, (b) précipité très grossier sous forme de lamelle.

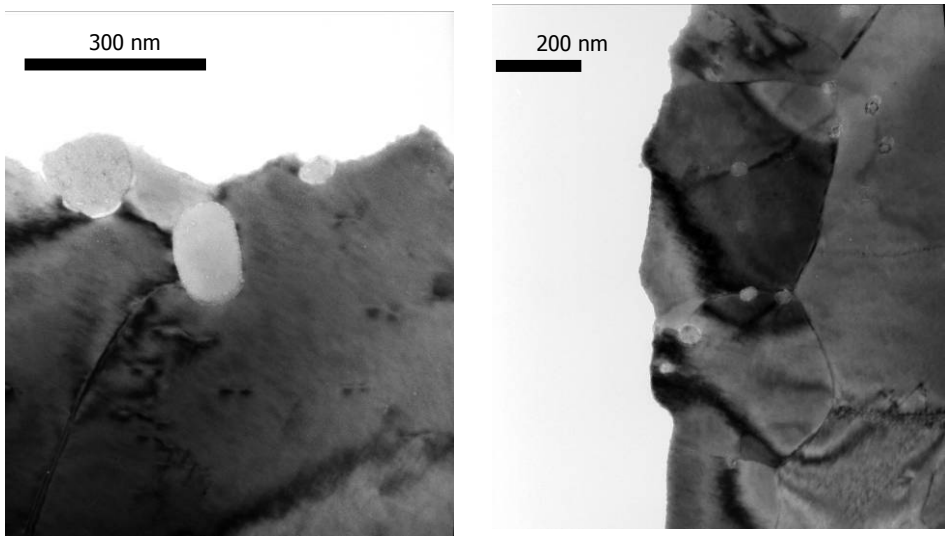
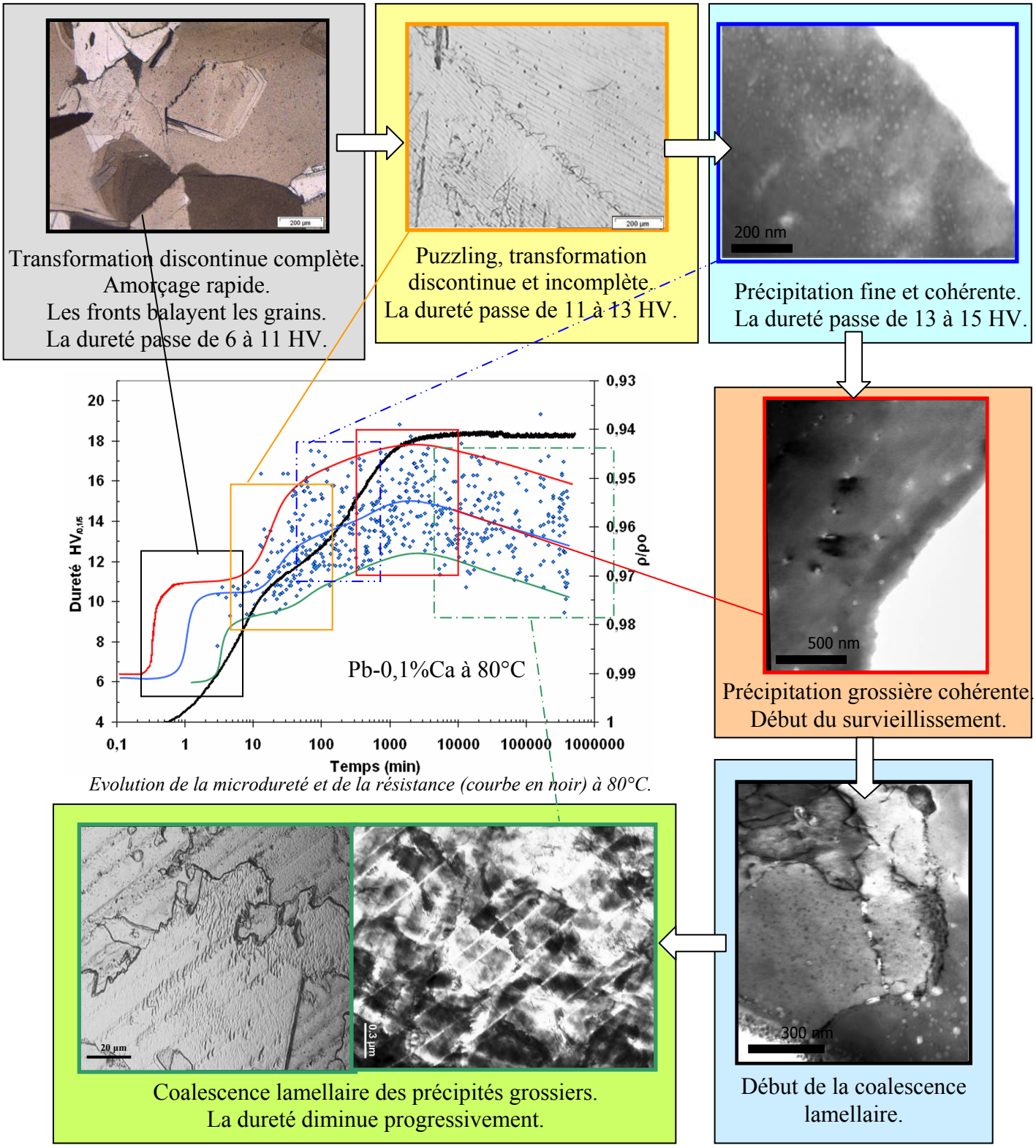


Figure 151 : clichés MET d'un alliage Pb-0,1%pdsCa vieilli 50 jours à 140°C.

En conclusion, les techniques de caractérisation spécifiquement développées pour l'étude des alliages de plomb (microdureté, résistivité, métallographie optique et MET) nous ont permis pour la première fois de définir clairement les séquences et les mécanismes des transformations. La synthèse des résultats obtenus à l'aide des diverses techniques (figure 152) met en évidence leur complémentarité tout en soulignant les lacunes de chacune d'entre elles. La définition des cinétiques de chaque transformation permettra de maitriser parfaitement le comportement en vieillissement de ces alliages. Nous allons maintenant nous intéresser à la construction des diagrammes TTT qui permettront de définir les séquences du vieillissement en fonction de la température et du temps.

V.4.7. Synthèse des transformations



Evolution de la microdureté et de la résistance (courbe en noir) à 80°C.

Figure 152 : synthèse des transformations dans les alliages de plomb-calcium.

V.5. LA CONSTRUCTION DU DIAGRAMME TTT

La connaissance de la loi de transformation isotherme d'un alliage hors équilibre est très insuffisante pour une bonne maîtrise de l'alliage et une bonne compréhension de son l'évolution métallurgique si elle se limite à une seule température. Il est nécessaire d'avoir plusieurs courbes de transformations isothermes, échelonnées dans tout le domaine de températures correspondant à l'instabilité de l'alliage. On pourra alors définir avec précision un traitement thermique (température et durée) qu'il convient d'effectuer pour amener l'alliage à l'état métallurgique recherché. Ceci permet aussi de pouvoir prédire l'état métallurgique d'un alliage à condition de connaître son histoire thermique (temps et température) de stockage. L'ensemble des résultats expérimentaux ainsi disponible est habituellement rassemblé sous une forme condensée dans un diagramme Transformation-Temps-Température (TTT). Le diagramme TTT est établi à partir des temps de début et de fin de chaque transformation en condition de vieillissement isotherme pour différentes températures tels que les taux de transformation se situent à un seuil de début (fixé entre 1 et 5%) et un seuil de fin (fixé entre 95 et 99%) [PHILIBERT 1998]. Dans le cas où les transformations se chevauchent, il est alors difficile d'évaluer exactement les taux de transformation. Les temps de début et de fin des transformations seront donc définis pour chaque courbe en considérant les intersections de tangentes à partir des courbes de mesure de résistivité électrique et de mesure de dureté obtenue en condition isotherme. Les critères de début et de fin des transformations sont alors plus larges, mais on peut les estimer à environ 10% et 90% de phase transformée.
En reliant, dans un système de coordonnées temps-température, les valeurs de début et de fin de transformation, obtenues aux différentes températures, on obtient le diagramme TTT valable pour chaque nuance donnée d'alliage de plomb-calcium obtenu dans des conditions d'élaboration spécifiques.

Les observations en métallographie optique et au MET, ainsi que les suivis de cinétique par mesures de dureté et de résistance électrique ont permis de préciser les transformations dans le cas de l'alliage Pb-0,1%pdsCa et de tracer le diagramme TTT qui lui est associé. En revanche il reste quelques imprécisions concernant le mécanisme correspondant à la transformation par puzzling et son lien avec la précipitation fine. Les difficultés d'analyse proviennent du fait que les transformations ne sont pas homogènes dans tout l'échantillon et se superposent dans le temps.

Un tel diagramme obtenu pour la nuance Pb-0,1%pdsCa est représenté en figure 153.

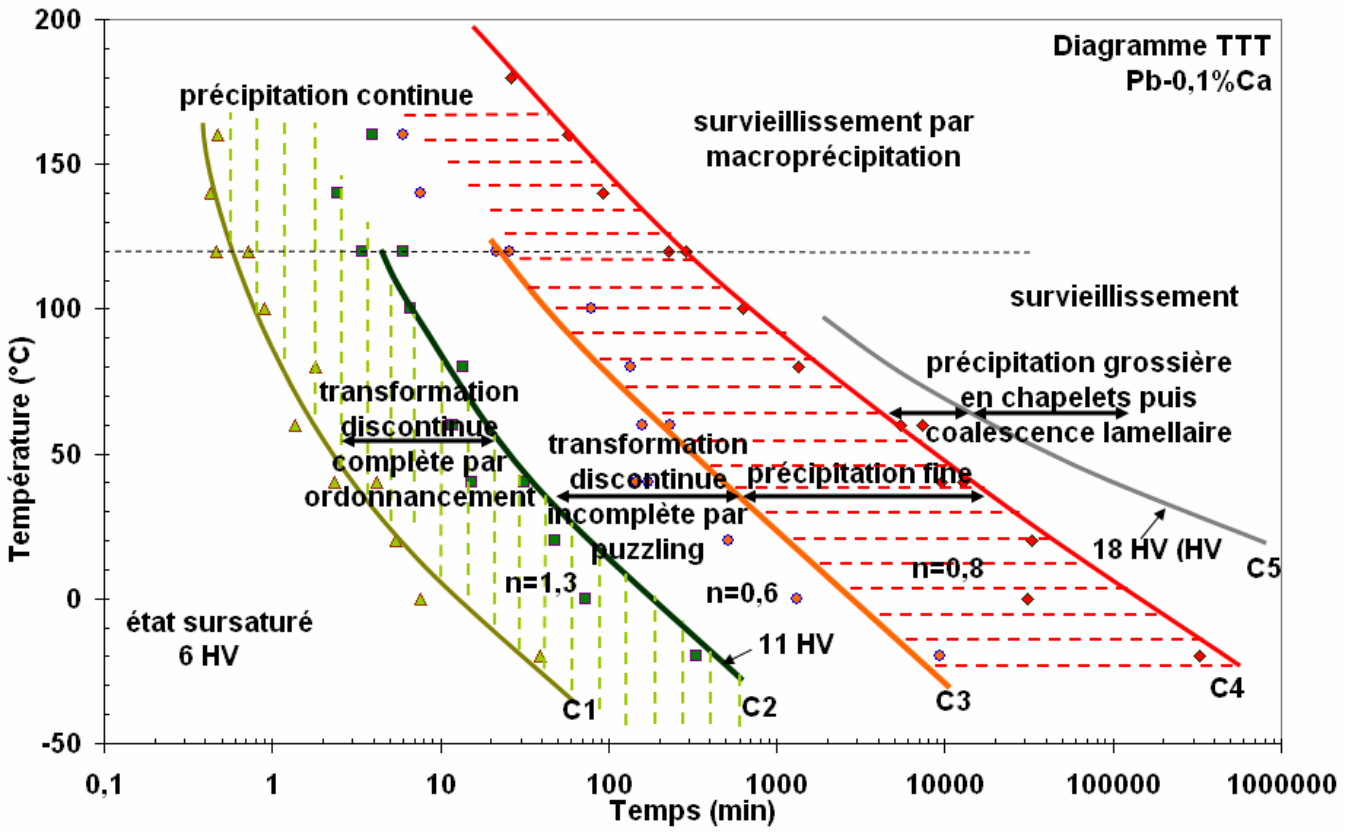


Figure 153 : diagramme TTT pour un alliage Pb-0,1%pdsCa.

Dans les premières minutes qui suivent la trempe (état sursaturé en calcium), l'alliage conserve une dureté homogène de 6 $HV_{/0,1/5}$ jusqu'à l'apparition de la première transformation discontinue. La courbe C_1 (figure 153) représente le temps nécessaire pour atteindre un taux de transformation d'une dizaine de pour cent de phase transformée. Cela signifie que la première transformation discontinue débute réellement avant C_1, c'est-à-dire quasiment immédiatement dès la mise en température de l'échantillon comme l'attestent également les observations métallographiques réalisées à partir de préparations réalisées sous froid (figure 118). La courbe C_1 a été déterminée à partir des mesures de résistance électrique et correpond précisément au premier saut de dureté.

Nous avons vu que le puzzling apparaît avant même que la première transformation ne soit achevée. La courbe C_2 est donc la frontière corresondant au temps ou la deuxième transformation devient prépondérante par rapport à la première. Cette courbe correspond également à une dureté de l'alliage de 11 $HV_{/0,1/5}$ soit à la fin du premier saut. Rappelons que cette valeur de dureté obtenue à la fin de la première transformation est indépendante de la concentration en calcium.

La courbe C_3 traduit le début de la précipitation fine sous forme de précipités de type Pb_3Ca. La courbe C_4 correspond à sa fin avec un taux d'avancement de la réaction d'environ 90%. A partir de cette valeur, les courbes de résistance électrique n'évoluent plus. Seules les courbes de dureté et les métallographies optiques et électroniques permettront de définir l'état de survieillissement de l'alliage.

La courbe C_5 correspond à la dureté maximale atteinte par l'alliage. Au-delà de cette courbe, la dureté diminue progressivement. C_5 est décalée par rapport à C_4 car à C_4, la précipitation fine n'est pas totalement achevée et la précipitation grossière met un certain temps avant d'avoir un effet adoucissant significatif.
Au dessus de 120°C, les transformations de vieillissement se résument à la précipitation continue (V.4.6). Le survieillissement avancé ne se fait plus par coalescence des précipités sous forme de lamelles, mais sous la forme de macroprécipités sphériques.

Il est possible de calculer l'énergie d'activation apparente de chaque transformation à partir des cinétiques des transformations. Les cinétiques des transformations des alliages de plomb-calcium ont été modélisées par l'expression de Johnson-Mehl-Avrami (équation 17). Ceci est aussi valable pour les transformations discontinues. Le coefficient k est activé thermiquement et défini par l'équation d'Arrhénius :

$$k = k_0 . \exp\left(\frac{-Q}{R.T}\right) \quad \text{Équation 18}$$

avec : k_0 une constante de vitesse
Q l'énergie d'activation apparente de la transformation (J. mol^{-1})
T la température absolue (K)
R la constante de Boltzman (8,14 J $mol^{-1}K^{-1}$)

La pente des courbes obtenues par le tracé du logarithme des temps de début et de fin des transformations en fonction de la température permet de déterminer la constante d'activation apparente (figure 154). Les valeurs des énergies d'activation pour un alliage Pb-0,1%pdsCa sont comprises entre 18 et 35 kJ.mol^{-1}. Les valeurs obtenues sont insensibles à la température de vieillissement et sont bien plus faibles que l'énergie de l'autodiffusion du plomb qui est de l'ordre de 110 kJ.mol^{-1} [HANDBOOK 1989, OBERDORFER 1970, PASCAL 1963]. Elles sont par contre très proches de celles données dans la littérature concernant les alliages de plomb-calcium. Tsubakino [TSUBAKINO 1993] a calculé des énergies d'activation apparentes de 21 et 60 kJ.mol^{-1} pour la première et la troisième transformation. Les valeurs obtenues seraient intéressantes à comparer avec les paramètres de la diffusion du calcium dans le plomb, mais ces données ne sont pas disponibles. Les valeurs obtenues à partir des courbes C_1 et C_2 sont identiques. Ceci tendrait donc à démontrer qu'un processus unique opère lors des deux premières étapes de transformation. Par contre, les valeurs obtenues à partir des courbes C_3 et C_4 sont différentes. Il est donc clair qu'une évolution du processus mis en jeu intervient dans ces étapes de la transformation. Ceci tend à confirmer l'hypothèse émise selon laquelle, après la première transformation intervient en premier lieu le puzzling, puis le phénomène de précipitation fine qui devient prépondérant.

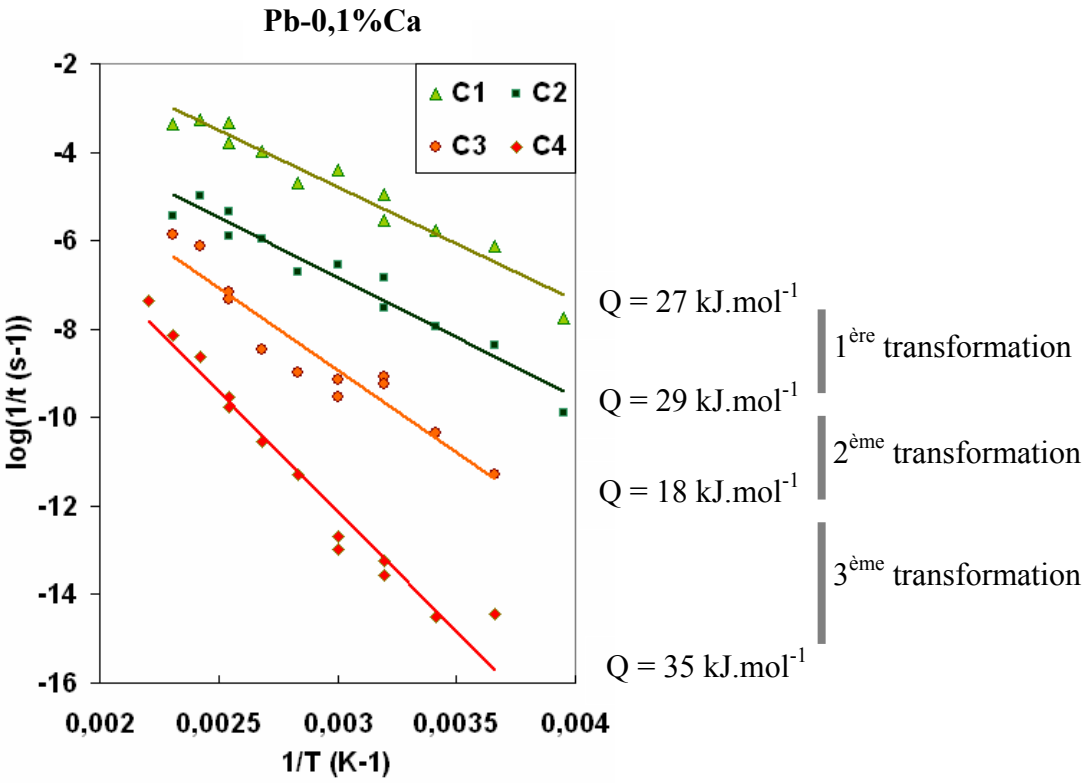


Figure 154 : tracé de la loi d'Arrhénius pour les transformations d'un alliage Pb-0,1%pdsCa. Détermination des énergies d'activation pour chaque transformation.

Les diagrammes TTT obtenus à partir des résultats de notre étude constituent un outil qui permet de déterminer les cinétiques de vieillissement d'alliage de plomb-calcium. Du point de vue de l'industriel, ceci a pour objectif de maîtriser le vieillissement de ces alliages en fonction de différents paramètres (teneur en calcium, température et temps de stockage des pièces élaborées…). Les effets des autres paramètres étudiés (composition chimique, paramètres d'élaboration, …) sur le tracé des diagrammes TTT seront discutés dans le chapitre suivant.

V.6. HETEROGENEITES DE TRANSFORMATION

Pour des alliages un peu plus chargés en calcium (≥ 0,08%pds), on a pu constater un chevauchement des transformations au cours du vieillissement de l'alliage. Les métallographies optiques ont pu montrer que le " puzzling " débute alors que la première transformation n'est pas encore totalement achevée.
Les mesures de résistance électrique et l'analyse calorimétrique (DSC) en régime anisotherme ont également montré un important chevauchement des pics de chaque transformation. Ces informations ne permettent pas un tracé précis sur le diagramme TTT du début et de la fin de chaque transformation. Il est important de rappeler que les hétérogénéités spatiales des réactions ne se trouvent pas à l'échelle de l'échantillon, mais à l'échelle microscopique (de l'ordre de la centaine de microns). Elles sont dues au fait que certaines transformations sont discontinues et même parfois incomplètes comme dans le cas du " puzzling ". Les réactions de précipitation et de coalescence sont continues, mais elles ne se déroulent pas de manière simultanée dans tout l'échantillon. Ces hétérogénéités sont d'ailleurs à l'origine des difficultés de caractérisation des transformations dans les alliages de plomb-calcium. Pour tenir compte de ces spécificités, nous avons étudié l'alliage aussi bien du point de vue de son comportement global que du point de vue plus local pour mettre en évidence le début de chaque transformation. La caractérisation des hétérogénéités a nécessité la multiplication des caractérisations locales comme la microdureté ou les observations MET (plus de 70 lames minces observées).

Est représentée sur la figure 155 une sélection des observations réalisées au MET mettant en évidence les hétérogénéités des transformations. Sur le diagramme TTT, ces images sont reliées aux différentes étapes de vieillissement. Les clichés (a) et (b) montrent qu'après 330 minutes à 90°C, des zones finement précipitées cohabitent avec des zones vierges. Après 3600 minutes (60 heures) à 90°C (c et d), sont visibles à la fois des zones finement précipitées et des zones avec des précipités grossiers. Même après 55000 minutes (38 jours) à 80°C (e et f), on peut encore observer des zones contenant des précipités fins et un début de formation de précipités grossiers alors qu'à ce stade le survieillissement est déjà entamé (perte de 1 $HV_{/0,1/5}$ en moyenne par rapport à la dureté maximale).

Il s'avère que les alliages évoluent de manière non homogène, ce qui explique les grandes étendues de valeurs constatées en microdureté. Les observations MET montrent que les différentes zones finiront en partie par subir les transformations amenant au stade final de survieillissement avec la formation de lamelles. Les différentiels de cinétique locales peuvent s'expliquer par l'effet du " puzzling ", bien visible sur l'étendue des valeurs de microdureté, et qui reste incomplet. On peut supposer que les zones affectées par le " puzzling " ont une cinétique de vieillissement plus rapide que les zones non affectées.

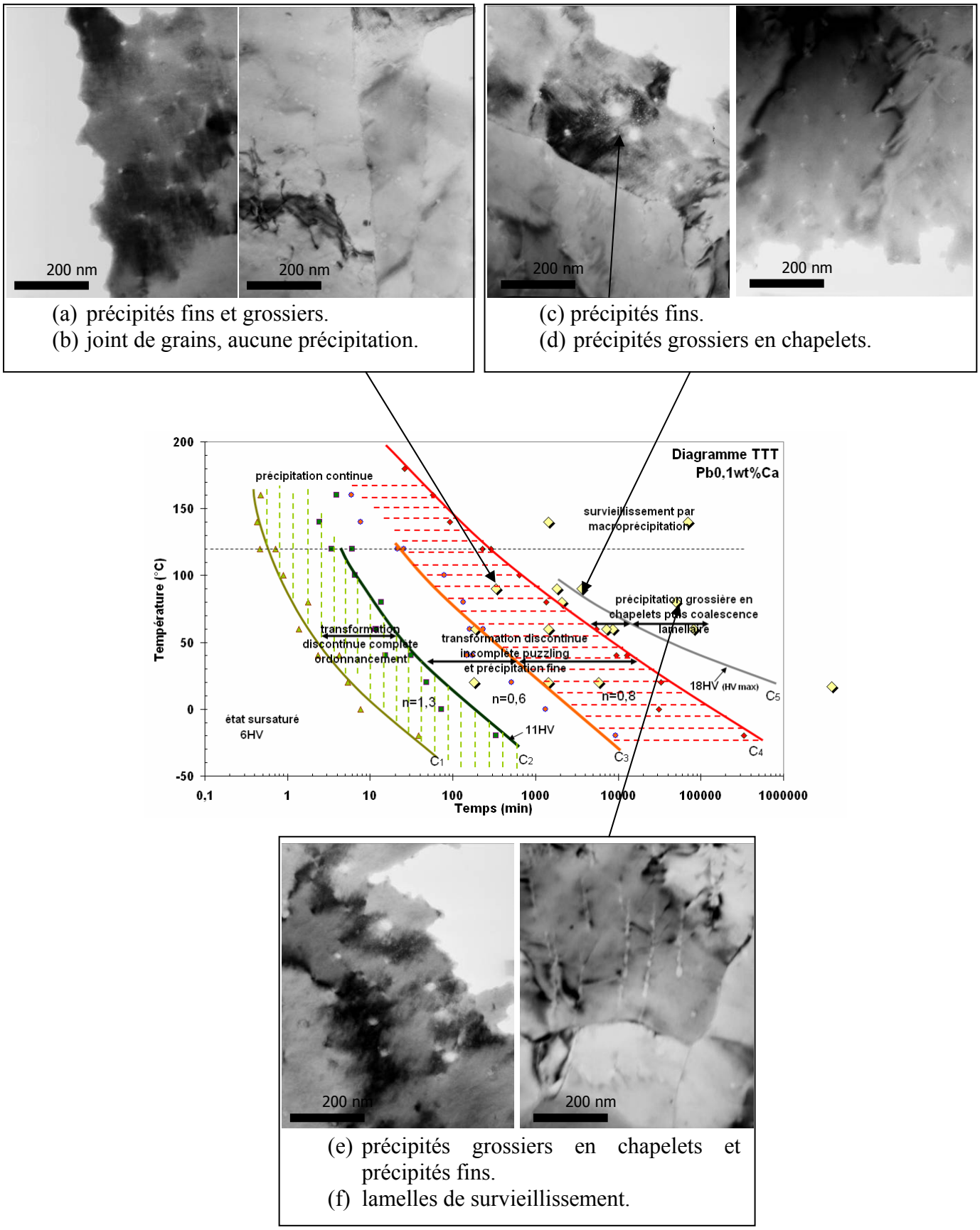


Figure 155 : mise en évidence du chevauchement des transformations par observations MET.

Le diagramme TTT que nous avons établi permet de définir les conditions de traitement pour atteindre un état microstructural (mécanique) souhaité ou bien pour définir l'état de l'alliage en connaissant ses conditions de vieillissement. Les domaines du diagramme TTT varient en fonction de la composition chimique de l'alliage et des conditions d'élaboration. Ces effets ont été pris en compte et seront exposés dans le chapitre suivant. L'exploitation seule des diagrammes TTT n'est pourtant pas suffisante, notamment dans le cas ou l'on ne possède pas toutes les données concernant la pièce, comme sa composition chimique exacte (difficultés de mesure la la teneur en calcium), ainsi que ses conditions de coulée, de trempe et de stockage.

Il faut également pouvoir vérifier si les alliages coulés suivent bien le diagramme TTT établi. Il s'avère donc nécessaire de pouvoir caractériser ponctuellement l'état de vieillissement des alliages. Plus précisément, pour des pièces industrielles, on s'intéressera surtout à la phase de début de précipitation durcissante et de début de survieillissement, ceci de manière à pouvoir assurer des propriétés optimales (donnant une loi de comportement mécanique) déterminée pour la finition par usinage et durant toute la phase d'utilisation des pièces. Il est par conséquent nécessaire de connaître l'âge à partir duquel les pièces peuvent être utilisées et l'âge à partir duquel elles deviennent inutilisables.
Les moyens de caractérisation mis en place dans le cadre de cette étude montrent qu'il est difficile de définir l'âge ou l'état d'un échantillon. La métallographie optique ne permet d'observer que le survieillissement avancé sous forme de lamelles et seulement de manière qualitative.

De même, en raison des hétérogénéités à l'échelle microscopique, les observations au MET ne permettent de donner qu'une information très locale et donc partielle de l'état de l'alliage (figure 155). Les mesures de résistance électrique et de PTE n'étant pas sensibles au survieillissement, il est tout a fait impossible de déterminer l'état de vieillissement à partir de mesures ponctuelles. Par contre, un suivi in situ permet de déterminer approximativement la fin du vieillissement et donc le début du survieillissement. Il serait alors nécessaire d'avoir des éprouvettes « témoins » de résistivité élaborées et maintenues dans les mêmes conditions que les pièces à utiliser.

Une caractérisation ponctuelle par mesure de dureté ou par microdureté n'est pas non plus un paramètre permettant de connaître précisément l'âge ou l'état de l'alliage. Etant données la forte dispersion des valeurs pour un âge donné et la faible évolution de la dureté sur plusieurs mois, il est difficile à partir de quelques mesures de donner un âge précis à un échantillon. Il faudrait alors, comme pour la mesure de résistance électrique, pouvoir suivre la dureté sur un échantillon témoin pour avoir l'allure générale de l'évolution de l'alliage et définir l'état de vieillissement de la pièce associée. Cette solution est très lourde à mettre en place car l'étendue des duretés des alliages de plomb-calcium demande de multiplier de manière importante les indentations pour avoir une valeur moyenne de la dureté et donc de monopoliser un appareil de mesure sur plusieurs mois voire des années.

On se rend compte que la détermination précise de l'état de vieillissement ne peut se faire que par le suivi régulier sur la pièce ou sur une éprouvette témoin. Le suivi des propriétés mécaniques est probablement le moyen le plus simple de caractérisation. Encore faut-il pouvoir s'affranchir des hétérogénéités et prendre en compte le comportement global de l'échantillon. La mesure des propriétés mécaniques ne peut se faire sans effectuer de déformations plastiques sur le matériau (essais de traction ou de dureté…). Il n'existe donc pas de moyens de suivi continu non destructif et in situ des propriétés mécaniques (la résistance mécanique par exemple). Bien qu'elle donne une information locale, la mesure de dureté reste donc le moyen de mesure le plus simple à mettre en œuvre et le moins destructif pour des suivis sur plusieurs années d'un même échantillon.

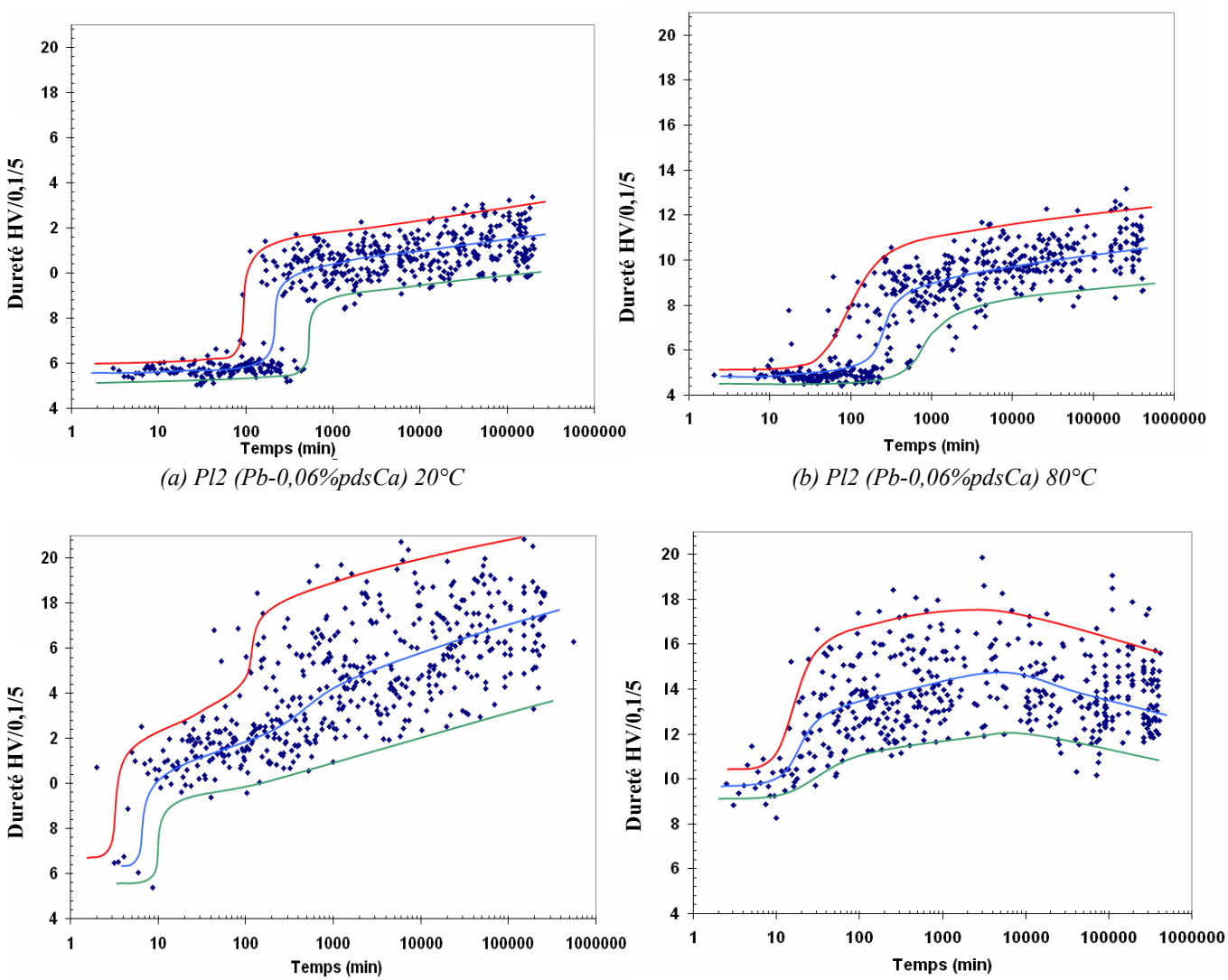
Etant donnée l'influence importante que peuvent avoir de faibles écarts de conditions d'élaboration, de teneurs en calcium ou en impureté, la bibliographie concernant les transformations des alliages de plomb-calcium se révèle être incohérente et incomplète. Ceci s'explique entre autre par les difficultés rencontrées pour observer les transformations et le fait que ces transformations sont nombreuses, entraînant une certaine confusion dans les travaux des auteurs. Cette étude, réalisée sur la matière approvisionnée par le CEA et élaborée selon les conditions CEA a permis d'obtenir des diagrammes TTT plus réalistes et plus justes que ceux données dans la littérature. Les moyens techniques mis en place (préservation de la chaîne du froid) nous ont permis de mieux étudier les premières transformations et de les clarifier de manière à maîtriser les étapes de vieillissement et de survieillissement. Nos travaux ont permis de déterminer clairement les cinétiques et les mécanismes des transformations. Ces données ont été synthétisées par le tracé d'un diagramme TTT permettant de facilité la compréhension des étapes de vieillissement..

CHAPITRE VI : LES EFFETS DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX

Ce chapitre présente l'exploitation du plan d'expérience mis en place pour déterminer les effets des conditions d'élaboration et de stockage ainsi que de la teneur en calcium sur le vieillissement et le survieillissement. Les effets d'autres paramètres complémentaires au plan d'expérience sont également étudiés. Certains comme la vitesse de trempe et la teneur en calcium permettent d'élargir les domaines explorés dans le plan d'expérience. D'autres tels que la réhomogénéisation ou la recristallisation permettent d'étudier leurs effets sur le vieillissement et donc d'appréhender les modifications qu'induiraient l'utilisation d'autres gammes de fabrication. L'étude de l'effet des déformations plastiques permet d'évaluer l'influence sur le vieillissement de l'écrouissage causé par les opérations de démoulage ou par les opérations de finition par usinage.

VI.1. LE BILAN DU PLAN D'EXPERIENCE

Le plan d'expérience décrit dans le chapitre " Méthodes Expérimentales " (III.1.5.1) a pour objectif de déterminer les effets des paramètres d'élaboration et de stockage sur le vieillissement et le survieillissement des alliages de plomb-calcium. A partir de ces résultats, il sera possible de déterminer les effets de chaque paramètre étudié et d'établir des préconisations pour optimiser la gamme de fabrication en vue de stabiliser le vieillissement. Les échantillons des 17 plaques du plan d'expérience ont été conservés à différentes températures (20°C, 40°C et 80°C) et ont fait l'objet d'observations régulières par métallographie optique. Ces caractérisations ne sont cependant pas suffisantes pour quantifier le taux de transformation de chaque réaction. Le suivi des deux premières transformations (transformations discontinues) nécessite des attaques répétées pour définir quels sont les fronts actifs et distinguer les zones transformées de celles qui ne le sont pas. Les observations métallographiques ont également leurs limites et ne permettent pas d'étudier les deux transformations suivantes (précipitation fine durcissante et précipitation grossière). Cette technique d'analyse est par contre de nouveau intéressante pour l'observation de la dernière transformation : le survieillissement avec l'apparition de lamelles de Pb_3Ca.
Ce type de caractérisation est donc difficile à mener sur de longues durées car on ne peut prévoir à l'avance les dates d'expertises correspondant au début et fin de chaque transformation. L'exploitation du plan d'expérience s'est ainsi principalement faite à partir des suivis in situ de la microdureté effectuée avec SAMMME à 20°C et 80°C. Il devient alors possible de déterminer les effets des facteurs listés dans le plan d'expérience sur les temps de début et de fin de chaque transformation, ainsi que sur les duretés atteintes (figures 156 et 157).



(a) Pl2 (Pb-0,06%pdsCa) 20°C

(b) Pl2 (Pb-0,06%pdsCa) 80°C

(c) Pl6 (Pb-0,1%pdsCa) 20°C

(d) Pl6 (Pb-0,1%pdsCa) 80°C

Figure 156 a,b,c,d : évolution de la microdureté pour les plaques Pl 2(alliage Pb-0,06%pdsCa) et Pl 6 (alliage Pb-0,1%pdsCa) à 20°C et 80°C.

Le plan d'expérience doit nous permettre d'évaluer les effets des différents facteurs sur les temps d'incubation et les cinétiques des transformations. Les figure 156a, b, c, d illustrent une partie des résultats concernant l'évolution de la dureté pour deux alliages de composition en calcium différente vieillis à 20°C et 80°C. Une première analyse rapide des courbes montre que la température et la teneur en calcium ont un effet très net sur la variation des cinétiques des transformations. Plus précisément, les temps de début et de fin de chaque transformation ont été déterminés à partir des mesures de la microdureté et sont synthétisés sur la figure 157. On notera que après 2 ans à la température de vieillissement de 20°C, cette étude n'a pas permis de mettre en évidence le début du survieillissement lamellaire. Une analyse statistique a été menée pour évaluer la pertinence des facteurs d'élaboration et de stockage étudiés. Il faut être capable de déterminer si leurs effets sont significatifs (c'est-à-dire effectivement associés au facteur étudié), ou s'ils ne sont que la manifestation de la variabilité du système due aux facteurs non contrôlés. Pour cela, nous avons utilisé l'analyse de la variance qui permet de comparer la variance de l'effet de chaque facteur à la variance résiduelle grâce au test de Snedecor (loi de F) [BENOIST 1994].

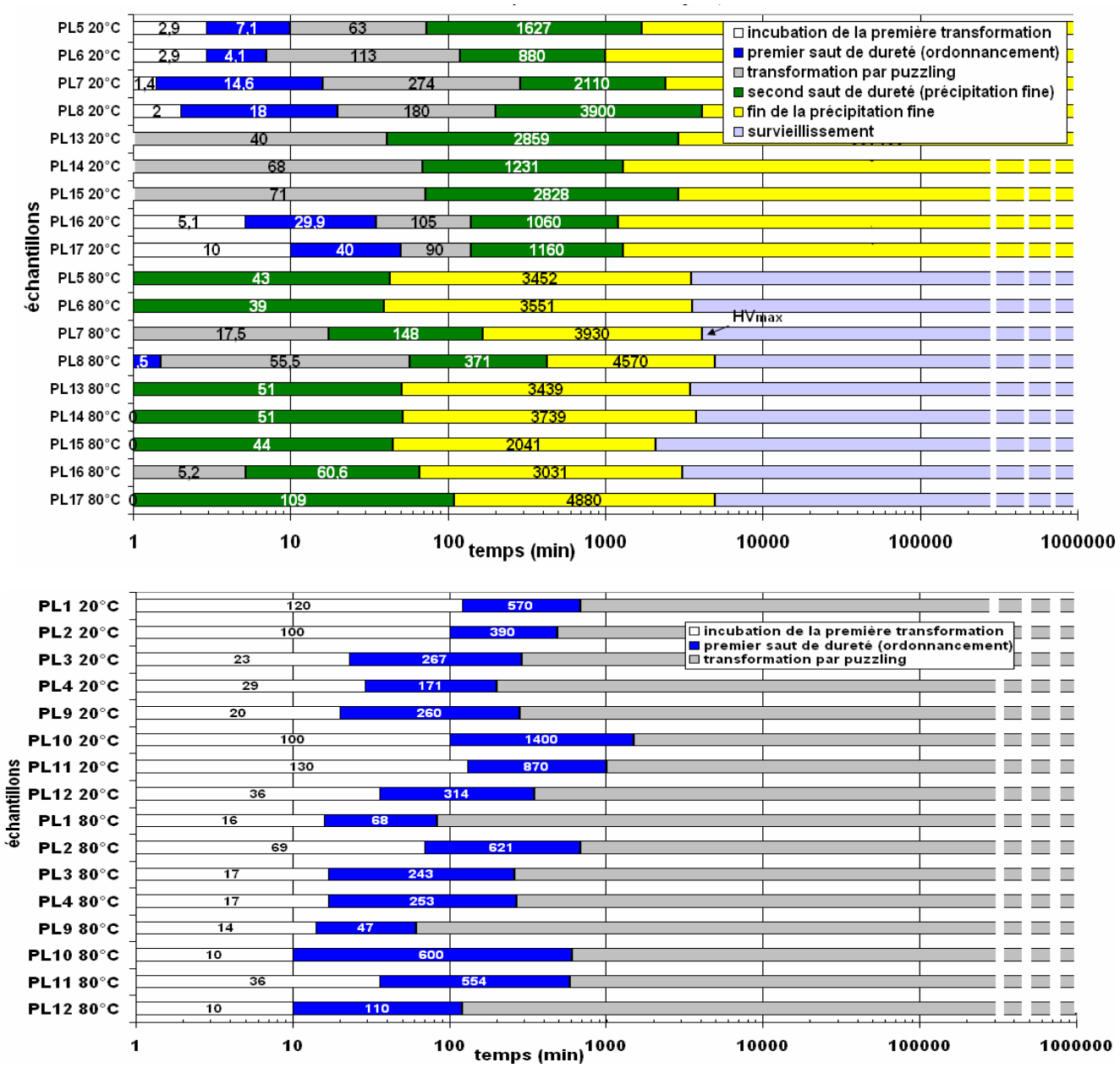


Figure 157 : temps de début et de fin des transformations dans les plaques à 20°C et 80°C.

Les différences de cinétiques entre les premières transformations de vieillissement (très fugitives) et celles du survieillissement (très lent) rendent difficile l'observation de toutes les transformations simultanément en conditions isothermes. A 20°C, le survieillissement n'intervient qu'après plusieurs années alors qu'à 80°C, la première transformation est terminée (dans la première minute) avant le début de l'observation (figure 156). Le plan d'expérience a donc été exploité par morceaux en fonction de la température ou de la teneur en calcium.

Lorsque le plan d'expérience a été construit, les hétérogénéités de dureté des alliages de plomb-calcium n'avaient pas été mises en évidence. Les mesures de dureté issues de la bibliographie montrent en effet un comportement très homogène avec des courbes moyennes de formes très régulières telles que celles obtenues par Bouirden en figure 159 [BOUIRDEN 1990] en ne faisant la moyenne que de cinq mesures de dureté ($HV_{/2}$). Dans notre cas, nous avons constaté que les hétérogénéités d'évolution des alliages de plomb-calcium augmentent la variance des mesures, ce qui rend difficile la détection des transformations ayant un effet faible sur la dureté. Seuls les effets des facteurs les plus prépondérants sont visibles dans notre étude. A cause de cette forte variabilité du comportement des alliages, nous ne nous intéresserons pas aux effets des interactions entre facteurs.

L'analyse de la variance sur les résultats du plan d'expérience montre que seule la teneur en calcium a une influence sur le temps d'incubation et la cinétique de la première transformation discontinue à 20°C (effet de -126 minutes, ce qui signifie qu'une augmentation de 200 ppm de calcium réduit de 126 minutes le temps d'apparition de la première transformation). La température de vieillissement (entre 20°C et 80°C) a pour sa part un très léger effet sur le temps d'incubation de cette transformation (effet de -80 minutes lorsque l'on augmente la température de 30°C). Les facteurs liés aux conditions de trempe explorées dans le plan d'expérience n'ont aucun effet significatif sur la première transformation. La teneur en calcium est également le seul des facteurs étudié qui à un effet significatif sur la dureté après la première transformation à 20°C (effet de 0,2 $HV_{/0,1/5}$ pour 200ppm de calcium). Son effet est en fait en grande partie dû au durcissement par solution solide du calcium qui a déjà été constaté sur les échantillons frais de trempe (V.3).

Si on considère uniquement les alliages les plus chargés en calcium (1000 ppm), le temps d'incubation et la cinétique de la seconde transformation par " puzzling " ne sont influencés que par la température de vieillissement : effet de 827000 minutes (soit ~ 57 jours) lorsque la température est augmentée de 20°C. Comme pour la première transformation, la température de vieillissement et les paramètres de trempe n'ont pas d'effets significatifs sur les valeurs de dureté atteintes après la seconde transformation.

L'exploitation du plan d'expérience montre de manière générale que seule la teneur en calcium et la température de vieillissement sont des facteurs significatifs. A teneur en calcium fixée, l'augmentation de la température de vieillissement augmente les cinétiques mais ne semble pas influer sur les duretés atteintes.
Les facteurs relatifs aux conditions de trempe (vitesse de descente dans le bain de trempe, température du bain, palier de fin de trempe) n'ont aucune influence significative sur les cinétiques des transformations et les duretés atteintes.

Les effets de la teneur en calcium ont déjà fait l'objet de nombreux travaux comme ceux de Scharfenberger (figure 11) et ceux de Kelly (figure 158). Les résultats de ces deux auteurs sont identiques aux nôtres avec un temps de fin de la première transformation de 300 minutes pour les alliages les moins chargés en calcium et un temps de 20 minutes pour les alliages des plus chargés. Pour la seconde transformation durcissante, Kelly (figure 158) montre une évolution similaire à celle que nous obtenons, alors que nous ne pouvons expliquer pourquoi le second saut de dureté et le survieillissement interviennent beaucoup plus tôt sur les courbes de dureté de Scharfenberger (figure 11).

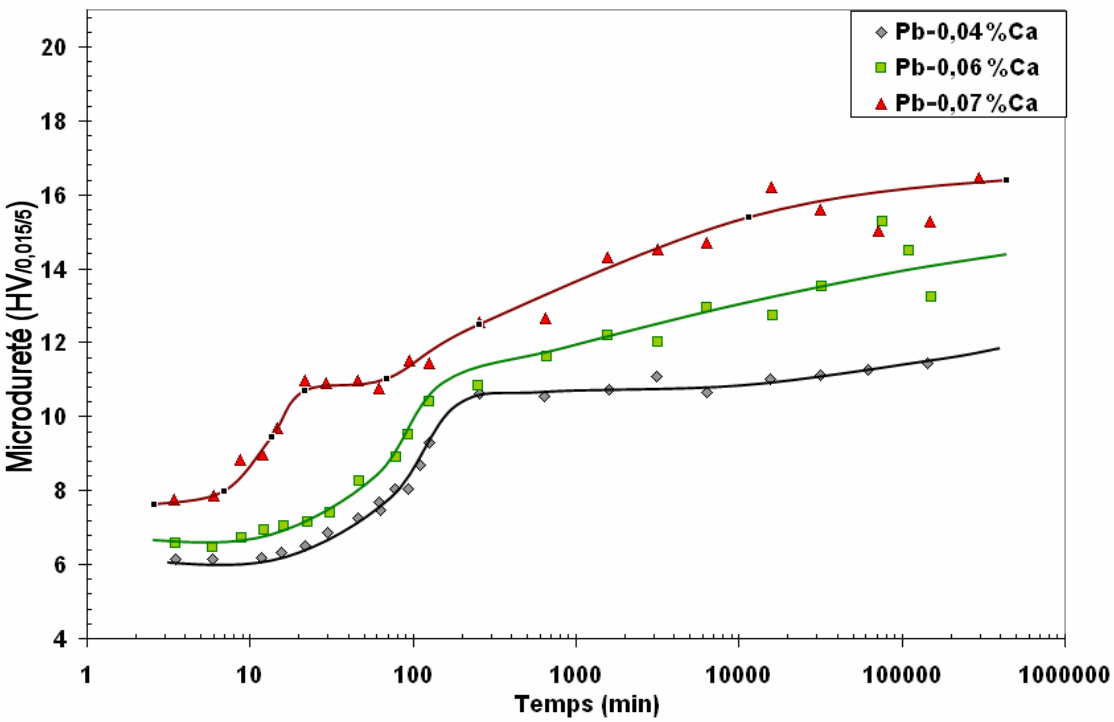


Figure 158 : évolution de la microdureté à température ambiante pour plusieurs teneurs en calcium [KELLY 1985] (chaque point est la moyenne de cinquante relevés de microdureté).

Les travaux de Bouirden [BOUIRDEN 1990] sont parmi les seuls qui font état, par mesure de dureté, de l'effet de la température de vieillissement sur les cinétiques de l'ensemble des transformations. Sur la figure 159, qui montre l'évolution de la dureté pour un alliage Pb-0,058%pdsCa à 20°C et 70°C, on constate que la température n'a qu'un très faible effet sur les cinétiques des transformations. Ces résultats sont en contradiction avec nos propres résultats. Rappelons que les alliages utilisés par Bouirden ne semblent pas avoir le même comportement que les nôtres car ils présentent une homogénéité de dureté parfaite (figure 159) alors que les nôtres montrent de fortes étendues de valeurs (figure 156).
Les études par mesure de résistivité réalisées par Tsubakino [TSUBAKINO 1990-1996] montrent, comme les résultats de notre plan d'expérience, que l'accroissement de la température induit une augmentation importante des cinétiques des transformations. Ces résultats sont synthétisés sur les diagrammes TTT établis par le même auteur (figure 29). L'accélération des transformations sous l'effet d'une élévation de la température est logique puisque la diffusion, qui est à la base des mécanismes de transformation, est un processus thermiquement activé.

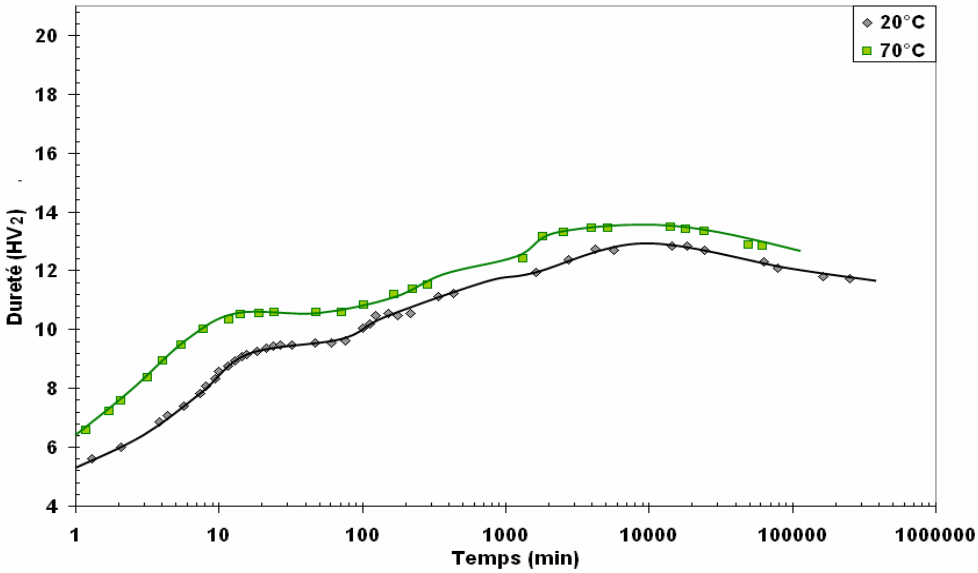


Figure 159 : évolution de la dureté à 20°C et 70°C pour un alliage Pb-0,058%pdsCa [BOUIRDEN 1990] (chaque point est la moyenne de cinq relevés de dureté).

Le plan d'expérience a été établi suite au retour d'expérience issu de la phase de développement des fonderies plomb-calcium réalisée par le CEA Valduc sur le site de la SICN. Les analyses de ces pièces coulées avaient mis en évidence des différences de temps de survieillissement importantes (de quelques mois) pour des pièces de même composition chimique et ayant subi des conditions d'élaboration très proches. Les paramètres de trempe étaient alors apparus comme des éléments ayant une forte influence sur l'évolution en vieillissement de l'alliage. Les niveaux des facteurs étudiés dans le plan d'expérience ont été choisis pour reproduire les fortes différences de cinétique de vieillissement en se basant sur les valeurs extrêmes des paramètres de la gamme de fabrication utilisée par le CEA (III.1.5.2). Or le plan d'expérience montre que les conditions de trempe étudiées n'ont aucun effet significatif sur le vieillissement des alliages de plomb-calcium (VI.1). Les plaques définies par le plan d'expérience ont été réalisées sur la machine SAFT, qui permet de maîtriser parfaitement les facteurs identifiés et de figer complètement tous les autres paramètres grâce à son automatisation. Nous pouvons alors assurer qu'aucun facteur non maîtrisé n'est venu interférer sur la gamme de fabrication. Le choix des facteurs étudiés dans le plan d'expérience ainsi que leurs niveaux (température du bain de trempe [5°C, 30°C], vitesse d'immersion dans le bain de trempe [4 mm/s, 30 mm/s], temps de maintien dans le bain de trempe avant le refroidissement final [10 s, 600 s]) n'a pas pu mettre en évidence les effets observés initialement sur les géométries coulées par la SICN. Une étude plus approfondie des courbes issues des instrumentations thermiques des opérations de trempe effectuées lors de ces premières coulées expérimentales à la SICN montrent des différences notables dans les conditions de refroidissement. Si on étudie les conditions de trempe des deux pièces sur lesquelles ont été mis en évidence les différences de temps de survieillissement, on constate que l'une a subi une vitesse de refroidissement atteignant 16°C/s (en moins de 200 secondes, l'ensemble de l'outillage est à une température inférieure à 50°C), l'autre a subi un refroidissement à 4°C/s (après 800 secondes, la température de certains éléments de moule dépasse encore les 100°C). On constate que la géométrie qui a présenté un survieillissement avancé avait une vitesse de refroidissement 5 fois supérieure à celle testée dans le plan d'expérience.

Les facteurs étudiés dans le plan d'expérience n'ayant pas pu mettre en évidence les effets attendus, nous avons réalisé des études complémentaires avec notamment des plages de variation plus larges pour déterminer à partir de quelle valeur le vieillissement est affecté.

VI.2. EFFET DE LA TENEUR EN CALCIUM

Les résultats du plan d'expérience ont pu montrer que la teneur en calcium a un effet important sur le comportement des alliages de plomb-calcium. De nombreux essais hors plan ont été réalisés de manière à préciser cet effet à partir de mesures de résistivité et de dureté sur des échantillons réhomogénéisés et trempés.

VI.2.1. Teneur en calcium et résistivité en régime anisotherme

Des mesures de résistivité ont été réalisées sur quatre alliages de teneurs en calcium différentes de manière à comparer qualitativement la position et la forme des sauts produits par chaque transformation (figure 160). Rappelons que ces courbes représentent la différence de résistivité entre l'échantillon en cours de vieillissement en conditions anisothermes et celle du même échantillon qui une fois ce premier cycle terminé, subit une seconde montée en température. On suppose que l'alliage est, à ce stade, en condition d'équilibre.

Les formes des courbes sont spécifiques à chaque composition chimique. L'alliage le moins concentré en calcium (600 ppm) présente une dérivée nulle de la résistance électrique différentielle à -20°C. Ceci montre que contrairement aux alliages plus concentrés en calcium et qui ont déjà débuté leur transformation à cette température, cet alliage présente une cinétique plus lente à cause de sa faible force motrice qui est liée à sa faible teneur en soluté. Ces résultats sont cohérents avec les suivis en microdureté des alliages à 600 et 1000 ppm de calcium qui ont montré que pour de plus faibles teneurs en calcium, les temps d'incubation sont plus importants et les vitesses de transformation plus faibles.
Les alliages de teneurs 800 et 1280 ppm de calcium montrent une évolution similaire de la résistance électrique. Par contre, l'alliage à 1000 ppm de calcium voit une modification de sa courbe à haute température avec l'apparition d'un creux à 250°C que nous n'avons pas réussi à justifier de manière théorique ou expérimentale.

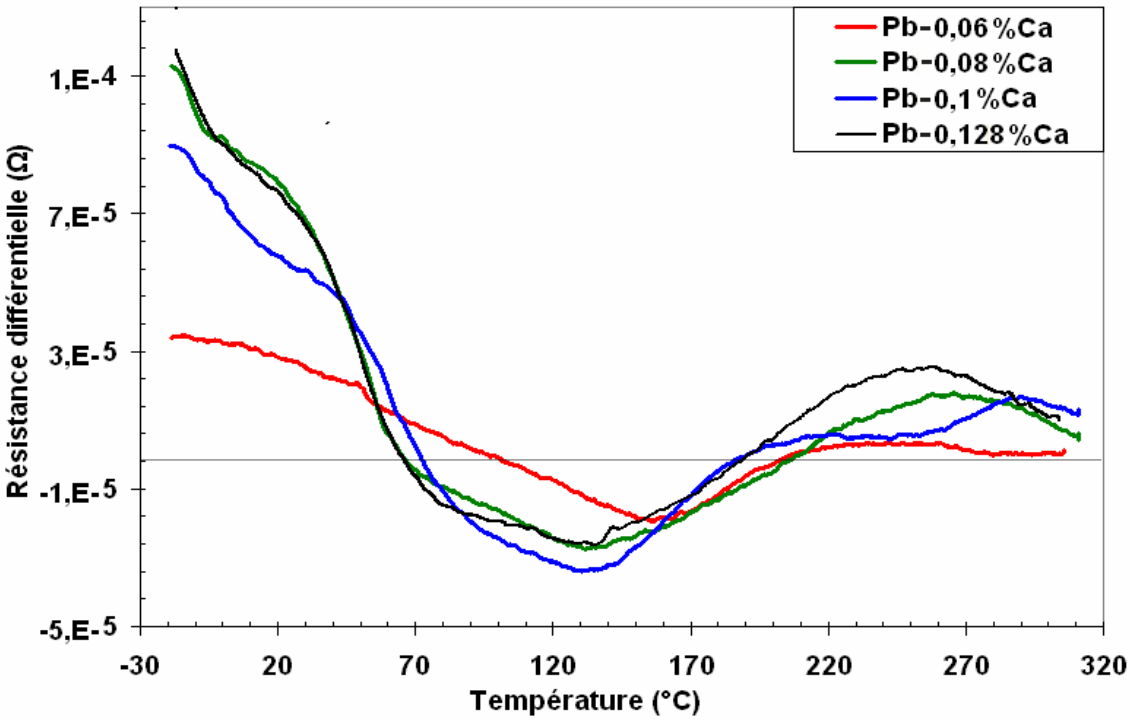


Figure 160 : courbes de résistance différentielle pour des alliages de plomb-calcium (600, 800, 1000, 1280 ppm Ca).

VI.2.2. Teneur en calcium et diagrammes TTT

La maîtrise du comportement des alliages de plomb-calcium passe par la construction du diagramme TTT qui permet de synthétiser les évolutions en conditions de vieillissement isothermes. Un tel diagramme a déjà été présenté dans le chapitre 0 pour une teneur en calcium de 1000 ppm. L'effet de la teneur en calcium sur les transformations va être présenté en traçant des diagrammes TTT pour trois autres compositions en calcium (600, 800 et 1280 ppm). Les frontières de ces diagrammes ont été déterminées principalement à partir de mesures de résistivité électrique réalisées en conditions de vieillissement isothermes tous les 20°C entre -20°C et 180°C. Les observations par métallographie optique et MET, ainsi que les mesures de dureté ont permis de préciser ces diagrammes TTT.
Quelques-unes des courbes de résistivité obtenues sont présentées sur la figure 161 et montrent les différences de cinétique des transformations en fonction de la teneur en calcium. Rappelons que la résistivité varie avec la quantité de calcium en solution solide ce qui explique les différences d'amplitudes de saut entre les nuances.

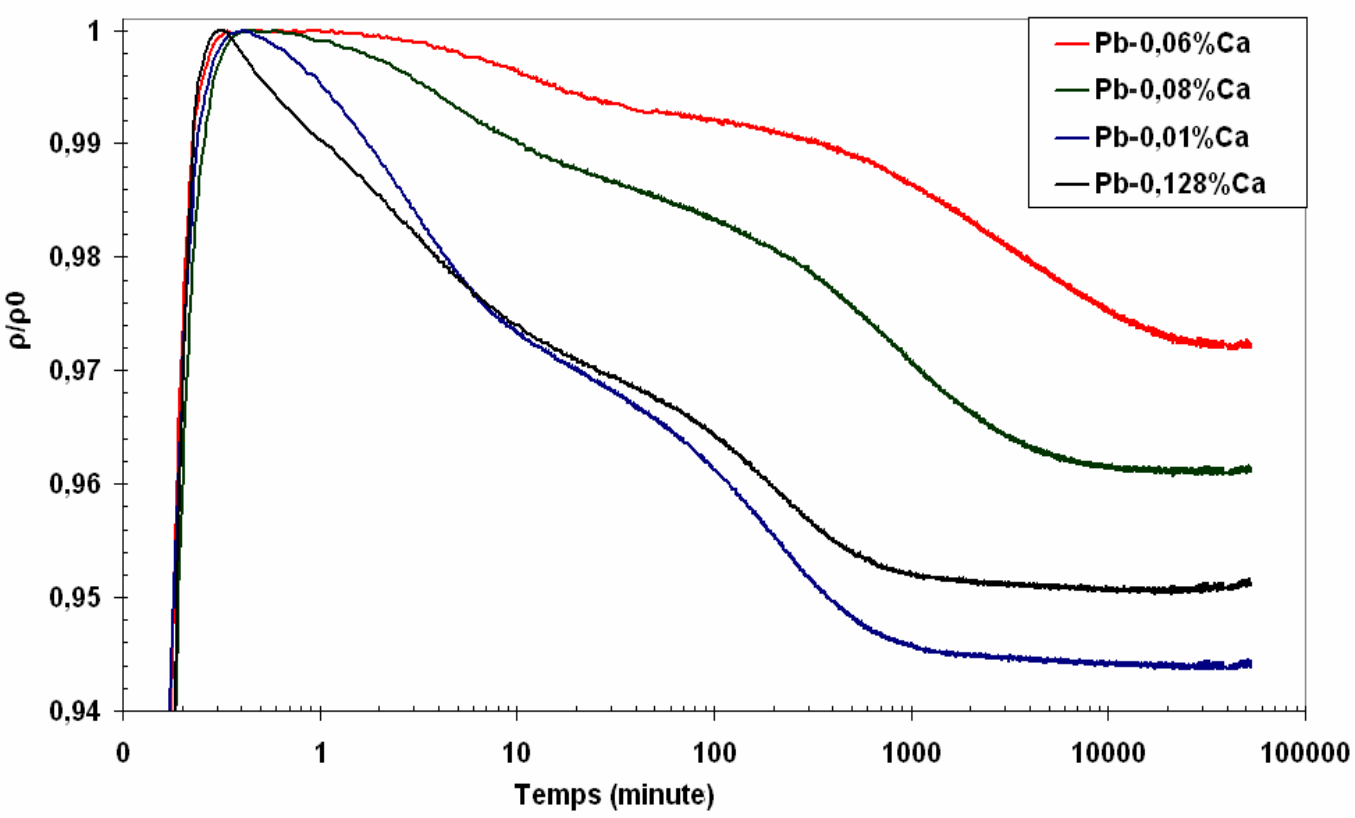


Figure 161 : évolution de la résistance électrique relative à 100°C pour différentes teneurs en calcium.

Les vitesses des transformations observées pour les alliages Pb-0,06%pdsCa sont bien plus faibles que pour les alliages à une teneur de 1000 ppm de calcium, ce qui se traduit sur le diagramme TTT par des courbes déplacées vers la droite (figure 162). Pour la nuance Pb-0,1%pdsCa, la courbe C_1 correspond au premier saut de dureté, alors que pour cette nuance le début du durcissement ne se produit qu'après C_1. Cette première phase de durcissement se termine au niveau de la courbe C_2 avec une dureté moyenne de 10,6 $HV_{/0,1/5}$. Les alliages de composition Pb-0,06%pdsCa présentent une évolution de la dureté similaire à ceux de composition plus élevée en calcium (1000 ppm) mais avec des cinétiques plus lentes et un niveau de dureté légèrement plus faible (0,3 HV) lors du vieillissement. A température ambiante, il est difficile de voir la fin du vieillissement et le début du survieillissement qui intervient après plusieurs années. Par contre, le vieillissement aux températures supérieures à 120°C ne permet plus d'identifier la première transformation discontinue. Il semble alors que vers les hautes températures, le vieillissement de l'alliage se fasse directement par la formation de précipités de type Pb_3Ca sans les deux premières transformations discontinues, comme cela a été montré sur les alliages Pb-0,1%pdsCa (V.4.6). On s'attend alors à des niveaux de dureté plus faibles, mais ce paramètre n'a pas été étudié à ces températures.

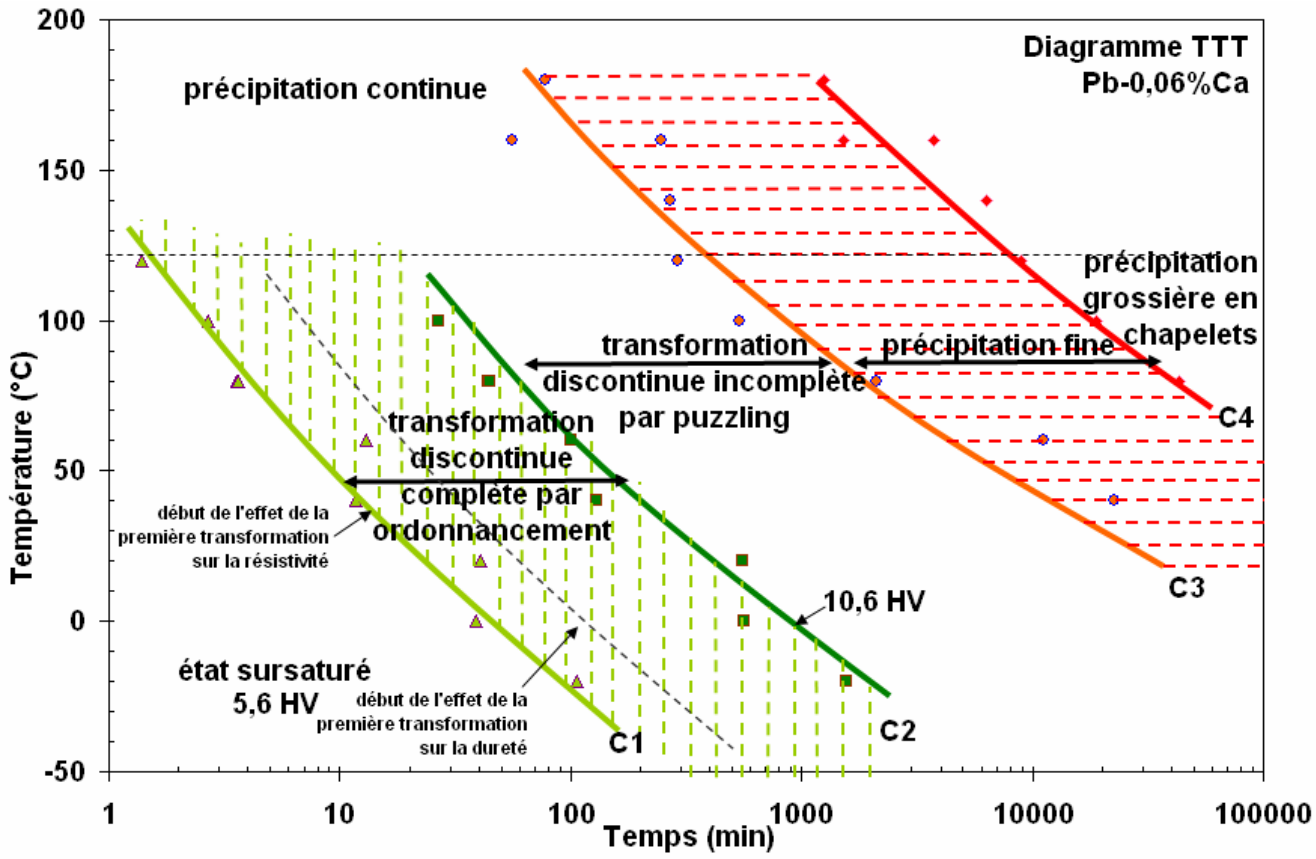


Figure 162 : diagramme TTT d'un alliage Pb-0,06%pdsCa.

Les alliages de composition Pb-0,08%pdsCa ont une importance toute particulière puisqu'ils correspondent à la nuance utilisée dans les applications industrielles. Malheureusement, les erreurs sur la teneur en calcium initiale des charges d'approvisionnement ont fait que les caractérisations ont été faites en majorité sur des éprouvettes d'alliages Pb-0,1%pdsCa au lieu de Pb-0,08%pdsCa. Cet alliage présente un comportement intermédiaire en terme de cinétique entre les alliages de teneur 600 et 1000 ppm (figure 163). Pour les alliages de teneur 600, 1000 et 1280 ppm de calcium, les points de début et de fin de transformation déterminés à partir de la déconvolution des mesures de microdureté ou de résistivité sont tout à fait reproductibles car ils sont facilement identifiables. Ceci est également vérifié par la bonne continuité des points qui délimitent les domaines des diagrammes TTT (figures 153, 161 et 165).
Par contre, l'identification des cinétiques concernant les alliages Pb-0,08%pdsCa est beaucoup plus difficile. Ceci est causé par un chevauchement plus important des transformations qui rend délicat la déconvolution des courbes mesurées. La courbe C_1 a une frontière bien délimitée car c'est la première transformation, alors que les positions des courbes C_2, C_3 et C_4 sont beaucoup plus aléatoires et ont demandé la multiplication des essais pour les déterminer précisément.

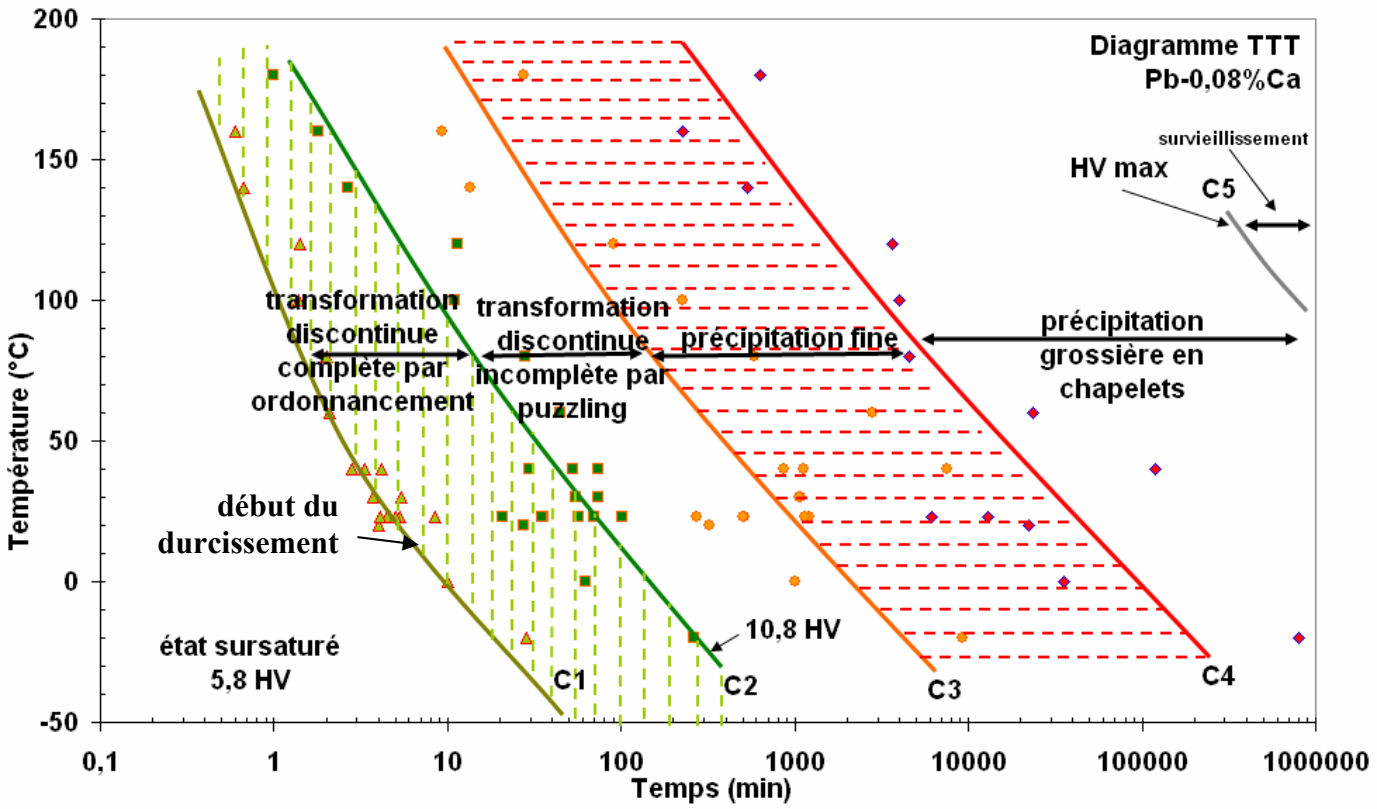


Figure 163 : diagramme TTT d'un alliage Pb-0,08%pdsCa.

L'alliage Pb-0,128%pdsCa présente une évolution de la dureté fortement différente de celle des compositions plus faibles en calcium. La figure 164 montre que lorsque débutent les mesures à 20°C, l'alliage a déjà subi une première transformation durcissante. Ce phénomène a déjà été observé à 80°C pour les compositions à 1000 ppm de calcium pour lesquelles la transformation discontinue est terminée dans les premières minutes qui suivent la trempe (figure 156). Par contre, l'alliage à 1280 ppm de calcium présente après cette première transformation une dureté relativement homogène (durant les 40 premières minutes à 20°C). Le seconde transformation durcissante intervient quant à elle après un long temps d'incubation et fait augmenter de manière très nette l'étendue des valeurs de dureté. Les différences notables de comportement de cet alliage sont probablement dues à sa composition hyperpéritectique. Des observations au MET seraient nécessaires pour en expliquer les mécanismes de transformation qui pourraient être différentes de ceux observés pour les alliages de composition péritectique ou hypopéritectiques.

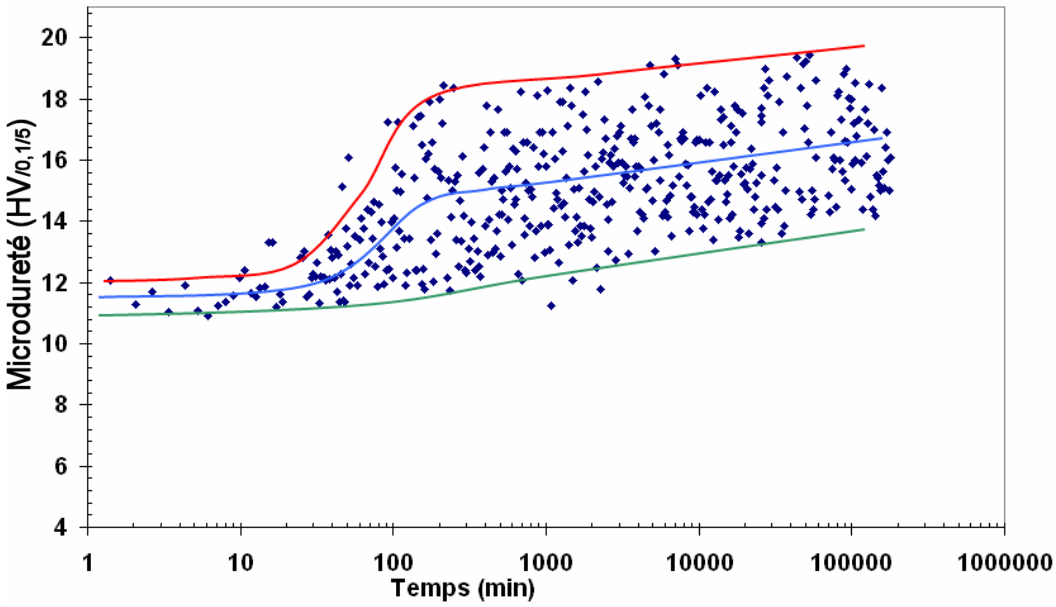


Figure 164 : évolution de la microdureté à 20°C pour un alliage Pb-0,128%pdsCa.

Ces différences de comportement sont visibles aussi sur les courbes de résistivité électrique obtenues en régime isotherme, comme celles qui sont présentées en figure 161. Le début des courbes présente des points d'inflexion supplémentaires et l'amplitude du saut de dureté est également inférieure à celle obtenue pour les alliages de teneur en calcium inférieure. Les données issues des mesures de résistivité électrique et des mesures de dureté ont été utilisées pour construire le diagramme TTT de la figure 165 sans que l'on puisse identifier les mécanismes à l'origine des transformations.

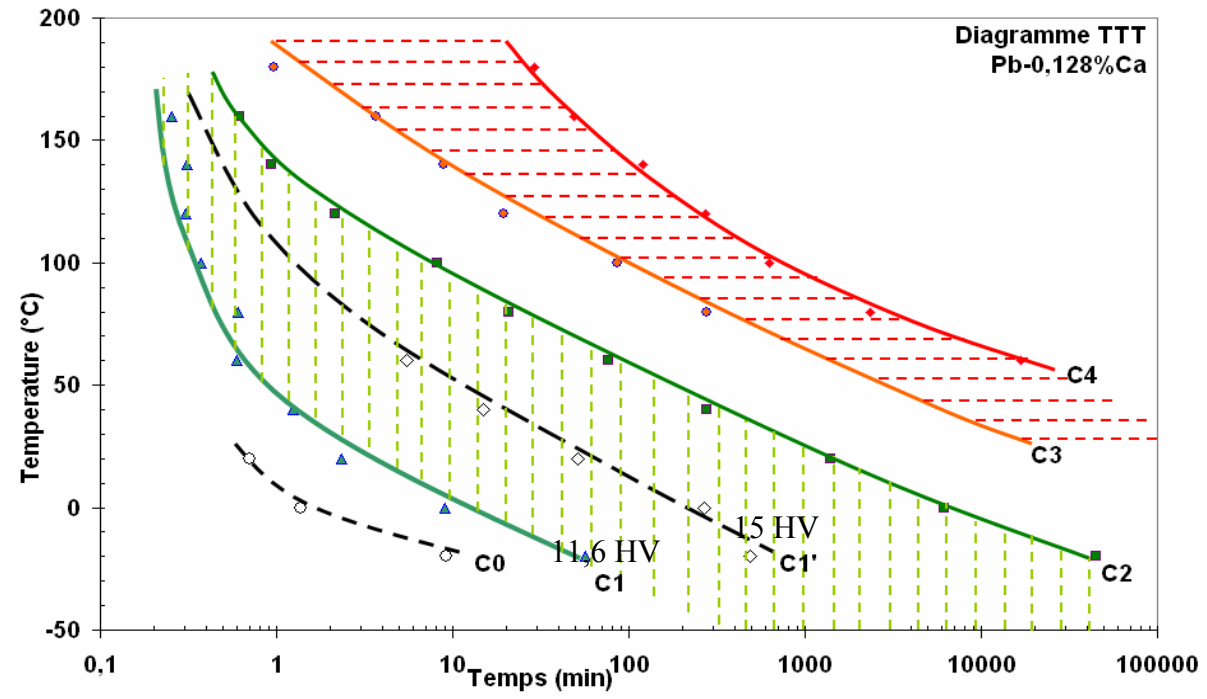


Figure 165 : diagramme TTT d'un alliage Pb-0,128%pdsCa.

En conclusion, on constate que sur les alliages de composition péritectique ou hypopéritectique, la teneur en calcium influence fortement les cinétiques des transformations. Ces informations sont synthétisées sur le diagramme TTT de la figure 166 qui permet de visualiser le déplacement des différentes frontières du diagramme en fonction des compositions.

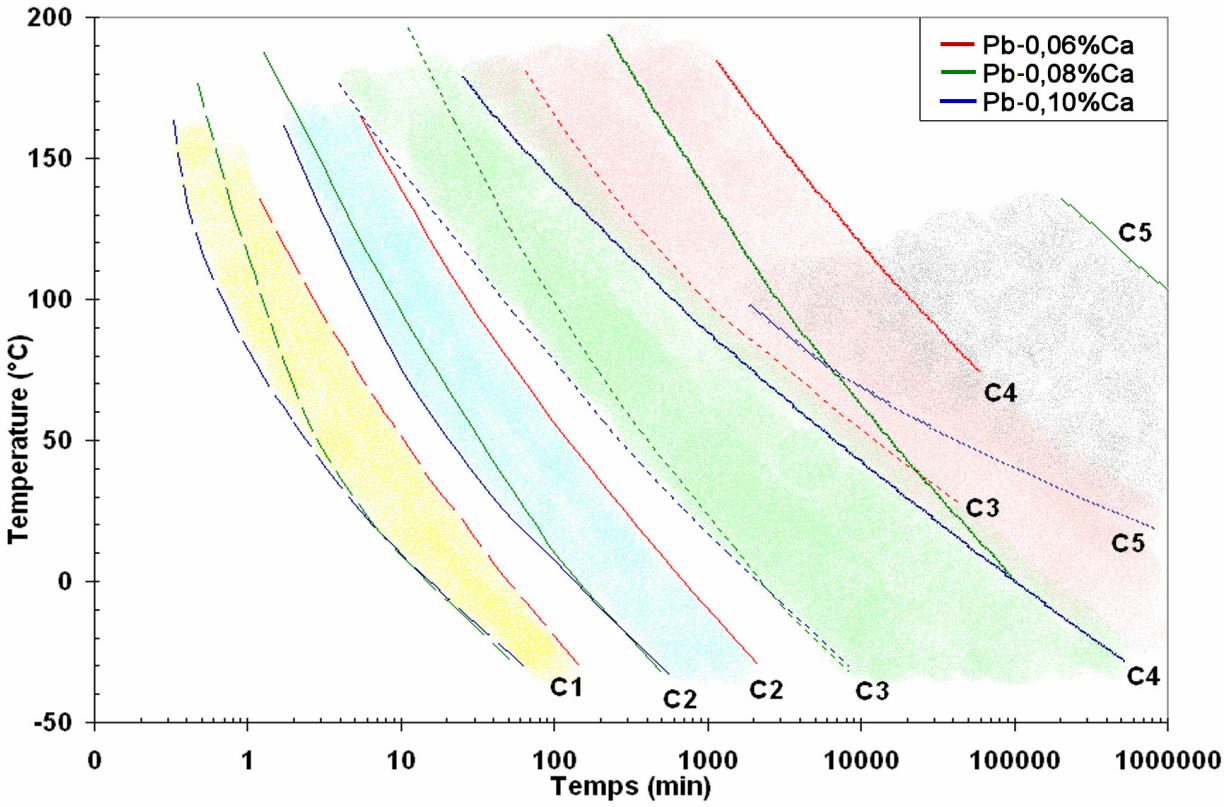


Figure 166 : diagramme TTT pour les teneurs 600, 800 et 1000 ppm de calcium.

VI.3. EFFET DE LA VITESSE DE TREMPE

Le plan d'expérience réalisé dans cette étude n'a pas pu mettre en évidence l'effet des conditions de trempe sur le vieillissement des alliages de plomb-calcium. Pourtant, il semble évident que ces paramètres peuvent influer sur la mise en sursaturation du calcium et donc sur la force motrice des transformations. Les niveaux des facteurs choisis dans le plan d'expérience n'ont donc pas suffisamment d'amplitude pour produire un effet significatif devant la variance des mesures réalisées sur les échantillons. Il a été décidé de réaliser une campagne de caractérisation de l'influence de la vitesse de trempe sur le vieillissement et le survieillissement des alliages en utilisant des échantillons trempés dans des gammes de vitesses plus larges que celles utilisées dans le plan d'expérience. Les plaques ne permettant pas d'atteindre des vitesses de trempe importantes du fait de leur massivité, les essais ont été effectués sur les échantillons ayant la forme de frites (100 x 3 x 2 mm^3) utilisés en mesure de résistance électrique.

Des éprouvettes de composition Pb-0,08%pdsCa ont été coulées, puis réhomogénéisées (à 310°C pendant 1,5h) et trempées dans différents fluides pour atteindre des vitesses de refroidissement de 300°C/s (eau), 150°C/s (huile), 30°C/s (air brassé), 14°C/s (air brassé), 7°C/s (air), 1°C/s (en four) (figure 167). On balaye ainsi une plus large gamme de vitesses de trempe que dans le plan d'expérience dans lequel la vitesse de trempe à cœur de plaque varie de 20°C/s à 50°C/s. Notons que les géométries coulées par le CEA, sur leur nouvelle installation, subissent à cœur des vitesses de refroidissement de l'ordre de 20°C/s. Les températures de refroidissement des éléments de moule sont elles comprises entre 7°C/s et 50°C/s. Après la trempe, nos échantillons sont immédiatement plongés dans l'azote liquide pour en bloquer l'évolution jusqu'à leur caractérisation en conditions de vieillissement isotherme.

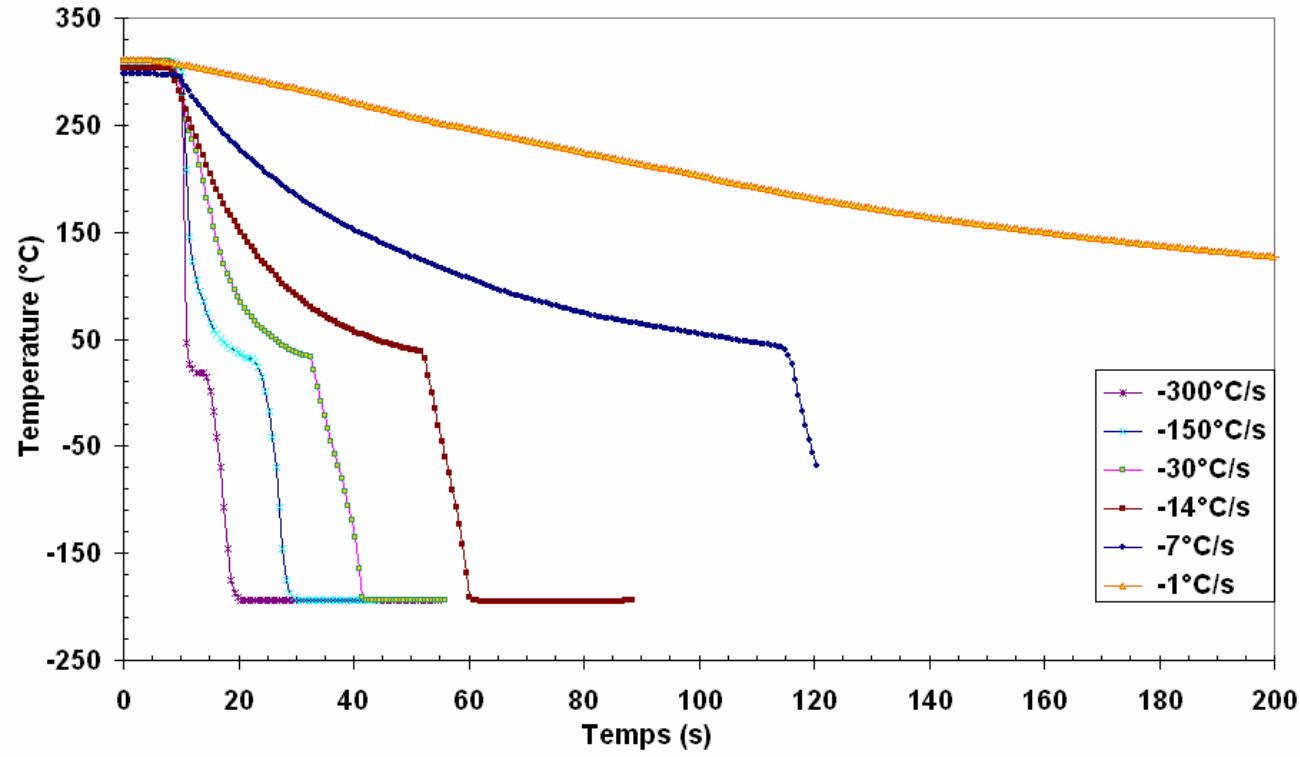


Figure 167 : évolution de la température mesurée à cœur des échantillons " frites " obtenus avec différentes vitesses de trempe.

VI.3.1. Vitesse de trempe et résistivité en régime isotherme

Les éprouvettes ainsi élaborées ont fait l'objet d'un suivi de résistivité en régime isotherme à la température de 80°C afin de pouvoir atteindre le survieillissement en quelques semaines. Ces mesures (figure 168) montrent des comportements identiques lorsque la vitesse de trempe est supérieure à 7°C/s, avec des amplitudes de variation de la résistivité de 4,4 %, indiquant que la sursaturation après trempe est identique. La différence de comportement de l'éprouvette trempée à 1°C/s s'explique par le fait que la trempe est suffisamment lente pour que les premières transformations se déroulent ou s'amorcent au cours de celle-ci. La valeur de la résistivité initiale ne correspond donc pas à l'état frais de trempe (lorsque le calcium est entièrement en solution solide), mais à celle d'un échantillon déjà en vieillissement. La courbe se situe au dessus des autres mais montre ensuite une évolution similaire. Toutefois, la seconde transformation montre un temps d'incubation et une durée 50 % plus important que pour des vitesses de trempe supérieures.
Notons que tous les échantillons sont issus d'une même coulée, garantissant ainsi une composition chimique et une microstructure initiale identique.

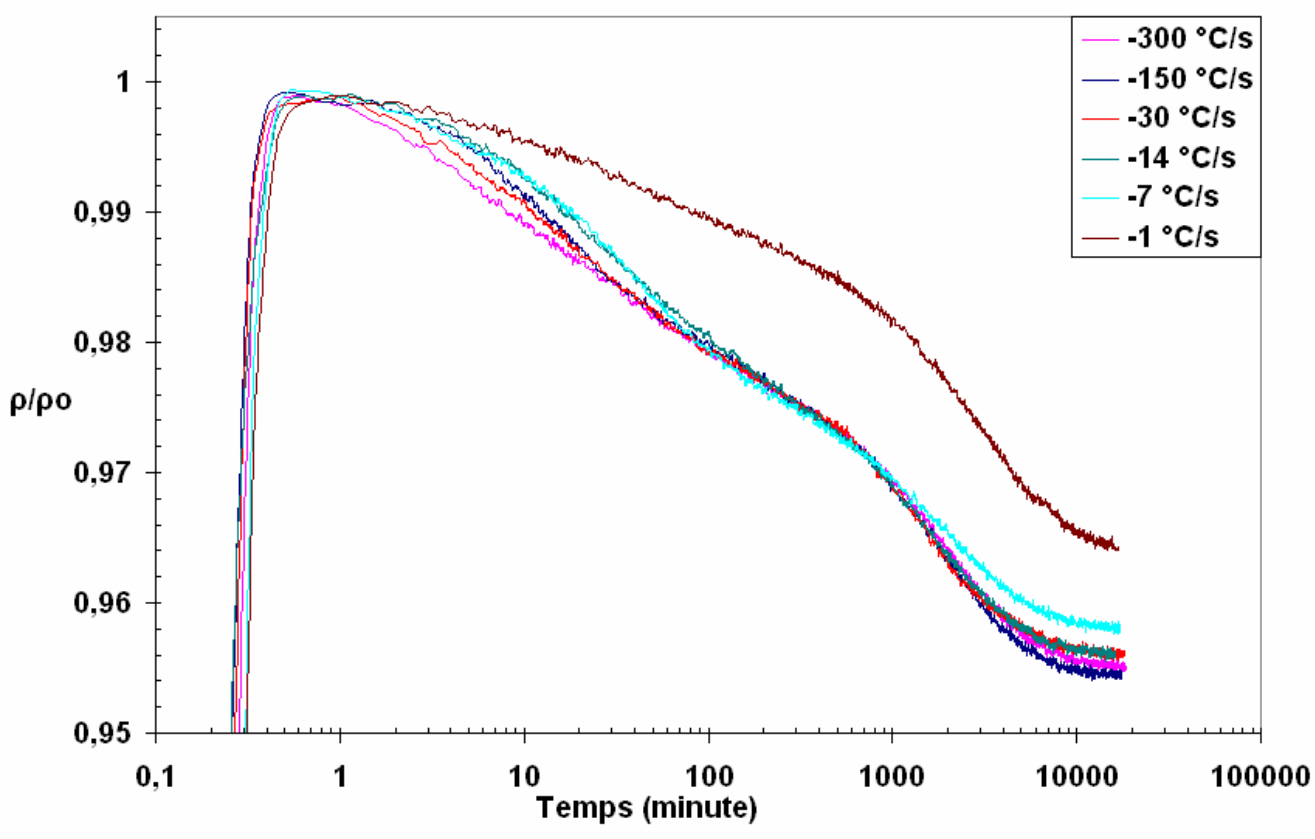


Figure 168 : évolution de la résistance électrique à 80°C pour des alliages Pb-0,08%pdsCa réhomogénéisés 1h30 à 310°C et trempés à différentes vitesses.

VI.3.2. Vitesse de trempe et microdureté

La figure 169 représente la dureté après 2700 minutes (soit 45 heures) à 80°C des échantillons trempés avec différentes vitesses de trempe. La dureté obtenue est sensiblement la même (on peut remarquer une légère croissance) lorsque la vitesse de trempe dépasse 7°C/s. Pour les vitesses de 0,5°C/s et 1°C/s, la dureté plus faible respectivement de 2 $HV_{/0,1/5}$ et 5 $HV_{/0,1/5}$, confirment le retard de durcissement identifié par mesure de résistivité.

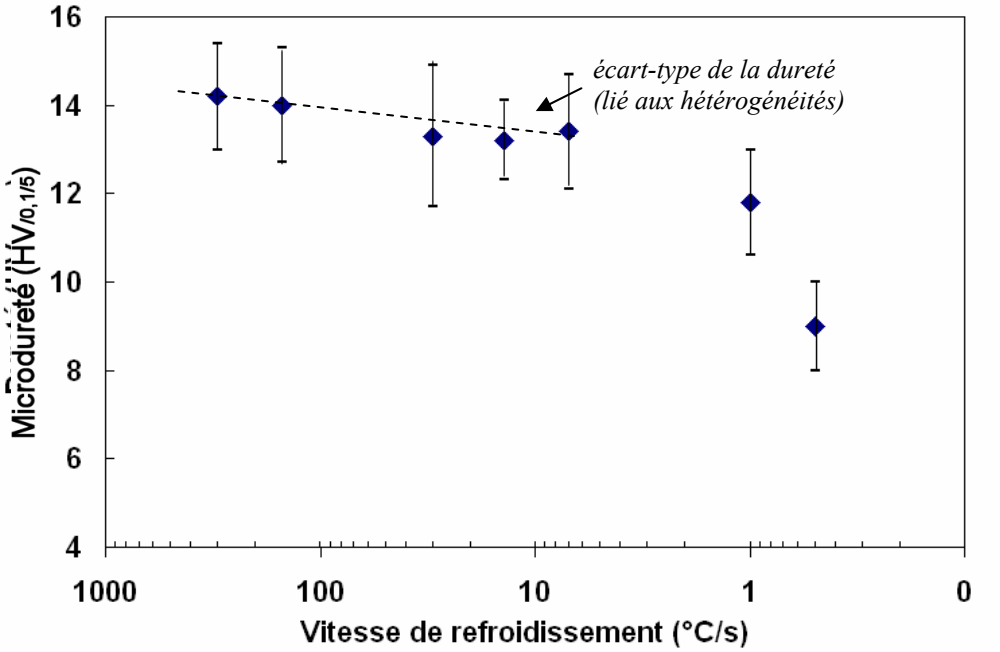


Figure 169 : duretés et écart-types (moyennes de 30 mesures) après 2700 minutes de vieillissement à 80°C pour des alliages Pb-0,08%pdsCa réhomogénéisés 1h30 à 310°C et trempés à différentes vitesses.

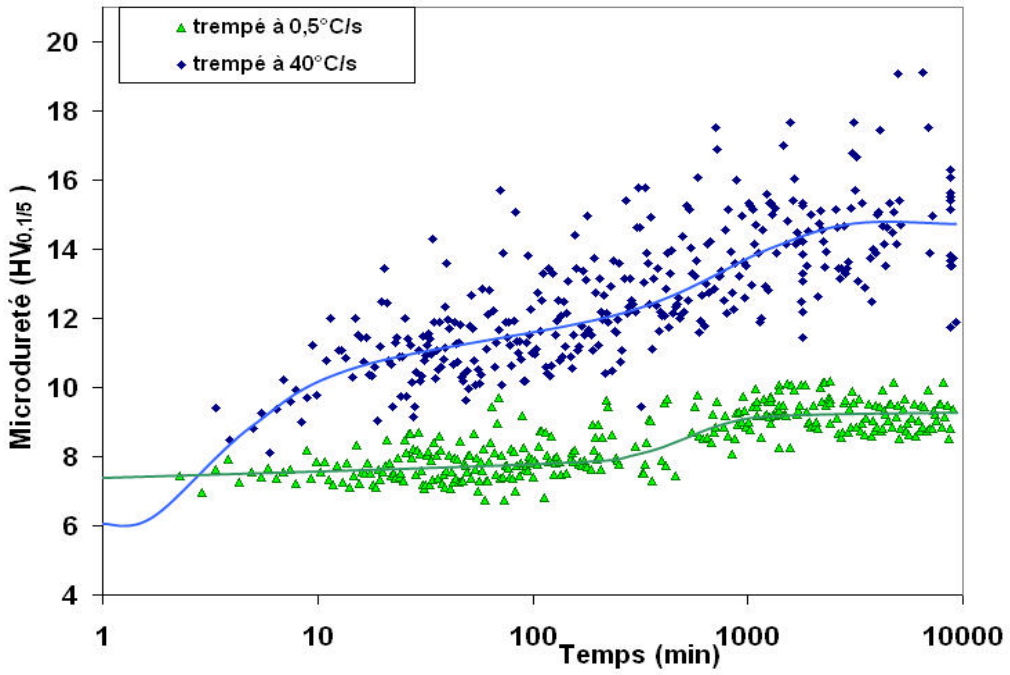


Figure 170 : évolution de la microdureté à 80°C pour un alliage Pb-0,08%pdsCa, trempé depuis l'état liquide à des vitesses de 0,5°C/s et 40°C/s.

Les résultats précédents montrent un changement de niveau de dureté pour des vitesses de trempe de l'ordre de quelques degrés par seconde. Pour préciser cette constatation, des filiations en microdureté (figure 170) ont été faites à 80°C sur des échantillons trempés à des vitesses rapide (40°C/s) et lente (0,5°C/s). On constate alors que pour des très faibles vitesses de trempe (0,5°C/s), la première transformation (déjà réalisée dans la première minute à 80°C sur la figure 170), n'amène la dureté qu'à 7 $HV_{/0,1/5}$, soit 2 $HV_{/0,1/5}$ de moins que pour les vitesses de trempe supérieures. Les transformations suivantes n'ont que très peu d'effet sur l'augmentation de la dureté qui n'augmentera que de 2 $HV_{/0,1/5}$. On remarquera que l'étendue des mesures lors des dernières étapes du vieillissement est de 2 $HV_{/0,1/5}$, soit Quatre fois plus faibles que pour l'échantillon trempé à 40°C/s. Il semble alors que l'échantillon a un comportement mécanique beaucoup plus homogène.

VI.3.3. Vitesse de trempe et microstructure

Les observations métallographiques faites au microscope optique confirment les résultats précédents et montrent que les échantillons trempés avec des vitesses de refroidissement comprises entre 300°C/s et 7°C/s présentent des structures métallographiques identiques avec très peu de zones puzzlées après vieillissement (figure 171). Il est alors possible de distinguer clairement les contours des grains de la structure initiale de fonderie. L'échantillon obtenu avec la vitesse de trempe la plus faible (1°C/s) présente une structure de vieillissement plus fine que les autres. Le " puzzling " a transformé la microstructure et il n'est alors plus possible de distinguer les contours des grains de la structure initiale de fonderie. Le refroidissement lent a donc favorisé le " puzzling ", ce qui est confirmé sur les courbes de résistivité de la figure 168 pour lesquelles les amplitudes des sauts correspondent au " puzzling " et à la précipitation fine sont plus importantes que pour les autres échantillons. On peut expliquer ce phénomène par le fait que la première transformation se fait lors de la trempe à haute température. Lorsque l'alliage poursuit son refroidissement, la sursaturation en calcium augmente (figure 3), alors que la première transformation est déjà amorcée ou terminée. A la fin d'une trempe lente, la seconde transformation (" puzzling ") voit donc un alliage qui a subi une première transformation d'ordonnancement avec une sursaturation plus faible, il lui reste donc plus d'énergie disponible (sursaturation importante), ce qui se confirme par le fait que le dernier saut de résistivité soit plus important.

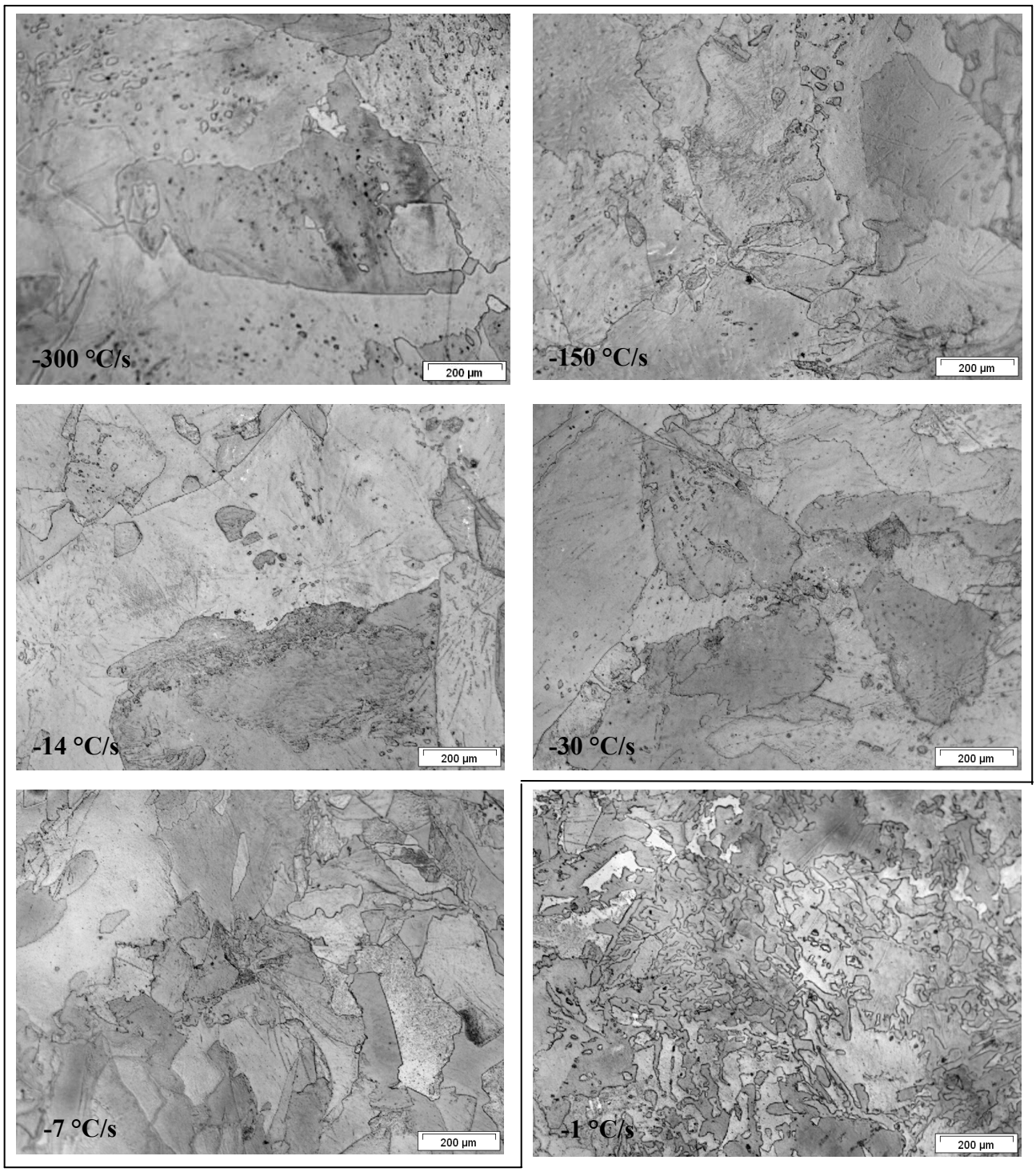


Figure 171 : métallographies optiques après 2700 minutes de vieillissement à 80°C pour des alliages Pb-0,08%pdsCa réhomogénéisés 1h30 à 310°C et trempés à différentes vitesses.

Il apparaît alors que le paramètre critique pour la trempe correspond à la première transformation. Il faut alors que la vitesse de trempe soit suffisante pour que la première transformation soit évitée lors de la trempe (figure 172). Comme nous l'avons montré, si la vitesse est supérieure à la vitesse critique, il n'y a pas d'influence sur l'évolution des alliages. On se rend alors compte que cette vitesse critique va varier en fonction des teneurs en calcium. A partir des diagrammes TTT (figure 166) que nous avons établis précédemment, il devient possible de définir qualitativement la vitesse critique de trempe (vitesse qui permet d'éviter le domaine de la première transformation) pour chacune des compositions en calcium

(figure 173) bien que nous ne disposions pas des diagrammes TRC (Transformations en Refroidissement Continu). Cette vitesse critique est valable quelles que soient les températures de vieillissement.

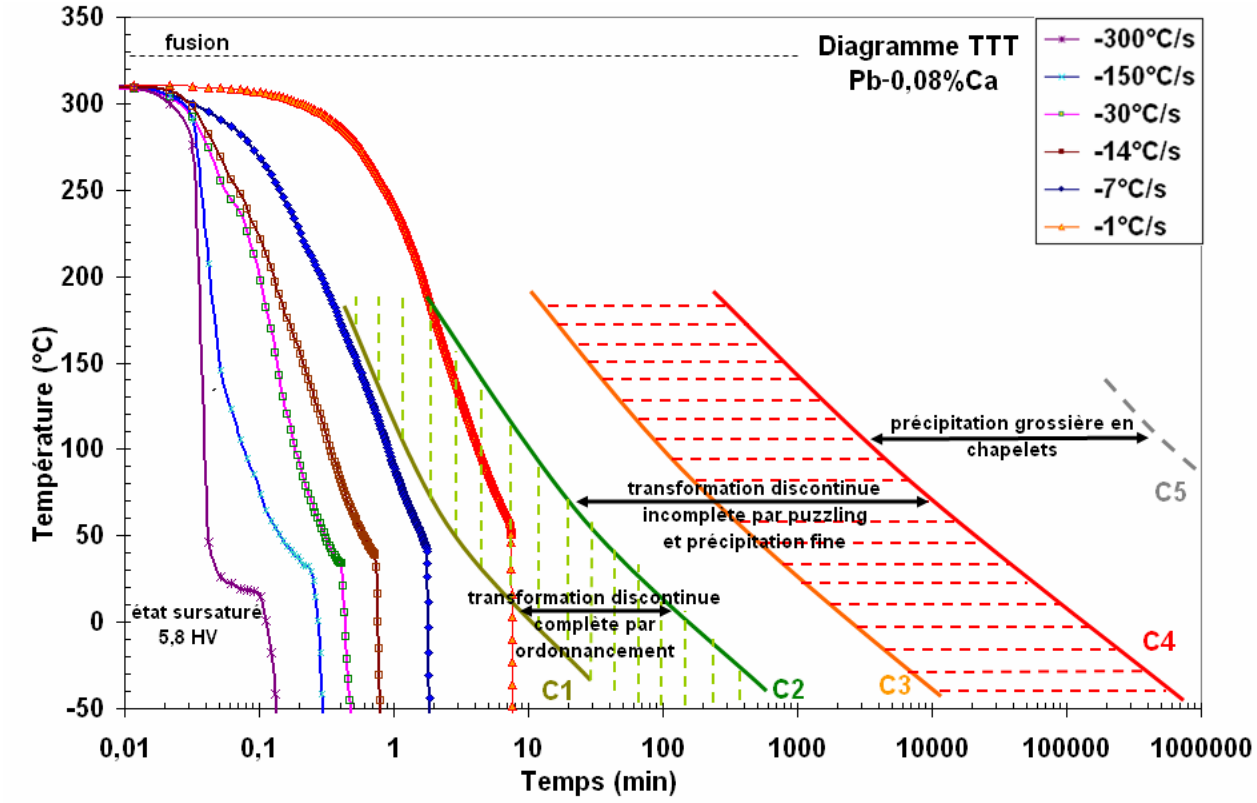


Figure 172 : mise en évidence des chemins lors de la trempe des échantillons sur les diagrammes TTT.

Teneur en calcium (ppm)	600	800	1000	1280
Vitesse critique (°C/s)	2	7	10	14

Tableau 5 : vitesse de trempe critique en fonction de la teneur en calcium.

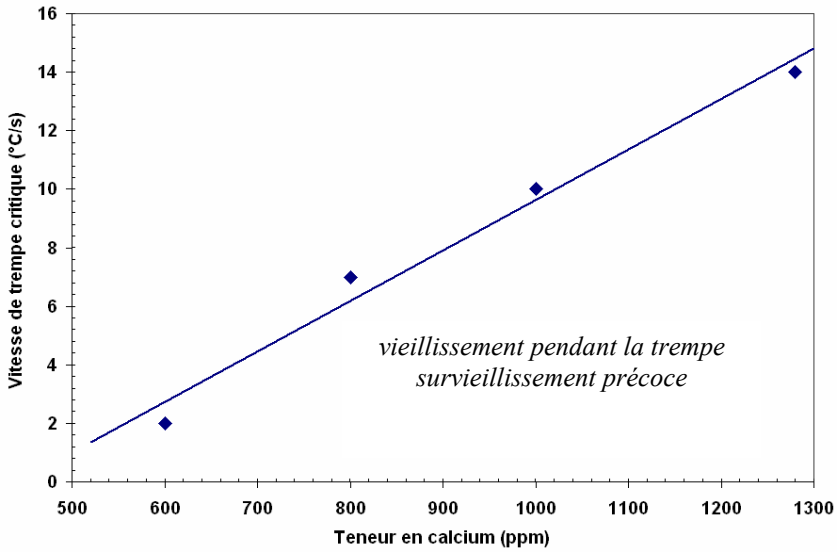


Figure 173 : vitesse de trempe critique en fonction de la teneur en calcium.

Nos résultats sont à rapprocher de ceux de Boulahrouf [BOULAHROUF 1989] qui, bien que n'ayant identifié qu'une seule transformation durcissante dans les alliages de plomb-calcium, a montré que pour des vitesses de refroidissement inférieures à 1°C/s la transformation se manifeste lors de la trempe, ce qui a pour effet de réduire considérablement le durcissement ultérieur (figure 37).

En conclusion, les résultats de notre étude montrent que si la vitesse de trempe est supérieure à une vitesse critique qui permet d'éviter le début de la première transformation, sa variation ne semble pas avoir d'influence notable sur le vieillissement et le survieillissement. Par contre, une vitesse de trempe inférieure à la vitesse critique permet déjà un début de transformation lors du refroidissement et affine de manière importante la structure métallographique de vieillissement (" puzzling ") tout en diminuant la dureté atteinte (durcissement plus faible lié à la première transformation). Dans ce cas l'apparition des lamelles de précipités Pb_3Ca, caractéristiques du survieillissement semble être retardé. Les conditions de trempe utilisées dans le plan d'expérience ont fait varier la vitesse de trempe de 20 à 50°C/s (d'après les instrumentations thermiques de plaques). Ces valeurs étant bien supérieures au seuil critique identifié, il est tout à fait normal qu'aucun effet des conditions de trempe n'ait pu être détecté.

VI.4. LA REHOMOGENEISATION

La sursaturation en calcium à température ambiante des pièces en plomb-calcium produites par le CEA est obtenue par trempe après la fonderie à partir de l'alliage à l'état liquide. Cette technique astucieuse permet de s'affranchir d'un traitement de mise en solution solide par réhomogénéisation à haute température pouvant déformer la géométrie des pièces. Ce procédé présente pourtant quelques inconvénients. En effet, il faut effectuer un compromis entre une bonne sursaturation, obtenue grâce à une vitesse de trempe suffisante (figure 173) et une bonne santé matière de la pièce, obtenue par une solidification dirigée du bas vers le haut de la pièce (vers les masselottes). La présence de quelques hétérogénéités, notamment chimique (ségrégations), de la pièce pourrait remettre en cause la gamme d'élaboration. La voie envisagée serait alors de procéder à une fonderie classique (sans trempe), nécessitant ensuite de faire un traitement thermique de mise en solution solide suivi d'une trempe. Les déformations de la pièce causées par le traitement thermique (réhomogénéisation et trempe) pourraient être évitées à condition de conserver celle-ci frettée sur son noyau en graphite qui sert alors de support mécanique rigide. Pour valider la possibilité de passer à cette nouvelle gamme d'élaboration, il est nécessaire de déterminer l'influence de ce traitement thermique post fonderie sur les caractéristiques du matériau comparativement au matériau obtenu par trempe à partir de l'état liquide. Cette étude a fait intervenir trois techniques qui sont : le MET, la mesure de résistance électrique en régime isotherme et la microdureté en régime isotherme. L'étude des effets de la réhomogénéisation s'est faite à partir d'échantillons de composition Pb-0,08%pdsCa obtenus avec trois gammes de traitements thermiques différentes avant un refroidissement final à l'azote liquide (figure 174) :

1 - trempe à l'huile à partir de l'état liquide,
2 - coulée, puis après refroidissement à l'air libre, réhomogénéisation à 310°C pendant 90 minutes et enfin une trempe à l'huile,
3 - coulée, puis après refroidissement à l'air libre, réhomogénéisation à 310°C pendant 200 heures et enfin une trempe à l'huile.

Le bain de trempe a été choisi de manière à avoir des vitesses de refroidissement identiques à celles obtenues sur les plaques (de l'ordre de 30°C/s).

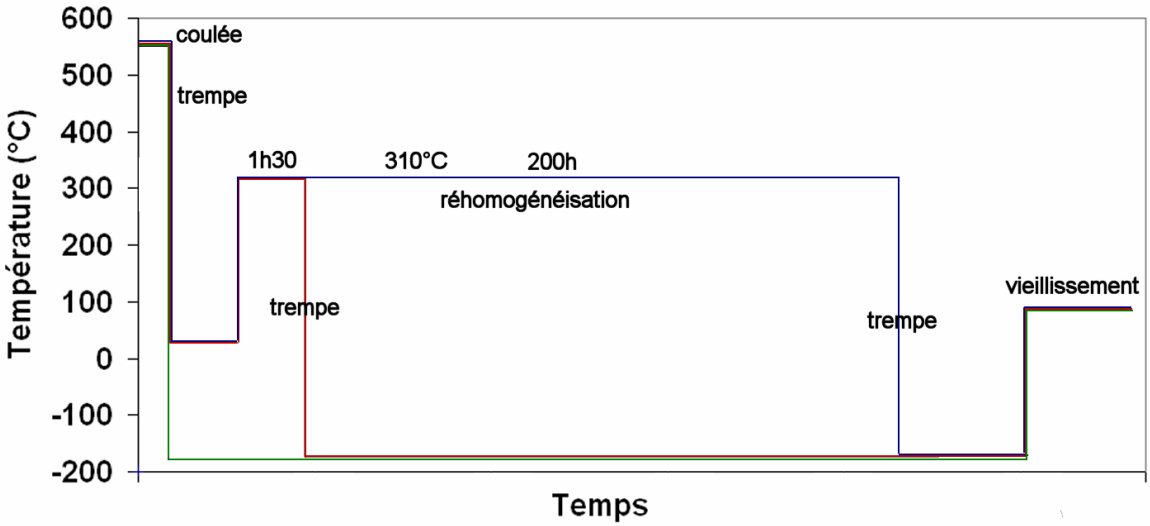


Figure 174 : trois types de traitements thermiques appliqués aux échantillons.

VI.4.1. Réhomogénéisation et résistivité en régime isotherme

Les courbes de résistivité électrique pour les échantillons trempés à partir de l'état liquide et réhomogénéisés pendant 1,5 h à 310°C puis trempés présentent des évolutions similaires (figure 175). Le faible décalage que l'on peut observer entre les deux courbes peut être attribué à de très légères différences entre les éprouvettes (composition chimique, conditions de traitement). Comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, on remarque bien qu'il est difficile d'identifier clairement les différents sauts pour cette teneur de 800 ppm de calcium. Les cinétiques plus lentes et les amplitudes plus faibles des sauts de l'échantillon réhomogénéisé 200 heures peuvent s'expliquer par une perte significative du calcium par oxydation lors du traitement de longue durée lors de la réhomogénéisation qui se fait à 310°C sans atmosphère protectrice.

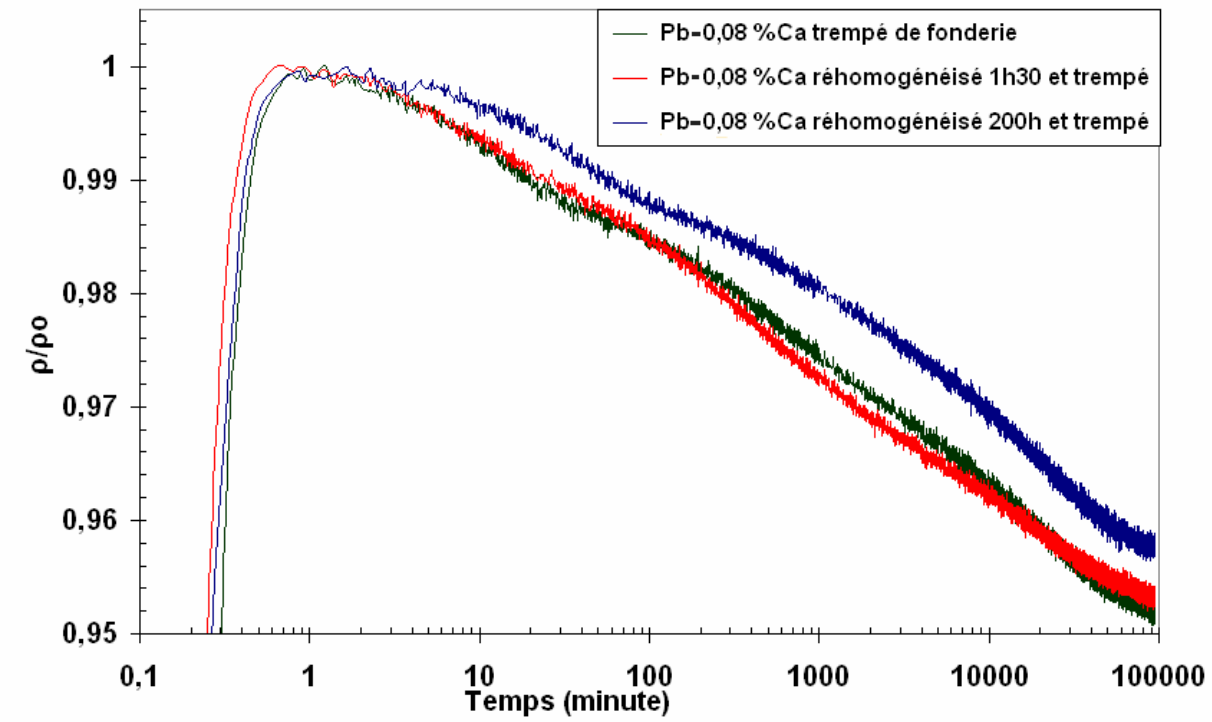


Figure 175 : courbes de résistivité relative à 80°C pour des échantillons Pb-0,08%pdsCa obtenus dans trois conditions d'élaboration différentes.

VI.4.2. Réhomogénéisation et microdureté

Les résultats issus des mesures de résistivité électrique sont confirmés par l'évolution de la dureté. La comparaison entre les duretés mesurées sur des échantillons trempés à partir de l'état liquide et des échantillons réhomogénéisés 1,5 heures montre que leurs comportements sont quasiment similaires en termes de cinétique, de valeur moyenne et d'écart-type (figures 176, 177 et 178). Ceci est valable aussi bien sur la nuance Pb-0,08%pdsCa que Pb-0,1%pdsCa.
On constate par ailleurs (figures 177 et 178) que les évolutions de la microdureté d'échantillons réhomogénéisés 200 heures présentent des cinétiques plus faibles et des transformations plus marquées, caractéristiques des alliages de composition inférieure à 800 ppm, ce qui semble confirmer l'hypothèse d'une perte de calcium par oxydation lors du traitement.

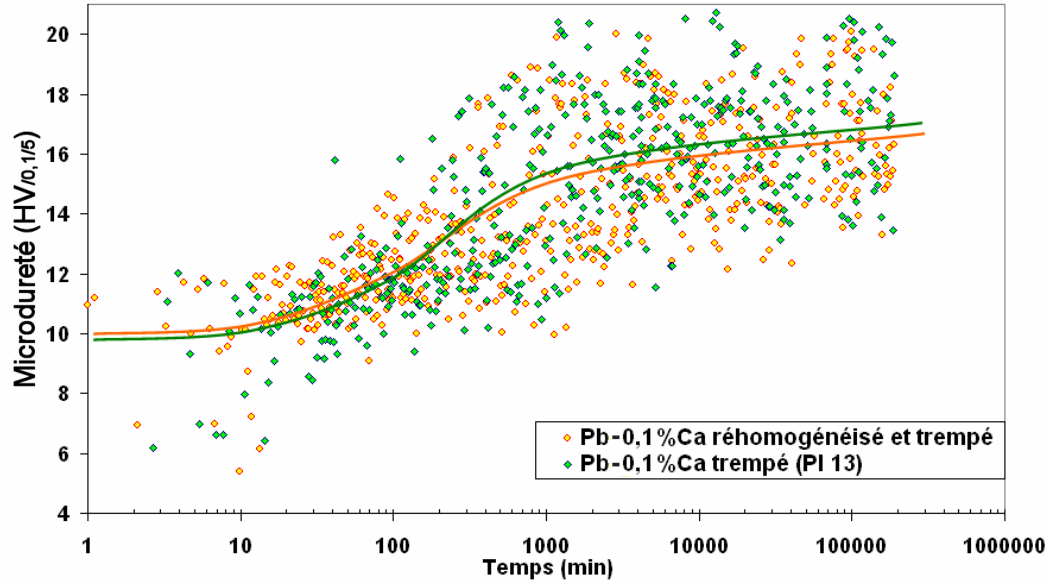


Figure 176 : évolution de la dureté à 20°C pour un alliage Pb-0,1%pdsCa.

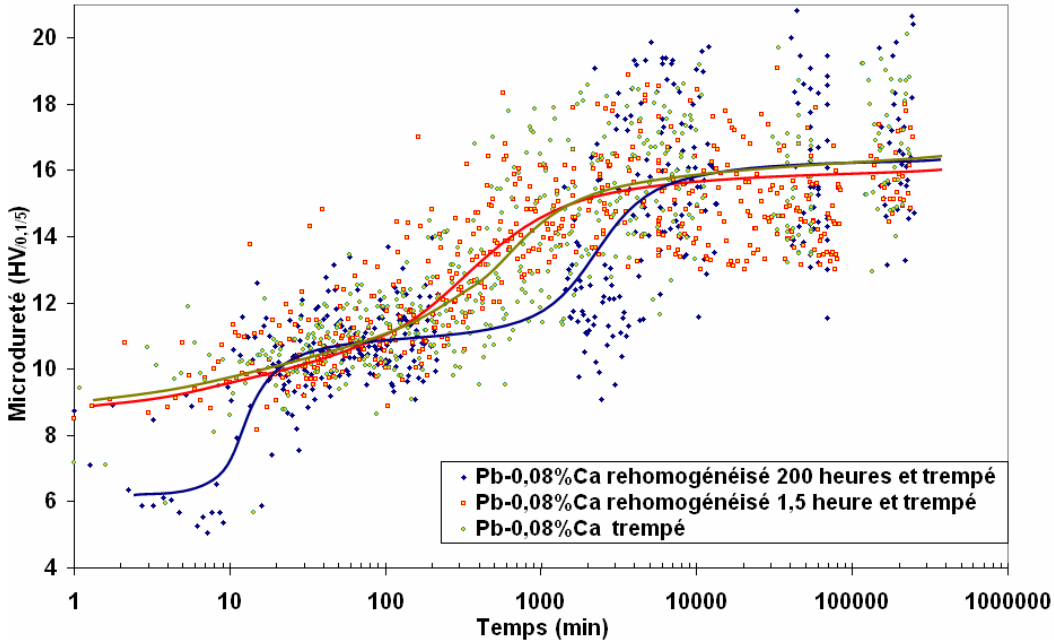


Figure 177 : évolution de la dureté à 20°C pour un alliage Pb-0,08%pdsCa.

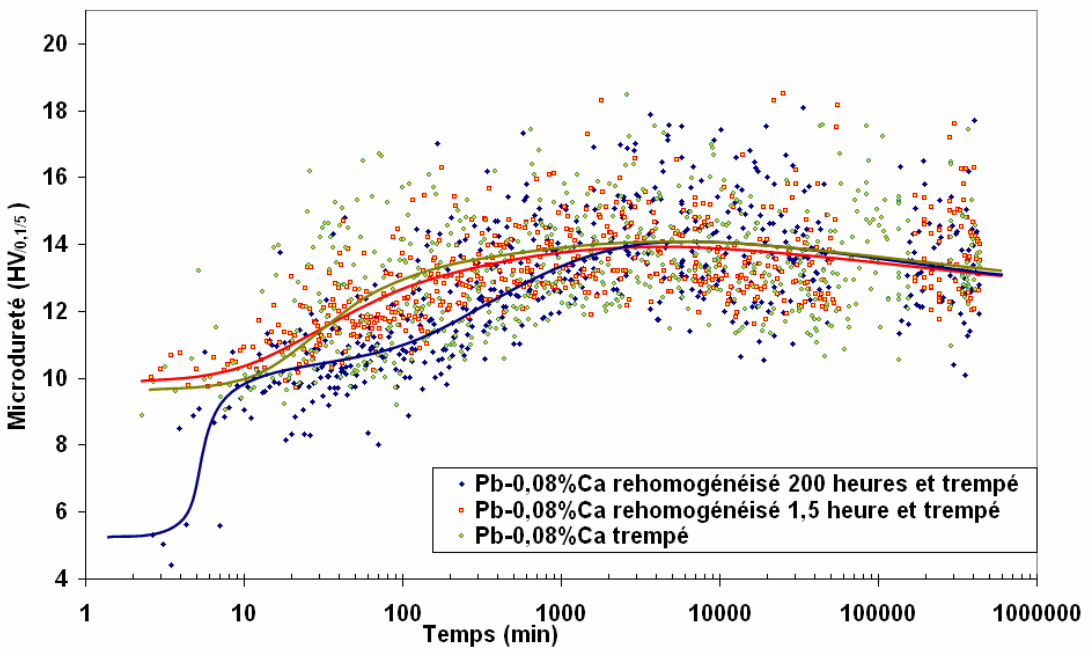


Figure 178 : évolution de la dureté à 80°C pour un alliage Pb-0,08%pdsCa.

Nous avons montré précédemment (VI.3.3) que si la vitesse de refroidissement depuis l'état liquide est inférieure à la vitesse de trempe critique, la microstructure et l'évolution de la dureté s'en trouve fortement perturbées. Par contre, la figure 179 permet de montrer que le traitement de remise en solution solide, suivi d'une trempe, annule les effets d'un premier refroidissement à une vitesse inférieure à la vitesse critique de trempe. Il s'avère alors que les conditions de solidification n'ont aucune importance sur le vieillissement si l'on fait subir à la pièce un traitement de remise en solution solide.

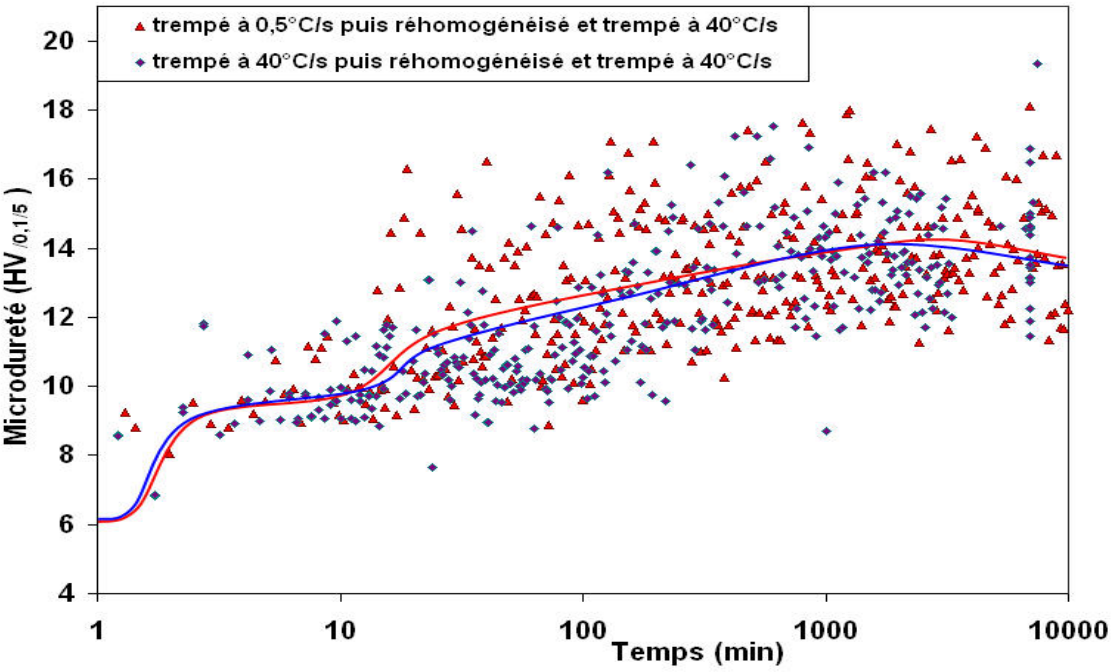


Figure 179 : évolution de la dureté à 80°C pour des alliages Pb-0,08%pdsCa trempés à 0,5 ou 40°C/s, puis réhomogénéisés et trempés à 40°C/s.

VI.4.3. Réhomogénéisation et observations au MET

Des observations au MET à divers stades de vieillissement ont pu confirmer que les évolutions des microstructures sont identiques entre un alliage trempé à partir de l'état liquide et un alliage réhomogénéisé à 310°C pendant 1,5 heures. La figure 180 montre des stades de précipitation fine équivalents, en taille et en densité, pour les deux types de traitements.

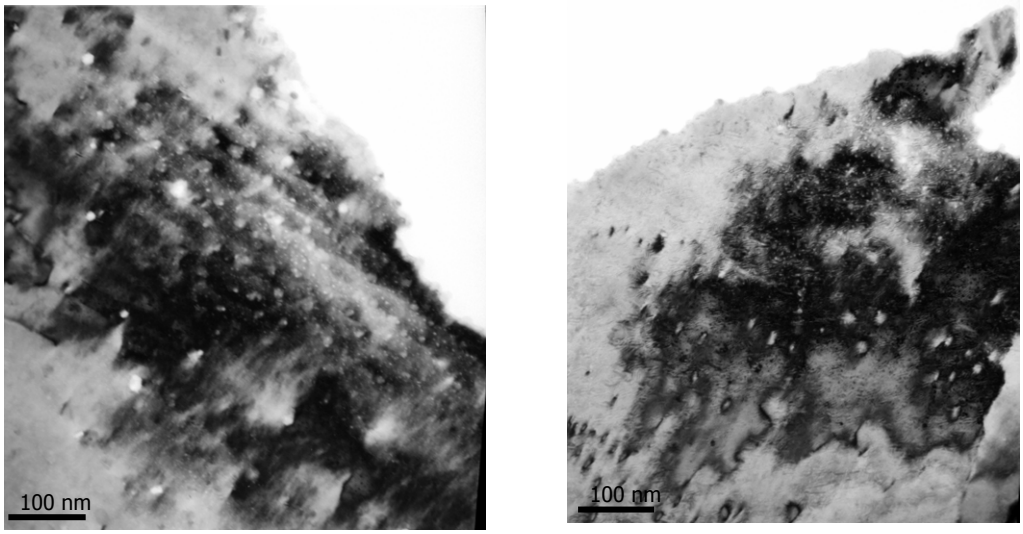


Figure 180 : alliage Pb-0,1%pdsCa trempé à partir de l'état liquide (a) et réhomogénéisé et trempé (b) vieilli 6000 minutes à température ambiante.

VI.4.4. Conclusion sur les effets de la réhomogénéisation

On peut donc conclure de cette étude que la réhomogénéisation des alliages de plomb-calcium ne semble pas changer fondamentalement leur comportement par rapport aux alliages obtenus par trempe à partir de l'état liquide. Les courbes de dureté sont identiques et les étendues des mesures aussi. On aurait pu en effet s'attendre à ce que la réhomogénéisation uniformise sensiblement les caractéristiques mécaniques de l'échantillon en réduisant les éventuelles ségrégations du calcium produites lors de la solidification. Rappelons que ces ségrégations n'ont jamais pu être mises en évidence lors des cartographies par élément chimique faites par microsonde WDS de fait de la limite de détection de l'appareil. Nos observations montrent que le comportement des échantillons est identique après réhomogénéisation et trempe, ceci quelle que soit la vitesse de refroidissement (inférieure ou supérieure à la vitesse de trempe critique) après la coulée. La modification de la microstructure, par l'important " puzzling " qui se produit lors d'un refroidissement très lent, n'a pas d'effet sur le vieillissement après le traitement de remise en solution solide. Les alliages peuvent donc a priori subir des traitements de remise en solution solide à haute température suivis d'une trempe et ainsi entamer un nouveau cycle de vieillissement qui se déroulera de manière similaire au premier cycle.

VI.5. EFFET DE LA RECRISTALLISATION OU DES DEFORMATIONS PLASTIQUES

Une autre voie peut être envisagée pour l'élaboration des pièces en réalisant une mise en forme par déformation plastique à partir de plaques en plomb-calcium. Etant donné la faible température de fusion du plomb, le problème de la recristallisation de l'alliage en cours de déformation ou après déformation est à étudier. Il est en effet important de pouvoir évaluer l'impact de la recristallisation sur les transformations. L'étude bibliographique a montré que l'écrouissage réduit le durcissement à long terme des alliages de plomb-calcium (II.8). Les effets de la déformation plastique sur des alliages frais de trempe ont été étudiés en résistivité isotherme à 80°C à partir d'échantillons déformés à froid (III.1.4) avec des taux de 0%, 25%, 70% et 88%. Les échantillons ont ensuite fait l'objet de suivis par mesure de la résistivité électrique. La figure 181 représente les temps de début et de fin de chaque transformation. On remarque que plus le taux d'écrouissage est important et plus la première transformation est rapide, alors que la transformation par précipitation fine ne semble pas très affectée. Ces résultats montrent que les déformations plastiques influencent les premières transformations discontinues. Ce type d'observations ne permet pas de voir l'impact de la recristallisation sur le survieillissement.
On attend également de la recristallisation un effet sur l'étendue des valeurs de dureté (évolution plus uniforme de l'échantillon) du fait que la structure de fonderie devrait être complètement effacée par ce type de traitement.

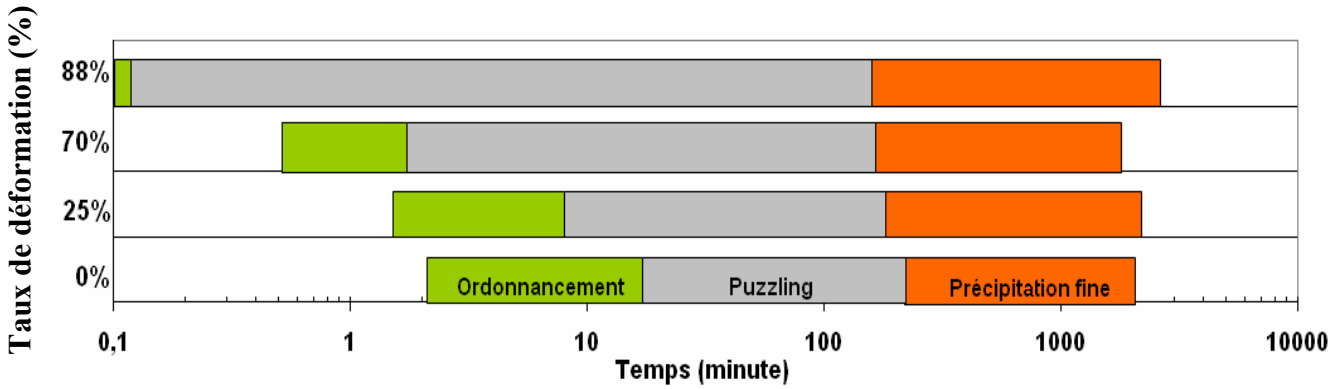
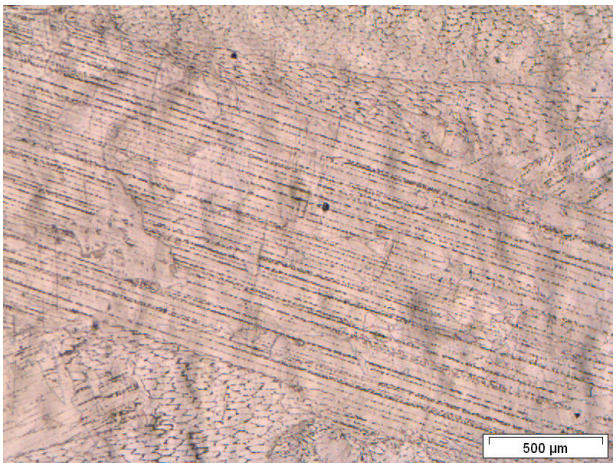


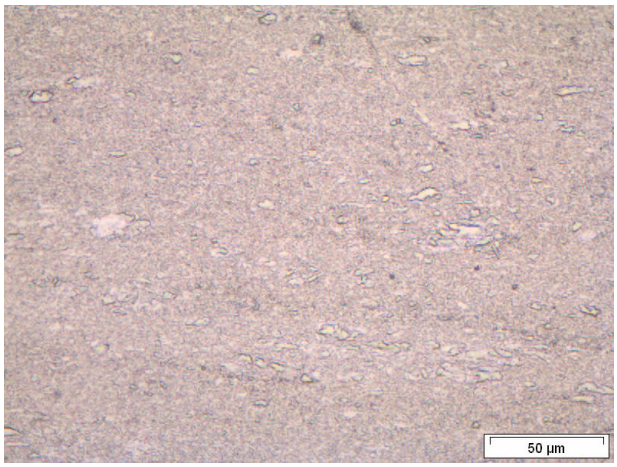
Figure 181 : temps de début et de fin des transformations, mesuré par résistivité à 80°C, en fonction du taux de compression d'échantillons d'alliage Pb-0,1%pdsCa.

VI.5.1. Recristallisation et microdureté

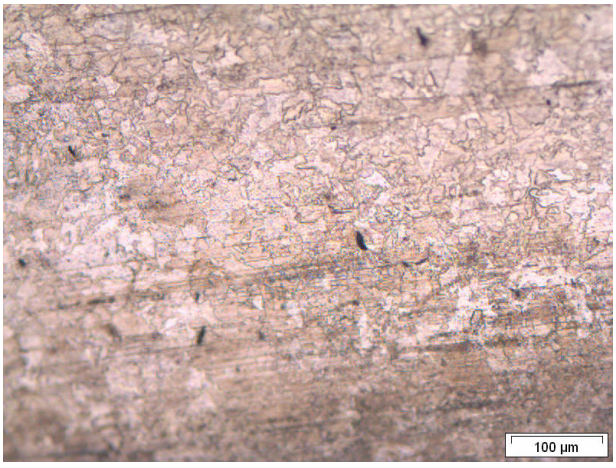
Des mesures de dureté ont été réalisées sur des échantillons contenant 1000 ppm de calcium recristallisés puis réhomogénéisés de manière à les comparer à ceux obtenus par trempe à partir de l'état liquide. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons de la plaque 13 car celle-ci a été obtenue avec les conditions de trempe les plus drastiques limitant a priori toute évolution de l'alliage lors de la trempe.



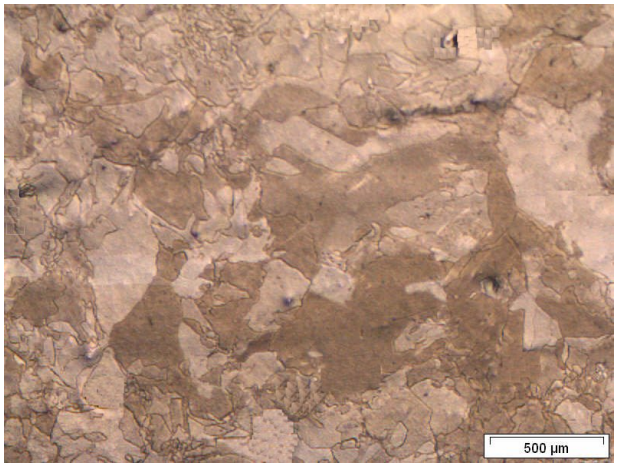
(a) structure cellulaire de fonderie sur un échantillon trempé à partir de l'état liquide



(b) échantillon après écrouissage à 20°C



(c) échantillon recuit 20 minutes à 310°C après écrouissage



(d) échantillon recuit une heure à 310°C après écrouissage

Figure 182 a, b, c, d : métallographies montrant l'effet de la déformation sur la microstructure d'un échantillon de la plaque Pl13.

La figure 182b montre la microstructure de l'échantillon, suite à un écrouissage par un pétrissage intensif, qui présente une structure très fine avec des grains de taille très inférieure au micron. Après quelques minutes à 20°C, apparaissent quelques grains recristallisés. Un traitement à 310°C permet de faire croître les grains de manière importante (figures 182c et d).

La figure 183 montre que l'échantillon recristallisé présente une cinétique de transformation 20 fois plus lente que l'échantillon de référence (trempé à partir de l'état liquide). La transformation discontinue par ordonnancement est déjà achevée après 2 minutes pour un échantillon trempé à partir de l'état liquide, mais elle nécessite une heure pour l'échantillon recristallisé (c'est-à-dire le même temps que pour un échantillon à 600 ppm). Les valeurs moyennes et les écarts-types de dureté ne semblent cependant pas être modifiés par la recristallisation. L'impression de dureté plus faible de l'échantillon recristallisé pourrait s'expliquer par une cinétique d'évolution réduite (les valeurs minimale et maximale sont similaires).

On peut dorénavant affirmer que la structure et les ségrégations de fonderie ne sont pas la cause des grandes hétérogénéités de dureté constatées sur nos alliages trempés à partir de l'état liquide. Elles semblent plutôt dues à l'aspect incomplet de la seconde transformation par " puzzling ". Le retard des transformations sur un échantillon recristallisé est probablement imputable au changement de microstructure. Il serait nécessaire de faire des observations au MET sur des échantillons recristallisés pour vérifier si les transformations sont identiques à celles qui ont lieu dans les alliages trempés à partir de l'état liquide.

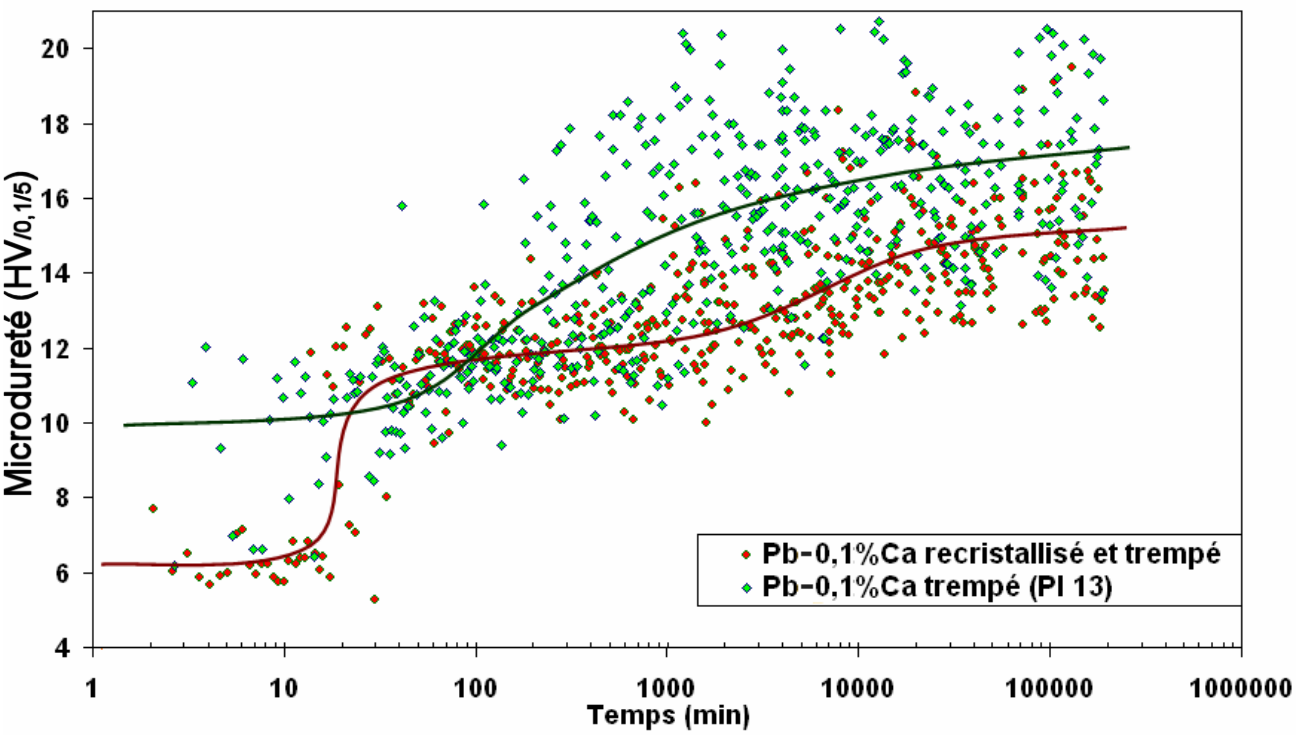


Figure 183 : évolution de la dureté à 20°C pour un échantillon trempé à partir de l'état liquide et un échantillon recristallisé, puis réhomogénéisé et trempé.

VI.6. CONCLUSION SUR LES EFFETS DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX

Notre étude a permis de définir les effets de certains paramètres expérimentaux sur le vieillissement des alliages de plomb-calcium. Les diagrammes TTT ont pu mettre en évidence que la température de vieillissement a un effet accélérateur sur les transformations sans pour autant changer les duretés atteintes. La teneur en calcium a également un effet très important d'augmentation des cinétiques, et au-delà de la composition péritectique les transformations sont modifiées. Les diagrammes TTT obtenus permettent donc de prédire l'état d'un échantillon en fonction de sa composition en calcium, de sa température et de son temps de vieillissement. Pour un alliage donné, il est alors possible, grâce à ces diagrammes, de définir les conditions (temps et température) pour obtenir un état (mécanique ou microstructural) souhaité.
Les conditions de trempe, qui avaient été pressenties comme très influentes sur le survieillissement, n'ont un effet que si la trempe se fait à une vitesse inférieure à la valeur critique qui est fonction de la teneur en calcium. Si les conditions de trempe ne sont pas assez drastiques, ou si l'on veut réinitialiser le durcissement structural, il est possible d'effectuer un traitement de réhomogénéisation à une température légèrement inférieure au point de fusion suivi d'une trempe. Le comportement (cinétique des transformations, dureté, microstructure) est alors identique à celui obtenu lors d'une trempe à partir de l'état liquide.
Des échantillons recristallisés présentent des cinétiques de vieillissement plus faibles que les échantillons bruts de fonderie. Quels que soient les traitements subis par les échantillons (recristallisation, réhomogénéisation), les alliages présentent toujours la même hétérogénéité de dureté lors de leur vieillissement. Ceci tend à indiquer que ces hétérogénéités seraient liées principalement par la seconde transformation par " puzzling " qui reste incomplète, même aux temps de vieillissement très avancés.

CHAPITRE VII : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les données de la littérature concernant les mécanismes de vieillissement et de survieillissement des alliages de plomb-calcium sont bien souvent incomplètes et contradictoires, voire incohérentes. Cette situation peut s'expliquer probablement par les difficultés expérimentales rencontrées pour observer les transformations et le fait que celles-ci sont nombreuses, entraînant une certaine confusion dans les travaux des auteurs. De plus, de faibles écarts dans les conditions d'élaboration et dans la composition des alliages peuvent avoir de l'importance sur leur comportement. Un seul moyen de caractérisation ne suffit pas à l'observation de toutes les transformations. Il est donc nécessaire de diversifier les moyens de caractérisation. En effet certaines transformations comme le survieillissement ne sont pas visibles par mesure de résistivité, d'autres comme la précipitation fine ou la précipitation grossière ne sont pas visibles en métallographie optique. Même des moyens comme le MET ne permettent pas d'observer complètement les premières transformations. Le suivi par mesure de dureté demande également beaucoup de précautions pour pouvoir effectuer une déconvolution des transformations. La caractérisation des alliages de plomb-calcium est de plus délicate du fait de leur difficulté de préparation liée à leur faible dureté et à la nécessité de conserver la chaîne du froid (-50°C) de manière à pouvoir observer les premières transformations. C'est donc l'utilisation de techniques complémentaires (microscopie optique, résistivité, microdureté, MET, calorimétrie) et la mise au point de modes de préparation et d'analyse adaptés au matériau étudié qui ont pu permettre d'identifier clairement les mécanismes des transformations.

Les alliages de plomb-calcium subissent trois transformations durcissantes correspondant à la phase de vieillissement et ensuite deux transformations qui amèneront progressivement à l'adoucissement (survieillissement) du matériau.

La première transformation discontinue transforme entièrement la structure initiale en moins d'une heure et amène la dureté de 6 à 11 $HV_{/0,1/5}$ quelle que soit la teneur en calcium (de 600 à 1000 ppm). Cette transformation est facilement mise en évidence par métallographie optique et est due à un ordonnancement (observable en diffraction au MET) discontinu par nucléation d'un front sur les joints de grains qui balaye ensuite le grain. Ce front se déplace, sur un seul côté ou des deux côtés du joint de grains et les fronts qui se rencontrent dans les grains forment de nouvelles frontières qui semblent se comporter comme des joints de grains. L'augmentation importante de la dureté est due au grand nombre de parois d'antiphase avec des domaines ordonnés d'une taille de quelques nanomètres.
Alors que la première transformation n'est pas encore complète, apparaît une seconde transformation discontinue sur les mêmes sites de germination que la première (les joints de grains de la structure initiale). Elle se caractérise par une croissance le plus souvent alternée de part et d'autre du joint de grains de manière similaire au mécanisme en " S " proposé par Fournelle et Clark [FOURNELLE 1972]. Les nouveaux joints de grains formés par la rencontre des fronts de la première transformation sont également affectés par le " puzzling ". Ils vont se déplacer dans le grain de manière irrégulière et lorsqu'ils sont épinglés par la présence d'impuretés ou de défauts liés à la structure initiale, ils vont les contourner et former de nouveaux grains insulaires qui n'achèveront jamais leur transformation. La forme typique de cette transformation lui a valu le nom de " puzzling " dans la littérature. Cette seconde transformation est de plusieurs ordres de grandeur plus lente que la première et reste incomplète même après plusieurs années de vieillissement. Suite à ces deux premières transformations, apparaît une structure dite de " vieillissement " qui se superpose donc à la structure initiale de fonderie, qui elle va disparaître progressivement. Les structures de

vieillissement provoquées par le " puzzling ", sont beaucoup plus tourmentées et affectent l'intégralité de la microstructure, lorsque l'alliage débute sa transformation lors de la trempe (refroidissement lent). Il n'est alors plus possible de deviner la structure initiale de fonderie.
La dernière phase d'augmentation de la dureté se manifeste par l'apparition de précipités fins Pb_3Ca de type $L1_2$ (taille moyenne 2,5 nm) dans certaines zones de l'alliage. L'apparition de cette précipitation fine et cohérente permet d'atteindre le maximum de dureté de l'alliage. A la fin de cette précipitation, tout le calcium excédentaire initialement en solution solide est consommé.
La précipitation fine est suivie de l'apparition de précipités plus grossiers (diamètres 35 à 50 nm) de même structure et répartis sous forme de chapelets distants de 80 à 150 nm. Cette seconde précipitation correspond au début des mécanismes d'adoucissement. Les précipités fins vont progressivement disparaître par redissolution au profit des plus gros. Les chapelets de précipités cohérents avec la matrice sont alignés de manière très régulière à l'intérieur des grains. Les distances entre les chapelets sont d'un ordre de grandeur plus petites que la taille des cellules de la structure de solidification de fonderie. On n'a donc pas mis en évidence de relation entre l'alignement des chapelets et la structure de fonderie. Nous n'avons pas réussi à expliquer la raison de ces alignements.
Les chapelets de précipités grossiers finissent ensuite, pour des longues durées de vieillissement, par coalescer sous forme de lamelles, ce qui correspond au stade ultime du vieillissement de l'alliage. Ces lamelles affectent progressivement les zones définies par la structure de vieillissement (zones concernées par le " puzzling "), sans qu'il soit possible de déterminer à l'heure actuelle si ces domaines ont subi ou non la seconde transformation.

La description des mécanismes des cinq transformations qui se succèdent dans les alliages de plomb-calcium est maintenant plus précise. Pour pouvoir profiter pleinement des propriétés des alliages, nous avons déterminé les cinétiques des transformations en fonction de la température de stockage et de vieillissement. Ces informations ont été synthétisées dans des diagrammes TTT plus réalistes et plus justes que ceux donnés dans la littérature. Ces diagrammes constituent un outil de travail pour déterminer les conditions de vieillissement (temps et température) à appliquer pour obtenir un état (microstructural ou mécanique) donné, ou bien pour définir l'âge d'une pièce connaissant son histoire thermique.

La teneur en calcium ayant un effet important sur les cinétiques des transformations, nous avons déterminé les diagramme TTT pour quatre compositions en calcium (600, 800, 1000, 1280 ppm), permettant d'adapter les diagrammes aux possibles fluctuations de composition des pièces produites. La teneur en calcium et la température de vieillissement ne sont pas suffisantes pour pouvoir définir complètement le comportement en vieillissement des pièces produites. En effet, les conditions d'élaboration ont une influence directe sur le vieillissement. La réalisation d'un plan d'expériences et d'essais complémentaires prenant en compte des fluctuations des conditions d'élaboration, ont permis de définir clairement le rôle de chaque paramètre.
On a alors pu montrer que la température de vieillissement influe de la même manière sur les vitesses de toutes les transformations. A -20°C, les transformations ne sont pas bloquées, mais seulement 6 fois plus lentes qu'à température ambiante (nous avons montré qu'il faut rester en dessous de -100°C pour figer les premières transformations). On remarque aussi qu'à 40°C, les transformations sont trois fois plus rapides qu'à la température ambiante.

Lors de la réalisation des pièces, la vitesse de trempe a une importance toute particulière. Nous avons en effet déterminé une vitesse de trempe critique, fonction de la teneur en calcium, en dessous de laquelle les premières transformations débutent lors du refroidissement. Les conséquences sur les pièces sont alors l'apparition d'un vieillissement prématuré. Les importantes variations des temps d'apparition du survieillissement observés entre des pièces issues des coulées expérimentales effectuées à la SICN peuvent peut-être s'expliquer par des différences de vitesses de trempe (difficilement maîtrisées sur cette ancienne installation manuelle). Il est difficile de déterminer précisément les vitesses de trempe réelles de la pièce puisque la plupart des instrumentations sont faites dans le moule. Mais certaines courbes montrant que des parties de la pièce sont trempées à une vitesse deux fois inférieures à la vitesse de trempe critique que nous avons déterminée, expliquent ainsi leurs différences de comportement en vieillissement. De manière générale, on remarque que les structures de vieillissement très puzzlées (figure 130) sont caractéristiques d'un refroidissement trop lent, alors que les pièces correctement trempées présentent des structures de vieillissement beaucoup moins puzzlées et laissent encore deviner les grains de la structure de fonderie (figure 128).
La réalisation de la trempe à partir de l'état liquide demande un compromis entre une vitesse de trempe suffisante (supérieure à la vitesse critique) et une bonne santé matière de la pièce obtenue par une solidification dirigée du bas vers le haut de la géométrie (vers les masselottes). Si la condition de vitesse de trempe ne peut être atteinte, nous avons montré qu'un traitement de réhomogénéisation à une température légèrement inférieure à la température de fusion, suivi d'une trempe, permet d'obtenir les mêmes évolutions qu'une trempe depuis l'état liquide. Il est alors envisageable de dissocier les deux opérations en réalisant un état brut de fonderie et en lui faisant subir un traitement thermique de remise en solution solide suivi d'une trempe. Ce traitement thermique peut également être appliqué à une pièce survieillie pour " réinitialiser " le vieillissement. Lors de la réalisation d'un tel traitement, il est également nécessaire de prendre en compte les éventuels problèmes de fluage des pièces.

D'autres types de mise en forme des pièces peuvent être envisagés comme la réalisation d'ébauches par déformation plastique. Pour obtenir le durcissement souhaité, les pièces doivent subir un traitement de réhomogénéisation suivi d'une trempe suite aux opérations de mise en forme. On montre cependant que la disparition de la structure de fonderie au profit d'une structure recristallisée réduit de manière importante les cinétiques des transformations, sans toutefois changer l'ordre de grandeur des duretés atteintes (moyenne et étendue).
Quelle que soit la gamme de fabrication, on a pu mettre en évidence que les alliages de plomb-calcium présentent toujours des hétérogénéités de comportement mécanique à l'échelle microscopique qui sont dues au caractère incomplet de la seconde transformation par " puzzling ". Ces hétérogénéités qui sont la source des difficultés importantes pour la caractérisation de l'état moyen de vieillissement des alliages ne semblent donc pas liées à la structure de fonderie et à d'éventuelles ségrégations.

Du point de vue industriel, nos travaux permettent de prédire quelles sont les conditions à utiliser pour obtenir un état donné, ou bien pour déterminer l'âge d'une pièce connaissant sa teneur en calcium et ses paramètres de vieillissement. Il n'existe pourtant pas de moyen de contrôle simple capable de déterminer précisément l'âge d'une pièce en fonction de son état de vieillissement. Les moyens développés dans notre étude nous montrent que si l'on veut connaître précisément l'âge d'une pièce, il est nécessaire d'effectuer un suivi de dureté d'un échantillon témoin avec suffisamment de relevés pour bénéficier d'une indication significative du comportement global.

Cette étude a été effectuée à partir de la matière d'approvisionnement du CEA (Metaleurop 1997). La bibliographie a montré que les éléments d'impuretés contenus dans ces alliages de seconde fusion (Al, Sn, Bi, Ag, Sb, Cu,…) peuvent avoir des effets non négligeables sur le vieillissement. L'étude de ces effets a été confiée par le CEA à l'Université de Nancy qui a pu comparer les comportements d'échantillons synthétisés à partir d'éléments purs.

D'un point de vue plus académique, il reste encore certaines incertitudes liées aux transformations. En effet, nous n'avons pas pu déterminer quels sont les mécanismes liés à la transformation par puzzling. Il serait également nécessaire de déterminer par analyse EBSD (Electron Back Scattered Diffraction) si les nouveaux grains formés ont une orientation différente de la matrice. L'origine de l'alignement des précipités grossiers reste quant à lui encore inexpliquée. Nous avons pu montrer que ces précipités restent cohérents avec la matrice, mais nous n'avons pas pu déterminer s'il en est de même pour les précipités lamellaires du survieillissement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[AARONSON 1972] H.I. Aaronson, H.B. Aaron, " *The Initial Stages of the cellular Reaction* ", Metallurgical Transactions, Vol. 3, pp 2743-2756, (1972).

[ADEVA 1982] P. Adeva, G. Caruana, M. Aballe, M. Torralba, "*The lead-rich corner of the PbCaSn phase diagram*", Materials and Engineering, Vol. 54, pp 229-236, (1982).

[AINSLEY 1979] M.H. Ainsley, G.J. Cocks, D.R. Miller, Met. Sci., Vol. 12, pp 20-24, (1979).

[BAAR 1911] N. Baar, "*Alloys of MO with Ni, Mn with Tl, and Ca with Mg, Tl, Pb, Cu, and Ag*", Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie, Vol. 70, pp 372-377, (1911).

[BECHADE 2000] J.L. Béchade, J.C. Brachet, J. Pelé, T. Guilbert, " *Relationships between thermoelectric power (TEP) values and crystallographic texture of zircaloy-4 plates* ", Journal de Physique IV, Vol. 10, pp 203-209, (2000).

[BENOIST 1994] D. Benoist, Y. Tourbier, S. Germain-Tourbier, " *Plan d'expériences : construction et analyse* ", Technique et Documentation Lavoisier, (1994).

[BLATT 1976] Blatt, Schroeder, Foiles, Greig, " *Thermoelectric Power of metals* ", Plenum Press, N.Y. and London, (1976).

[BOHM 1961] H. Bohm, Zeitschrift fur Metallkunde, pp 564-571, (1961).

[BOLOTOVSKY 1991] V.I. Bolotovsky, " *Lead-calcium alloys in the production of lead/acid batteries* ", Journal of power sources, pp 51-57, (1991).

[BORCHERS 1975] H. Borchers, W. Scharfenberger, S. Henkel, " *Uber die beeinflussung des ausscheidungsverhaltens von blei-kalzium-legierungen durch auslagertemperatur und verformung. left bracket* ", Zeitschrift fur Metallkunde, Vol. 66, Issue 2, pp 111-118, (1975).

[BORCHERS 1978] H. Borchers, H. Assmann, " *Influence of tin-additions on the precipitation behaviour of lead-calcium alloys* ", Zeitschrift fur Metallkunde, Vol. 69, Issue 1, pp 43-49, (1978).

[BORCHERS 1979] H. Borchers, H. Assmann, " *Einfluss von auslagertemperatur und verformung auf das entmischungsverhalten einer PbCa 0,06 Sn 0,70 legierung*.", Metall, Vol. 33, Issue 9, pp 936-941, (1979).

[BORRELLY 1993] R. Borrelly, I. Biron, P. Delaneau, B.J. Thomas, " *Dosage du carbone en solution dans les aciers extra-doux par mesure du pouvoir thermoélectrique* ", La Revue de Métallurgie-CIT Science et Génie de Matériaux, (1993).

[BOUIRDEN 1984] L. Bouirden, M. Notin, J. Hertz, " *Mesure directe ou indirecte de formation de composés stoechimétriques binaires contenant un élément alcalino-terreux : calorimétrie Calvet de précipitation ou de dissolution dans un bain liquide. Systèmes (Ca, Al), (Ca, Pb), (Ca, Sn), (Ba, Al)* ", J.C.A.T. Bruxelles, Proceeeding, pp 302-320, (1984).

[BOUIRDEN 1990] L. Bouirden, " *Transformations continues et discontinues dans les alliages de plomb microalliés au calcium et au calcium étain pour batteries d'accumulateurs.*

Influence de la vitesse de refroidissement. Role des impuretés argent, aluminium et bismuth ", Thèse Université de Nancy I, (1990).

[BOUIRDEN 1991] L. Bouirden, J.P. Hilger, J. Hertz, " *Discontinuous and continuous hardening processes in calcium and calcium-tin micro-alloyed lead: influence of secondary-lead impurities* ", Journal of power sources, Vol. 33, pp 27-50, (1991).

[BOUIRDEN 1999] E. Hilali, L. Bouirden, J.P. Hilger, " *Structural hardening of lead-cadmium (tin-silver) alloys for battery's grids* ", Annales de Chimie Paris 1914, Vol. 24, pp 135-143, (1999).

[BOULAHROUF 1989] A. Boulahrouf, " *Etude des alliages de plomb-calcium faiblement alliés en calcium destinés à la fabrication des grilles d'accumulateurs de la nouvelle génération* ", Thèse de l'Université de Nancy I, France, (1989).

[BOURGUIGNON 2003] G. Bourguignon, A. Maitre, E. Rocca, J. Steinmetz, L. Torcheux, " *Electrochemical study in sulphuric acid of hardening $L1_2$ phases of PbCaSn alloys* ", Journal of Power Sources, pp 301-307, (2003).

[BOURGUIGNON 2003] G. Bourguignon, " *Amélioration du comportement électrochimique des batteries plomb-acide à usage photovoltaïque "*, Thèse faculté des Sciences Vandoeuvre les Nancy, France, (2003).

[BUTLER 1979] E.P. Butler, Rep. Progr. Phys., 42, pp 833-895, (1979).

[BRACHET 1995] J.C. Brachet, *" Correlation Between Thermoelectric Power (TEP) and Martensite Start Temperature (Ms) Measurements of 9Cr-W-V-(Ta) Martensitic Steels ",* Journal de Physique IV : Colloque C8, supplément au journal de physique III, Vol. 5, (1995).

[BRUZZONE 1976] B. Bruzzone, F. Merlo, "*The equilibrium phase diagram of the calcium – lead system and crystal structures of the compounds CaPb, EuPb, YbPb*," Journal of the Less Common Metals, Vol. 48, pp 103-109, (1976).

[CAILLERIE-TI] J.L. Caillerie, F. Wilmotte, " *Plomb et alliages de plomb* ", Techniques de l'ingénieur, M510-1.

[CAILLERIE 1986] J.L. Caillerie, J. Hertz, A. Boulaharouf, M. Dirand, J.P. Hilger, " *Structural mechanisms of lead-calcium age-hardening* ", International Lead Conference GOSLAR RFA, (1986).

[CAILLERIE 1988] J.L. Caillerie, J. Hertz, A. Boulaharouf, J.P. Hilger, *" Structural hardening of lead-calcium cast and wrought alloys for batteries* ", Lead batteries power for the 90s, (1988).

[CAILLERIE 1997] J.L. Caillerie, L. Albert, G. Mayer-Michael, D.A.J. Rand, " *Lead-calcium alloy development: quality improvement* ", Journal of power sources, Vol. 67, pp 279-281, (1997).

[CARTIGNY 2004] Y. Cartigny, J.M. Fiorani, A. Maître, M. Vilasi, " *Thermodynamic assessment of Ca-Pb sytem* ", Thermochimica Acta, Vol. 414, pp 197-202, (2004).

[CHEN 1993] Z.W. Chen, J.B. See, W.F. Gillian, D.M. Rice, M.G. Mayer, D.A.G. Rand, " *Age hardening of a Pb-0,1%Ca-0,3%Sn alloy and the effects of heat during battery manufacturing on this process* ", Journal of power sources, Vol. 42, pp 35-45, (1993).

[CHRISTIAN 1958] J.W. Christian, J.P. Jan, W.B. Pearson, I.M. Templeton, Proc.R.Soc.A., pp 245-213, (1958).

[COMETT 1993] Comett, Cours de formation intensive de courte durée " *Transformations structurales dans les alliages de plomb* ", Nancy, 25 et 26 Mars, (1993)

[COCKS 1980] G.J. Cocks, R.A. Legge, D.R. Miller, Met. Sci., Vol. 14, pp 480-484, (1980).

[COLMENERO1993] J.C. Colmenero, K. Akune, " *Precipitation in an as-cast Pb-0,04% Ca alloy* ", Materials-characterization, Vol. 30, pp 45-53, (1993).

[COOK 1974] J. G. Cook, M. J. Laubitz, M. P. Van der Meer, *" Thermal conductivity, electrical resistivity, and thermoelectric power of pb from 260 to 550 K* ", Journal of Applied Physics, Vol. 45, pp 510-513, (1974).

[COWAN 1921] W.A. Cowan, L.D. Simpkins, G.O. Hiers, "*The electrolytically produces calcium-barium-lead alloys comprising fray metal*", Chemical Metal Engineering, Vol. 25, pp 1182-1185, (1921).

[CUI 1993] Cui-Ronglong, Wu-Shousong, D.A.J. Rand, D. Pavlov, " *Lead alloys for maintenance-free and sealed lead/acid batteries* ", Journal of power sources, Vol. 46, pp 327-333, (1993).

[CUSACK 1958] N. Cusack, P. Kendall, " *The absolute scale of thermoelectric power at high temperature* ", Proc. Physic Society, Vol. 72, pp 898-901, (1958).

[DEHMAS 2006] M. Dehmas, A. Maître, J.B. Richir, P. Archambault, " *Kinetics of precipitation hardening in Pb-0,08%Ca-x%Sn alloys by in situ resistivity measurements*", Journal of power source, (2006).

[DIMARTINI 1985] "*Métallography and Microstructures*", ASM Handbook N°9, (1985).

[DYOS 1992] G.T. Dyos, T. Farrell, "*Electrical resistivity handbook"*, Peter Peregrinus Ltd, (1992).

[EL-GHACHCHAM 1995] A. El-Ghachcham-Amrani, " *Lead-calcium-tin alloys for batteries: Mechanical Properties-Structures-Resistance to the Corrosion in Sulfuric Acid. Comparison of Primary and Secondary Leads* ", Thèse Université de Nancy I, (1995).

[FAIVRE 1963] R. Faivre, R. Weiss, P. Pascal, " *Nouveau traité de chimie minérale, Tome 8, Germanium Etain Plomb* ", Masson, (1963).

[FEDOROV 1962] P.I. Fedorov, V.I. Shachnev, "*Common solubility of calcium and magnesium in molten lead at 400°C*", Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 7, pp 758-759, (1962).

[FOUACHE 1999] S. Fouache, A. Chabrol, G. Fossati, M. Bassini, M.J. Sainz, L. Atkins., " *Effect of calcium, tin and silver contents in the positive grid of automotive batteries with respect to the grid manufacturing process* ", Journal of power sources, Vol. 78, pp 12-22, (1999).

[FOURNELLE 1972] R.A. Fournelle, J.B. Clark, " *The genesis of the cellular precipitation reaction* ", Metallurgical Transactions, Vol. 3, pp 2757-2767, (1972).

[FOURNELLE 1979] R.A. Fournelle, Acta Metallurgica, Vol. 27, pp 1135-1145, (1979).

[FREBEL 1979] M. Frebel, J. Schenk, Zeitschrift fur Metallkunde, Vol. 70, pp 230-240, (1979).

[GATAN 691] 691 Precision Ion Polishing System (PIPS™), technical documentation, GATAN.

[GILLIAN 1990] W. F. Gillian, " *Lead alloys into the 1990's* ", Journal of Power Sources, Vol. 31, pp 177-181, (1990).

[HAGEL 1959] W.C. Hagel, H.J. Beattie, Trans. AIME, 215, pp 967-976, (1959).

[HANDBOOK 1989] Handbook of Chemistry and Physics, 70th edition, CRC PRESS 18901 Cranwood Parkway, Cleverland Ohio, (1989).

[HANSEN 1958] M. Hansen, A.K. Anderko, " *Constitution of binary Alloys, Metallurgy and Metallurgical Engineering Series* ", McGraw-Hill, New York, pp 405, (1958).

[HEMMINGER 1978] W. Hemminger, " *Stored energy and recrystallization of lead deformed by torsion* ", Zeitschrift fur Metallkunde, Vol. 69, pp 479-483, (1978).

[HERNAEZ 1986] J. Hernaez, A. Pardo, M. I. Aja, " *Improved metallographic preparation of lead by electropolishing* ", Metallography, Vol. 19, pp 5-17, (1986).

[HILGER 1989] J.P. Hilger, A. Boulahrouf, J. Hertz, J.L. Caillerie, " *Structural hardening of lead calcium cast and wrought alloys for batteries ",* Lead battery power for the 90's, Lead Development Association, pp 14-21, (1989).

[HILGER 1998] J.P. Hilger, " *How to decrease overaging in Pb-Ca-Sn alloys?* ", Journal of power sources, Vol. 72, pp 184-188, (1998).

[HILGER 1990] J.P Hilger, A. Boulahrouf, " *Observation of the first stages of discontinuous transformation in Pb-Ca alloys used for lead batteries* ", Metallography, pp 159-167, (1990).

[HILGER 1990] J.P Hilger and A. Boulahrouf, Materials Characterization, Vol. 24, pp 159-167, (1990).

[HILGER 1993] J.P. Hilger, " *Structural hardening of lead alloys ",* Materiaux et techniques, Vol. 81, pp 33-40, (1993).

[HILGER 1995]. J.P. Hilger, " *Déformation des alliages de plomb : compétition vieillissement - recristallisation* ", Journal de physique IV, Vol. 5, pp 39-48, (1995).

[HILGER 1996] J.P. Hilger, L. Bouirden, " *New representation of the hardening processes* of lead alloys by transformation-time-temperature (TTT) diagrams ", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 236, pp 224-228, (1996).

[ILZRO 1962] "*Study of lead base alloys*", Armour Research Foundation of Illinois, Institute of Technology, ILZRO Report, Project LM4, (1962).

[ITKIN 1992] V.P. Itkin, C.B. Alcock, " *The Ca-Pb (calcium-lead) system* ", Journal of Phase Equilibria, Vol. 13, pp 162-169, (1992).

[KELLY 1985] D.E. Kelly, " *The influence of ternary additions on the kinetics of discontinuous precipitation of lead-calcium alloys* ", Thesis Ph.D. Université de Waterloo, Ontario Canada, (1985).

[LAL 1992] H. Lal, B.D. Pandey, " *Deviation between new and old scales of thermopower of lead* ", Indian Journal of Pure and Applied Physics, pp 400-402, (1992).

[LAKSHMI 1998] C.S. Lakshmi, J.E. Manders, D.M. Rice, D.A.J. Rand, J.E. Manders, " *Structure and properties of lead-calcium-tin alloys for battery grids* ", Journal of power sources, Vol. 73, pp 23-29, (1998).

[LANGE 1963] A. Lange, B. Beyer, "*Contribution to the system Pb-Ca-Na*", Neue Hûtte, Vol. 8, pp 585-593, (1963).

[LAUBITZ 1969] M.J. Laubitz, *" Transport properties of pure metals at high temperatures. II Silver and Gold.* ", Canadian Journal of Physics, Vol. 47, pp 2633-2644, (1969).

[LIDE 1995] D.R. Lide, "*Handbook of Chemistry and Physics*", 75th Edition, pp 12-40, (1995).

[MAITRE 2003] A. Maitre, G. Bourguignon, J. M. Fiorani, J. Steinmetz, J. Ghanbaja, " *Aging and overaging processes in Pb-0,08%Ca-x%Sn alloys using transmission electron miscroscopy and differential scanning calorimetry* ", Materials Science and Engineering A, (2003).

[MAO 1973] G.W. Mao, B.Sc, J.G. Larson, P. Rao, " *Recent results on lead-calcium alloys as grid materials for lead acid batteries* ", Journal of Electrochemical Society, pp 11-17, (1973).

[MAO 1969] G.W. Mao, J.G. Larson, P. Rao., " *Effect of small additions of tin on some properties of lead 4-5% antimony alloys* ", Journal of the institute of metals, Vol. 97, pp 343-350, (1969).

[MANDERS 1996] J.E. Manders, L.T. Lam, K. Peters, R.D. Prengaman, E.M. Valeriote, " *Lead/acid battery technology* ", Journal of Power Sources, Vol. 59, pp 199-207, (1996).

[METALSHANDBOOK 7] Metals Handbook, Vol. 7, 8ème édition, A.S.M., pp 297-304, (1973).

[METALSHANDBOOK 8] Metals Handbook, Vol. 8, 8ème édition, A.S.M., pp 415-423, (1973).

[MEYRICK 1976] G. Meyrick, " *On the initiation of discontinuous precipitation*", Scripta Metallurgica, pp 649-653, (1976).

[MOLNAR 1930] Molnar, (Pascal TomeVIII), pp 190, (1930).

[MURAS 1995] L. Muras, P.R. Munroe, S. Blairs, P Krauklis, Z.W. Chen, J.B. See, " *Transmission electron microscopic observation of precipitates in an aged Pb-0,1%Ca-0,3%Sn alloy "*, Journal of power sources, pp 119-122, (1995).

[MYERS 1974] M. Myers, H.R. Van Handle, C.R. DiMartini, " *Effects*, *of calcium, tin, and bismuth on the early strength of calcium-lead alloys* ", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 121, pp 1526-1530, (1974).

[NESS 1977] E. Nes, H. Billdal, "*The mechanism of discontinuous precipitation of the metastables Al_3Zr phase from an AlZr solid solution*", Acta Metallurgica, Vol. 25, pp 1039-1046, (1977).

[NEWKIRK 1958] J.B. Newkirk, W.G. Martin, Trans. ASM, pp 572-580, (1958).

[NICOLARDOT 1919] Nicolardot, (Pascal TomeVIII), pp 168, (1919).

[NOTIN 1989] Notin, M. Bouirden, L. Belbacha, E. Hertz, " *Enthalpies and the phase diagram of the Ca-Pb system* ", Journal of the Less Common Metals, Vol. 154, pp 121-135, (1989).

[NOZATO 1973] Nozato, Ryoichi, Tsubakino, Harusige, " *Precipitation in a lead 1,5% cadmium alloy* ", Journal of the Japan Institute of Metals, Vol. 37, pp 571-578, (1973).

[NOZATO 1969] Nozato, Tsubakino, "*Resistometric study of early stage of ageing in lead-magnesium alloy*", Journal of the Japan Institute of Metals, Vol. 10, pp 91-97, (1969).

[OBERDORFER 1970] M. Oberdorfer, F. Grass, " Self-Diffusion Of Lead ", Z Metallk, Vol. 61, pp 458-461, (1970).

[PEROVIC 1981] A. Perovic, G.R. Purdy, Acta. Metallurgica, pp 53-64, (1981).

[PHILIBERT 1998] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Editions Masson, pp 707, (1998).

[PRENGAMAN 1973] R.D. Prengaman, "*Advances battery grid alloys*", Spring Meeting, Electrochemical Society, Chicago IL, Paper 217, (1973).

[PRENGAMAN 1991] R.D. Prengaman, " *Improved grid alloys for deep-cycling lead-calcium batteries* ", Journal of power sources, pp 13-20, (1991).

[PRENGAMAN 1993] R.D. Prengaman, " *Metallurgy of recycled lead for recombinant batteries* ", Journal of Power Sources, Vol. 42, pp 25-33, (1993).

[PRENGAMAN 1997] R.D. Prengaman, " *The metallurgy and performance of cast and rolled lead alloys for battery grids* ", Journal of Power Sources, Vol. 67, pp 267-278, (1997).

[PRENGAMAN 1997] R.D. Prengaman, " *Improved grid materials for valve regulated lead acid batteries* ", Proceedings of the Annual Battery Conference on Applications and Advances, Coden: PBAAE8, pp 91-95, (1997).

[PRENGAMAN 1999] R.D. Prengaman, " *Lead-acid technology: a look to possible future achivements* ", Journal of power source 78, pp 123-129, (1999).

[PRENGAMAN 2001] R.D. Prengaman, P.T. Moseley, K. Peters, D.A.J. Rand, " *Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing. Proceedings of the Seventh European Lead Battery Conference* ", Journal of power sources, pp 224-233, (2001).

[RAND 2002] D.A.J. Rand, D.P. Boden, C.S. Lakshmi, R.F. Nelson and R.D. Prengaman, " *Manufacturing and operational issues with lead-acid batteries* ", Journal of Power Sources, Vol. 107, pp 280-300, (2002).

[ROBERT 1985] R.B. Roberts, *" Absolute thermopower of Pb, Cu, and Pt* ", Cadata bulletin, Vol. 59, pp 47-49, (1985).

[ROSSITER 1987] P.L. Rossiter, "*The electrical resistivity of metals and alloys"*, Cambridge University Press, UK, (1987).

[SCHARFENBERGER 1973], W. Scharfenberger, H. Borchers, S. Henkel, " *Zum entmischungsverhalten unverformter blei-kalzium legierungen bei raumtemperaturlagerung",* Zeitschrift fur Metallkunde, Vol. 64, pp 478-483, (1973).

[SCHMIDT 1991] J. Schmidt, F. Haessner, " *Recovery and recrystallization of high purity lead determined with a low temperature calorimeter* ", Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 25, pp 969-974, (1991).

[SCHUMACHER 1930] E.E. Schumacher, G.M. Bouton, "*Age hardening lead-calcium alloys*", Metals and Alloys 1, pp 405-409, (1930).

[SEMENOV 1998] V. Semenov, E. Rablin, E. Bischoff, W. Gust, " *The effect of the grain boundary misorientation on the kinetics of the discontinuous ordering reaction in Fe-50at%Co* ", Acta Materialla, Vol. 46, pp 2289-2298, (1998).

[SMITH 1953] C.S. Smith, Trans, ASM 45 533, (1953).

[STEYER 1998] P. Steyer, J. Steinmetz, J.P. Hilger, " *The effect of the lead alloy hardening process in electric vehicle storage batteries on corrosion resistance* ", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 5, pp 189, (1998).

[TALACH 2003] M. Talach-Dumanska, P. Zieba, A. Pawlowski, J. Wojewoda, W. Gust, " *Practical aspects of discontinuous precipitation and dissolution* ", Materials Chemistery and Physics, Vol. 80, pp 476-481, (2003).

[TAOKA 1957] T. Taoka, S. Sakata, Acta Metallurgica, Vol. 5, pp 61, (1957).

[TSUBAKINO 1990] H. Tsubakino, R. Nozato, Y. Satoh, *" Study on precipitation in a Pb-0,04%Ca alloy* ", Zeitschrift für Metallkunde, Vol. 81, pp 490-495, (1990).

[TSUBAKINO 1992] H. Tsubakino, R. Nozato, A. Yamamoto, "*Precipitation in Pb-0,04Ca-1.2Sn alloy*", Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 26, pp 1681-1685, (1992).

[TSUBAKINO 1993] H. Tsubakino, R. Nozato, A. Yamamoto, "*Precipitation in Pb-Ca binary alloys*", Zeitschrift für Metallkunde, Vol. 84, pp 29-32, (1993).

[TSUBAKINO 1993] H. Tsubakino, A. Yamamoto, R. Nozato, *" High-resolution electron microscopy of lead and lead-calcium alloys* ", Materials Characterization, pp 217-220, (1993).

[TSUBAKINO 1996] H. Tsubakino, M. Tagami, S. Ioku, A. Yamamoto, " *Precipitation in lead-calcium alloys containing tin* ", Metallurgical and Materials Transactions A Physical Metallurgy and Materials Science, Vol. 27, pp 1675-1682, (1996).

[TU 1967a] K.N. Tu, D. Turnbull, " *Morphology of cellular precipitation of tin from lead-tin bicristals* ", Acta. Metallurgica, Vol. 15, pp 369-376, (1967).

[TU1967b] K.N. Tu, D. Turnbull, " *Morphology of cellular precipitation of tin from lead-tin bicristals 2* ", Acta. Metallurgica, Vol. 15, pp 1317-1323, (1967).

[TU 1972] K.N. Tu; " *The cellular reaction in PbSn alloys* ", Metallurgical Transactions, Vol. 3, pp 2769-2776, (1972).

[VIDOZ 1968] A.E. Vidoz, Phys. Stat. Sol., 28, pp 145, (1968).

[VIGDOROVICH 1959] V.N. Vigdorovich, A.Ya. Nashel'skii. "*The lead calcium system*", Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 4, pp 922-925, (1959).

[WILLIAMS 1966] J.D. Williams, " *The effect of arsenic on the age-hardening of lead-antimony alloys* ", Metallurgia, Vol. 443, pp 184-188, (1966).

[WILLIAMS 1976] D.B. Williams, J.W. Edington, " *The discontinuous precipitation reaction in dilute Al-Li alloys*", Acta. Metallurgica, Vol. 24, pp 323-332, (1976).

[WILLIAMS 1981] D.B. Williams, E.P. Butler, " *Grain boundary discontinuous precipitation reactions*", International Metals Reviews, pp 153-183, (1981).

[WIRTH 1981] B. Wirth, H. Gleiter, Acta Metallurgica, Vol. 29, pp 1825-1830, (1981).

[ZHONG 1996] S. Zhong, H.K. Liu, S.X. Dou, M. Skyllas-Kazacos, " *Evaluation of lead-calcium-tin-aluminium grid alloys for valve-regulated lead/acid batteries* ", Journal of Power Sources, Vol. 59, pp 123-129, (1996).

ETUDE ET COMPREHENSION DES MECANISMES DE VIEILLISSEMENT DES ALLIAGES PLOMB-CALCIUM

RESUME : Les données de la littérature concernant le vieillissement et le survieillissement des alliages plomb-calcium sont bien souvent incomplètes et contradictoires. Ceci est certainement lié aux difficultés expérimentales rencontrées pour observer les transformations et le fait que celles-ci sont nombreuses, entraînant une certaine confusion dans les travaux des auteurs. De plus, de faibles écarts dans les conditions d'élaboration et dans la composition des alliages peuvent avoir de l'importance sur leur comportement. Le présent travail, réalisé pour le CEA-DAM, nous a permis d'obtenir un ensemble de diagrammes TTT plus réalistes et plus justes que ceux donnés dans la littérature. Les moyens techniques mis en place (en particulier, la préservation de la chaîne du froid, condition indispensable pour garantir la répétabilité des résultats), nous ont permis d'étudier plus particulièrement les premières transformations et de mieux maîtriser les cinq étapes de vieillissement et de survieillissement. Nos travaux ont permis de déterminer clairement les cinétiques et les mécanismes des transformations. Ce travail constitue un approfondissement de la compréhension des phénomènes de vieillissement et de survieillissement de ces alliages.

Mots-clés : alliages plomb-calcium, vieillissement, précipitation, ordonnancement, transformation discontinue, cinétique, diagrammes TTT, résistivité, calorimétrie, microdureté, MET.

STUDY AND UNDERSTANDING OF THE AGEING MECHANISMS IN LEAD-CALCIUM ALLOYS

ABSTRACT : The data available in the literature about ageing and overageing of lead-calcium alloys are often incomplete and inconsistent. It is undoubtedly due to the experimental difficulties encounted to observe the structure transformations which are numerous. As a result there is a certain confusion among the results of the different autors. Moreover, small variations in the process parameters and chemical composition may have some influence on the alloy behaviour. This work enabled us to obtain a set of TTT diagrams, more realistic and accurate than the ones available in the literature. Experimental techniques developed (particularly the preservation of the cold chain with is essential for the guaranty of the results repeatability), enabled particularly the study of the first transformations and better control the five stages of ageing and overageing. Our work have enabled to determine precisely the kinetics and the mechanisms of the transformations. This work constitutes a thorough analysis of the ageing and overageing of theses alloys.

Keywords: lead-calcium alloys, ageing, precipitation, ordering, discontinuous transformation, kinetics, TTT diagram, resistivity, calorimetry, microhardness, TEM.

ENSAM
Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers