



HAL
open science

Déformation des Alliages de Plomb : Compétition Vieillessement - Recristallisation

J. Hilger

► **To cite this version:**

J. Hilger. Déformation des Alliages de Plomb : Compétition Vieillessement - Recristallisation. J. Phys. IV, 1995, 05 (C3), pp.C3-39-C3-48. 10.1051/jp4:1995304 . jpa-00253670

HAL Id: jpa-00253670

<https://hal.science/jpa-00253670>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

Déformation des Alliages de Plomb : Compétition Vieillissement - Recristallisation

J.P. Hilger

Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique, CNRS ER 78, Université Henri Poincaré, Nancy I, B.P. 239, 54506 Vandoeuvre Les Nancy cedex, France

Résumé : Les alliages de plomb non vieillis présentent immédiatement, après laminage à froid, une dureté plus élevée. Au cours du traitement ultérieur de vieillissement à 20°C, la structure évolue par vieillissement-recristallisation. La force motrice de la transformation réside tout à la fois dans la sursaturation de la matrice et dans l'énergie d'écroutissage. Le résultat final est la résultante de deux mécanismes, un mécanisme d'adoucissement (recristallisation) et un mécanisme de durcissement (transformation continue ou discontinue). Globalement, l'écroutissage entraîne toujours un accroissement des cinétiques de transformation.

Au contraire, si le laminage est pratiqué après durcissement, on obtient une structure légèrement plus dure. Mais cette augmentation de dureté est très éphémère. Pour les forts taux d'écroutissage, la recristallisation se fait pendant le laminage. Après recristallisation statique ou dynamique, la dureté finale est toujours inférieure à celle des échantillons non écrouis.

Abstract : Immediately after cold-rolling, non aged lead alloys exhibit a higher hardness. During the subsequent aging treatment at 20°C the structure changes due to an aging - recrystallization effect. The driving force of the transformation lies both in the oversaturation of the matrix and in the cold work energy. The end result is the product of two mechanisms, a softening mechanism (recrystallization), and a hardening mechanism (continuous or discontinuous transformation). Cold work always induces an increase in transformation kinetics.

Conversly, if rolling is performed after hardening, a slightly harder structure is obtained. But this hardness increase is very ephemeral. With high rolling ratios, recrystallization occurs during the rolling process. After static or dynamic recrystallization the final hardness is always lower than that of unrolled specimens.

1. INTRODUCTION

Pour le plomb dont la température de fusion T_f est de 600 K, la température ambiante est égale à $0,5 T_f$, c'est à dire que les différents processus de transformation liés à la diffusion des défauts (ponctuels ou dislocations), des éléments en solution ou encore à l'autodiffusion du plomb peuvent se manifester dès 20°C : recristallisation, vieillissement des solutions sursaturées etc ... On peut dire que les alliages de plomb subissent en service un traitement thermique ininterrompu et que la mise en forme des alliages de plomb à 20°C correspond à une déformation à chaud.

Pour les alliages à base de Cu, Al, Fe, on visera une durée de traitement thermique de quelques heures au maximum pour optimiser le durcissement. La structure obtenue sera ensuite stable en utilisation à 20°C. Pour les alliages de plomb, il n'en est pas ainsi. Souvent, on observe un ensemble de transformations qui se manifestent d'une façon concomitante ou en séquence dans l'échelle des temps. Il y a constamment compétition entre les mécanismes durcissants et les mécanismes adoucissants.

Parmi les différents alliages qui ont été étudiés dans notre laboratoire : Pb, PbCa, PbSb, PbCd, PbSr, PbSn, PbCaSn, PbSbSn, PbSbCd, PbSrSn etc ... [1 à 8] et qui constituent la majeure partie des alliages de plomb utilisés industriellement, nous présentons ici quelques exemples types de cette compétition entre adoucissement et durcissement. Certains détails consignés dans les publications citées ne seront pas reproduits ici.

2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

2.1. Préparation des alliages

Nous avons utilisé du plomb pur de 1ère fusion, ou du plomb secondaire. Les différents alliages PbCa, PbSb sont élaborés à partir de ces plombs. Les analyses chimiques des différents produits décrits ici sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I : Analyses chimiques des alliages (ppm)

Echantillon	Bi	Sb	As	Sn	Cu	Ca	Ag
Pb1ère fusion	10	5	5	5	5	-	
Pb2ème fusion	200	5	5	7	30	-	30
PbCa0,058 %	10	5	5	5	5	580	-
PbCa0,090 %	10	5	5	5	5	900	-
PbCa0,125 %	10	5	5	5	5	1250	-
PbSb 1 %	10	1 %	5	0,5 %	5	-	-

Les alliages sont étudiés dans plusieurs états : brut de coulée ou réhomogénéisés à une température correspondant au domaine de solubilité maximum des éléments d'alliages.

Le laminage simule bien les différents processus de mise en forme des alliages industriels, c'est cet essai que nous avons retenu principalement pour caractériser l'érouissage.

2.2. Caractérisation des propriétés mécaniques

Nous avons surtout utilisé l'essai de dureté pour sa simplicité et sa commodité et quelquefois l'essai de traction. Il existe une bonne relation empirique entre la dureté et la charge de rupture : $HV \approx R \text{ (MPa)} \times 0,3$.

2.3. Techniques d'observations micrographiques

La préparation des échantillons de plomb ou d'alliages de plomb, pour l'observation métallographique, présente des difficultés en raison de la faible dureté de ces matériaux et du vieillissement dès 20°C.

On observe de légères déformations plastiques dues au papier abrasif. La couche superficielle érouie peut recristalliser. Par ailleurs, de nombreux alliages présentent des évolutions structurales dès la température ambiante. Il était donc impossible de visualiser sans précaution, par microscopie optique, la structure initiale avant transformation, ni les premiers stades du vieillissement ou de la recristallisation, en raison du temps nécessaire à la préparation des échantillons. Nous avons tourné ces difficultés par la mise au point d'une nouvelle technique métallographique [9]. Elle consiste en un polissage électrolytique à - 50°C (transformation bloquée) dans un mélange acide perchlorique - alcool. Après polissage, l'échantillon est ramené à 20°C, lavé, puis attaqué à l'aide d'un mélange d'acide citrique et de molybdate d'ammonium. Moyennant quelques précautions, nous avons pu utiliser ce réactif pour faire des attaques à répétition et visualiser ainsi les positions successives des joints de grains en mouvement. L'attaque dure 20 s. L'intervalle entre deux attaques sera choisi en fonction de la cinétique de transformation.

Une critique pourrait être apposée a priori à ce genre de technique : les phénomènes observés en surface sont-ils ou non représentatifs des transformations volumiques au coeur de l'échantillon ? De nombreuses observations et mesures dans des plans d'observation successifs, dégagés par abrasion progressive et polissage, montrent que les divers résultats et observations obtenues en surface par notre technique originale sont tout à fait cohérents avec ce qui se passe à coeur.

2.4. Technique microcalorimétrique

La microcalorimétrie en température lentement croissante nous a permis de mesurer les enthalpies de transformation et de déterminer les températures auxquelles se manifestent ces différentes transformations.

3. RESULTATS

3.1. Plomb pur de première fusion

Lors d'un essai de traction, on observe peu de consolidation par érouissage, l'allongement total est très élevé 60 %, et la striction est de 100 %. Tout ceci traduit une recristallisation dynamique du plomb pur en cours d'essai.

Sur la figure 1, nous avons représenté la dureté en fonction du temps pour divers taux de laminage. On obtient une courbe absolument plate, il n'y a pas de durcissement et la dureté n'évolue pas.

La recristallisation et la croissance des nouveaux grains peuvent être suivies en microscopie optique comme le montre la figure 2.

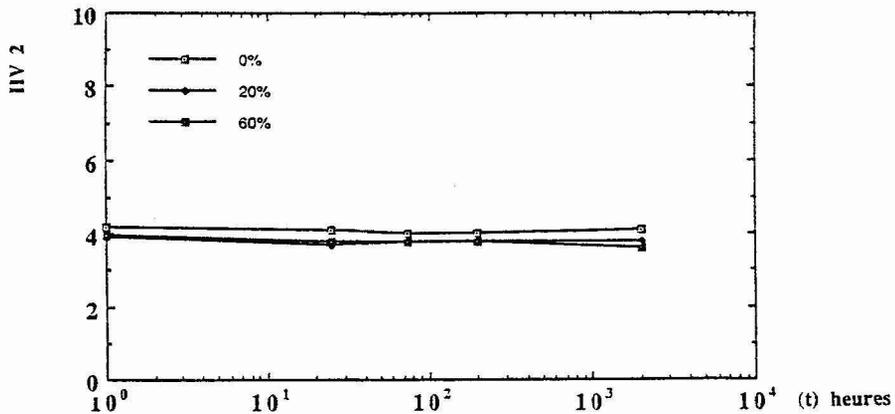


Fig. 1 : Variation de la dureté du plomb pur en fonction du temps à 20°C pour différents écrouissages.

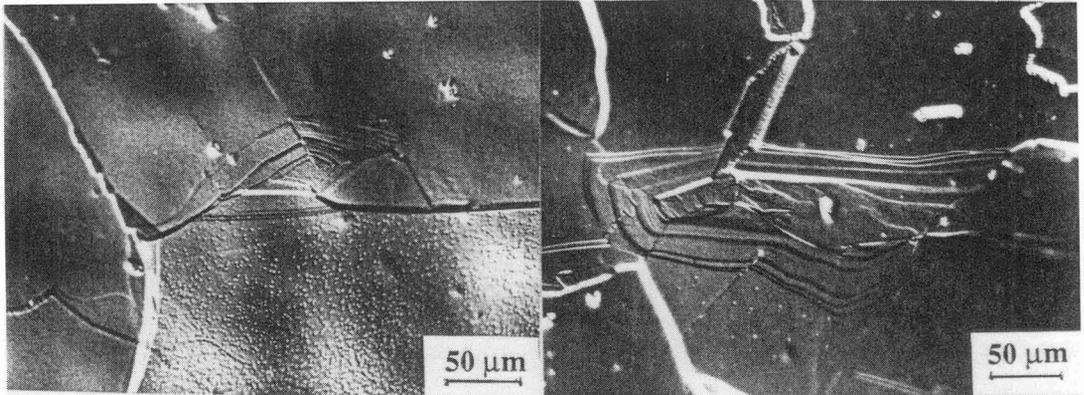


Fig 2 : Plomb pur en cours de recristallisation. Attaque chimique toutes les minutes.

3.2. Plomb secondaire

La dureté du plomb secondaire brut de coulée est un peu plus élevée que celle du plomb primaire. Le durcissement provient de la mise en solution solide des impuretés et éventuellement, de quelques précipités de seconde phase pour les éléments peu ou pas solubles dans le plomb. Après un faible écrouissage (10 % par laminage), on observe un léger accroissement de la dureté qui s'affaïsse progressivement au cours du temps pour passer en dessous de la dureté du matériau non écroui, après 4 jours de maintien isotherme. Pour un laminage plus sévère, on ne constate pas de durcissement, mais la dureté décroît au cours du temps pour se stabiliser à la valeur de celle du plomb de première fusion (figure 3). L'écrouissage, suivi de la recristallisation, détruit la cohérence entre les précipités et la matrice et fait coalescer éventuellement les impuretés en solution ainsi que les précipités, d'où un adoucissement.

3.3. Alliages Plomb-Calcium : [1 à 7]

3.3.1. Transformations discontinues

La limite supérieure de solubilité du calcium dans le plomb est de 0,1 % en poids environ.

Les alliages trempés sursaturés vieillissent dès la température ambiante par une succession de trois transformations discontinues :

- une première transformation discontinue issue des joints de grains avec un déplacement topotaxique des fronts de transformation qui balayent tout le volume du grain en 30 min environ,
- une deuxième transformation discontinue avec un déplacement très irrégulier des joints de grains ("puzzling") terminée au bout de 24 h,
- une troisième transformation discontinue incomplète qui s'échelonne entre 48 h et un mois ou plus, avec précipitation lamellaire de la phase Pb_3Ca L_{12} aux joints de grains.

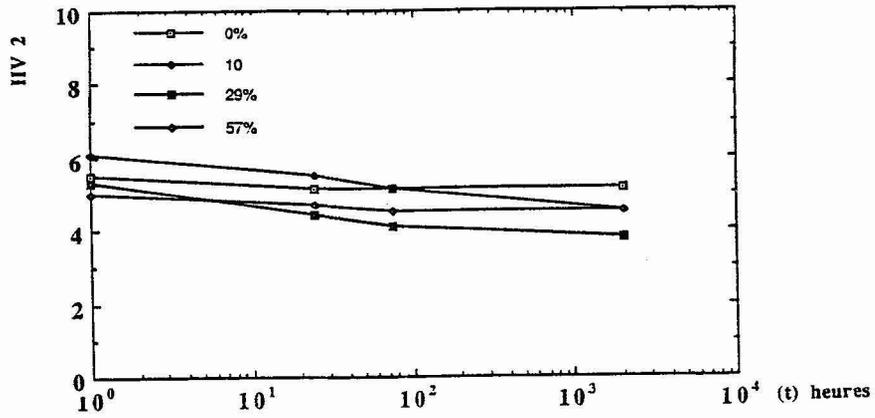


Fig 3 : Variation de la dureté du plomb de seconde fusion en fonction du temps à 20°C pour différents taux d'écroissage.

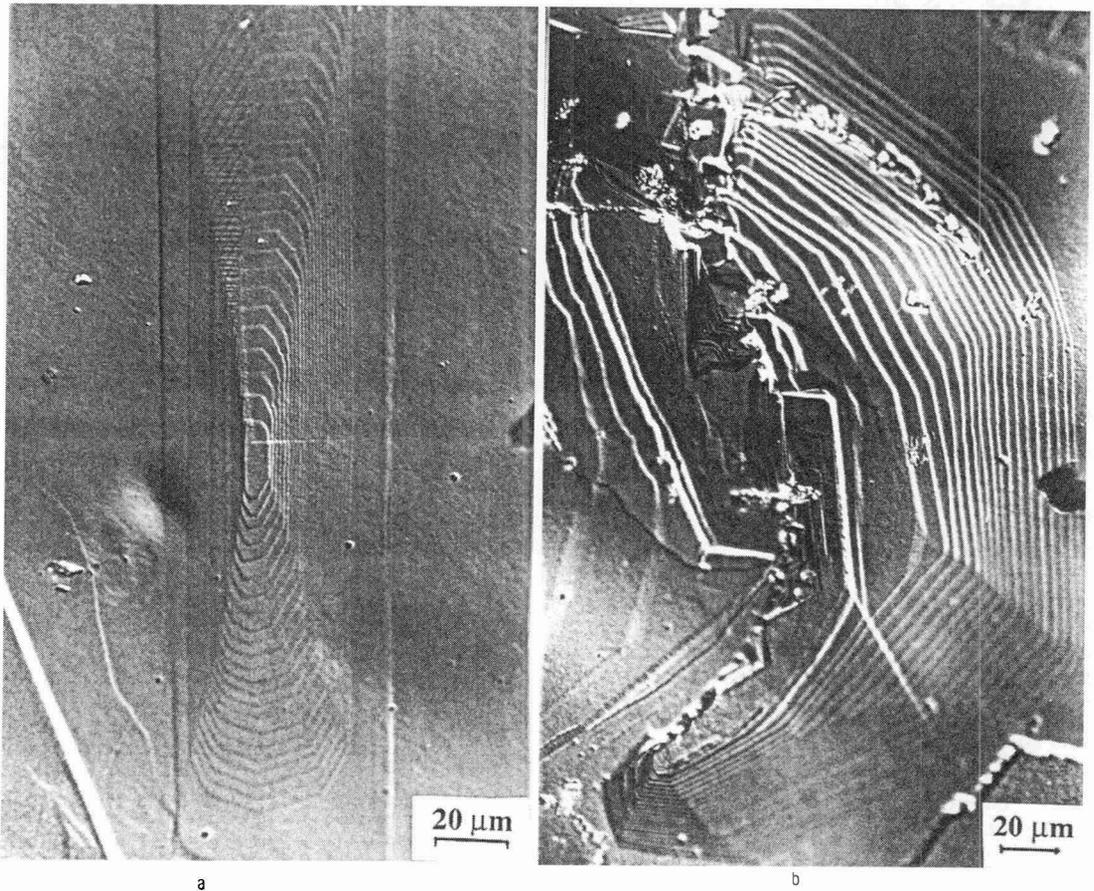


Fig 4 : Visualisation de la transformation discontinue dans un alliage PbCa 0,058 %. Attaque chimique toutes les minutes.

Les deux premières transformations sont durcissantes (triplement de la dureté du plomb pur), la troisième, incomplète, est adoucissante et correspond à ce que l'on appelle un survieillissement. La transformation est appelée discontinue lorsqu'elle s'effectue sur un front réactionnel issu du joint de grain qui balaye le grain. Le grain est alors divisé en deux régions, l'une transformée par le front réactionnel en aval, l'autre non encore transformée en amont. La précipitation discontinue est caractérisée par la concomitance de la précipitation au joint de grain et de la migration de ce dernier.

Deux monographies sur les précipitations discontinues ont été publiées par Williams et Butler [10] et par Gust [11]. Cette réaction discontinue a été appelée également réaction cellulaire [12], réaction au joint de grain [13], ou encore réaction de recristallisation [14]. Bien qu'il y ait des ressemblances, comme nous allons le voir, nous réserverons le terme de recristallisation à l'évolution d'une structure monophasée ou polyphasée au cours d'un traitement thermique qui suit une déformation plastique importante.

La figure 4 illustre les deux premières transformations discontinues dans un alliage PbCa 0,058 %. Les sites d'initiation de la première transformation sont la plupart du temps intercrystallins sur quelques sites particuliers du joint de grain de la matrice mère. Au cours de la réaction, les cellules transformées issues des différents sites du joint initial, interfèrent et fusionnent, ce qui prouve qu'elles ont, toutes, la même orientation cristallographique. Ces interférences mutuelles, en compétition à court terme, mènent souvent à un seul front réactionnel, parallèle à un plan réticulaire, rectiligne, en section. Il est probable que, lors de cette première transformation, le grain ne change pas d'orientation.

L'initiation peut être également du type intracristallin. Ce sont les défauts (par exemple les ségrégations aux sous-joints dendritiques de la structure de solidification) qui engendrent alors la transformation. La figure 4a illustre ce mécanisme. La transformation prend naissance au sein d'un grain maclé et l'on constate bien que les fronts de transformation correspondent à des plans cristallographiques. Sur cette figure, nous observons 25 positions successives du front de transformation avec une période de 1 min. La vitesse de déplacement est constante dans une direction donnée.

Au centre de la figure 4b, on peut observer le début de la deuxième transformation discontinue qui vient se superposer à la première. Cette nouvelle transformation est moins rapide et très irrégulière, d'où le nom de "puzzling". Au cours de cette deuxième transformation, le joint de grain se déplace et la zone transformée n'est plus de même orientation que la phase mère. Toutes ces réactions sont activées thermiquement.

3. 3. 2. Influence d'une déformation plastique [1 à 3]

Le laminage peut être pratiqué avant, pendant ou après toute transformation discontinue.

Les figures 5 et 6 montrent l'évolution de la dureté en fonction du temps et du taux de laminage pratiqué avant durcissement.

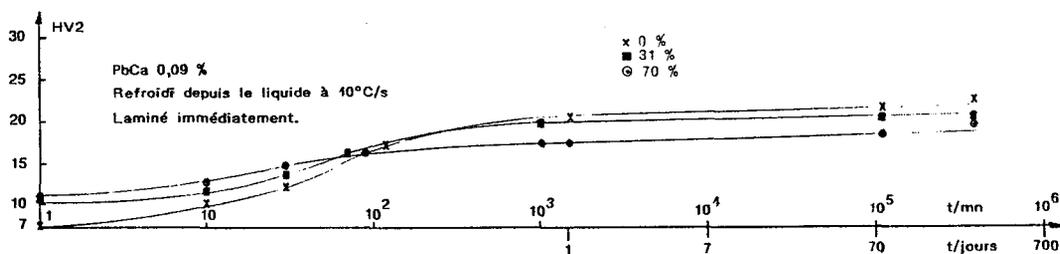


Fig 5 : Evolution de la dureté d'un alliage PbCa0,090 % en fonction du temps à 20°C pour différents taux de laminage.

Les échantillons non vieillis présentent immédiatement après laminage, une dureté plus élevée, due à l'écroutissage mais durcissent beaucoup moins ultérieurement. Ceci traduit la compétition entre les deux types de mécanismes : la recristallisation (adoucissement) et le vieillissement (durcissement). Le phénomène est d'autant plus marqué que le taux de laminage est important. La figure 7 illustre l'évolution structurale. Avec l'écroutissage, la morphologie de l'ancien grain change : aplatissement dans le sens du laminage. La transformation est toujours du type discontinu. Le nombre de site d'initiation inter et intracristallins de la transformation augmente avec le taux de déformation. Globalement, on aboutit à une structure plus fine. Les transformations observées au joint de grain et à l'intérieur du grain s'apparentent tout à fait aux mécanismes de recristallisation. Mais comme la matrice écrouie est sursaturée en calcium, la transformation discontinue emprunte les déplacements de joints de grains issus de la recristallisation. Dans le cas présent, la dureté augmente au cours de la recristallisation (figures 5 et 6).

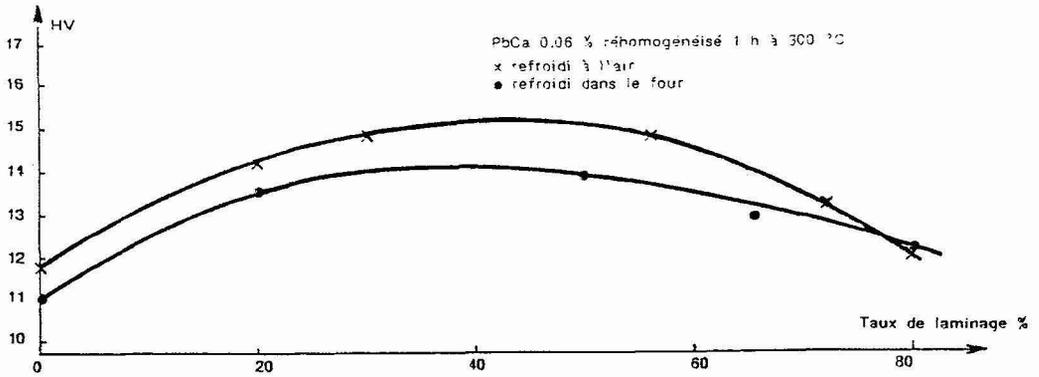


Fig 6 : Variation de la dureté d'un alliage PbCa 0,060 % en fonction du taux de laminage.

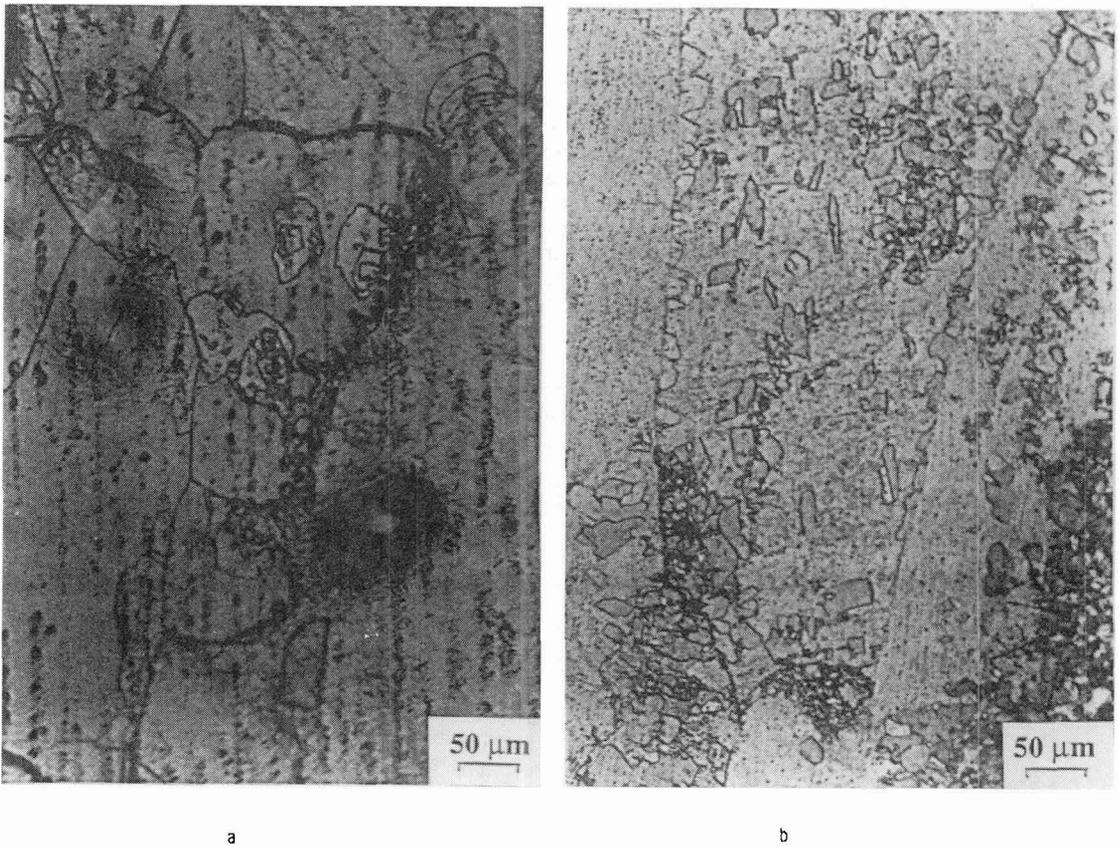


Fig. 7 : Visualisation du mécanisme de "vieillessement-recristallisation" d'un alliage PbCa 0,060 % réhomogénéisé 1 h à 300°C trempé à l'eau puis déformé. a) déformation de 10 %, attaque au temps 0-2-5-10 min. b) déformation de 60 %, attaque au temps 1 min.

La force motrice de la transformation est liée aussi bien à l'énergie d'écroutissage qu'à la sursaturation obtenue par la trempé. Ceci est bien vérifié en calorimétrie comme on peut le voir sur la figure 8. L'énergie dégagée lors de la transformation globale de recristallisation-vieillessement augmente avec le taux de déformation. Le pic vers 37°C correspond à la transformation discontinue.

Si le laminage est pratiqué après durcissement, on obtient initialement une structure légèrement plus dure. Mais cette structure d'écroutissage est instable et la dureté s'affaïsse au cours du temps par restauration et recristallisation. La dureté finale des produits écroutés après vieillissement est toujours inférieure à celle des échantillons non laminés. En calorimétrie, on observe alors un signal plat et de faible intensité.

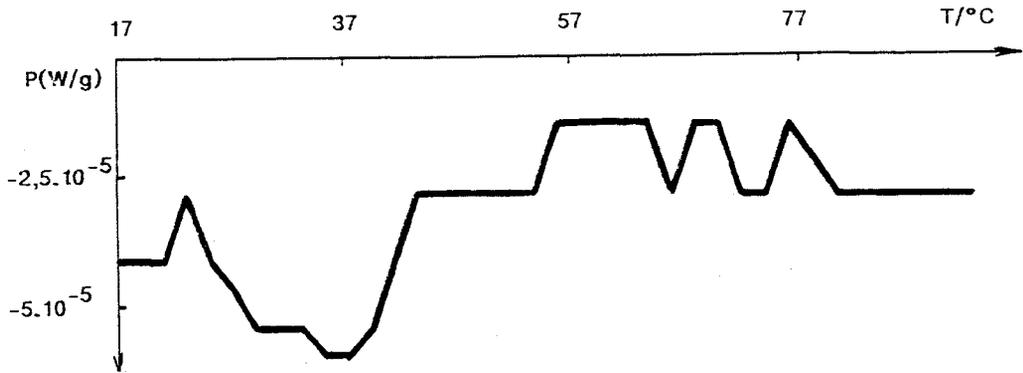


Fig 8 : Alliage Pb Ca 0,125 % brut de solidification, laminé immédiatement de 50 %. Thermogramme obtenu en température croissante à 0,5°C/min. Energie dégagée entre 17 et 92°C : 0,46 J/g.

3. 3. 3. Cinétiques de transformations [3 à 5]

Les propriétés physiques que nous avons utilisées pour mesurer le taux d'avancement sont la dureté, l'enthalpie et la vitesse de déplacement des fronts de transformation.

L'équation bien connue de Johnson et Mehl $x = 1 - \exp - (kt)^n$ (x = quantité transformée, t = temps, k et n = constantes) a été utilisée pour traduire les cinétiques de transformation discontinue. Pour la première transformation discontinue des alliages de plomb-calcium, nous trouvons une valeur de $n = 1$ qui traduit bien un mécanisme de croissance contrôlée par les interfaces. La "germination" localisée aux joints de grains est très efficace (saturation des sites) et ne contrôle pas la cinétique globale.

L'énergie d'activation a été estimée à partir des variations de dureté ou des vitesses de déplacement des fronts de transformation en fonction de la température. On trouve des valeurs de 11 à 20 kJ mol^{-1} dans les alliages PbCa (et PbCaSn) pour la 1ère transformation discontinue alors que l'énergie d'activation de l'autodiffusion du plomb est de 104 kJ mol^{-1} . Pour la 2ème et 3ème transformation discontinue, les énergies d'activation sont plus élevées. On trouve 69 kJ mol^{-1} pour la 3ème transformation discontinue avec précipitation de Pb_3Ca lamellaire dans le cas d'un alliage PbCa 0,093 %. Ainsi, dans le front de transformation, le processus de diffusion est très accéléré lors d'un mécanisme discontinu, ce qui permet de l'observer à basse température.

Des additions mineures de Bi, Al, Ag etc ... peuvent ralentir ou accélérer les vitesses de transformation [4, 5]. Nous trouvons alors des valeurs de k et de Q différentes. Pour la première transformation discontinue, on trouve ainsi une énergie d'activation de 25 kJ mol^{-1} dans le cas d'un alliage PbCa 0,055 % Ag 0,007 % et 76 kJ mol^{-1} pour la 3ème transformation discontinue dans le cas de l'alliage PbCa 0,09 % Ag 0,001 %.

Quand on écrouit une structure sursaturée, on provoque une accélération des cinétiques de transformation en même temps qu'une recristallisation plus ou moins complète. Le nombre de sites de transformation est de plus en plus grand et la vitesse intrinsèque des fronts de transformation est plus élevée. Il devient alors très difficile d'exploiter quantitativement les phénomènes observés car nous ne sommes plus en présence d'un seul processus d'évolution, mais de plusieurs qui se chevauchent partiellement. La force motrice réside alors conjointement dans la sursaturation de la matrice et dans l'énergie d'écrouissage. Enfin, pour de forts taux d'écrouissage, les différentes transformations démarrent pendant l'essai de laminage.

3. 4. Alliages PbSb : Transformation continue [7 et 8]

Les alliages PbSb (1 à 3 % Sb) présentent après trempe une solution sursaturée qui va vieillir à la température ambiante par un mécanisme de durcissement structural de type précipitation continue généralisée : α' sursaturée $\rightarrow \alpha \text{ Pb} + \beta$ précipités de 2ème phase. La 2ème phase correspond à Sb.

Après un an, ces alliages peuvent présenter un début de survieillissement de type discontinu suivant la réaction $\alpha + \beta$ finement précipitée $\rightarrow \alpha + \beta$ précipités lamellaires grossiers. A l'échelle du microscope optique, la précipitation continue durcissante n'est pas visible. Elle peut être observée en microscope électronique par transmission.

Le survieillissement est visible en microscopie optique (figures 9 et 11). La morphologie de croissance discontinue peut être très typique (figure 9). L'initiation et la croissance se font de part et d'autre d'un même joint, dans deux directions opposées. On est en présence d'un mécanisme en "S" décrit par Fournelle [15] ou développement en "double seams" décrit par Frebel et Schenk [16] (figure 9b) très fréquent dans les alliages PbCaSn.

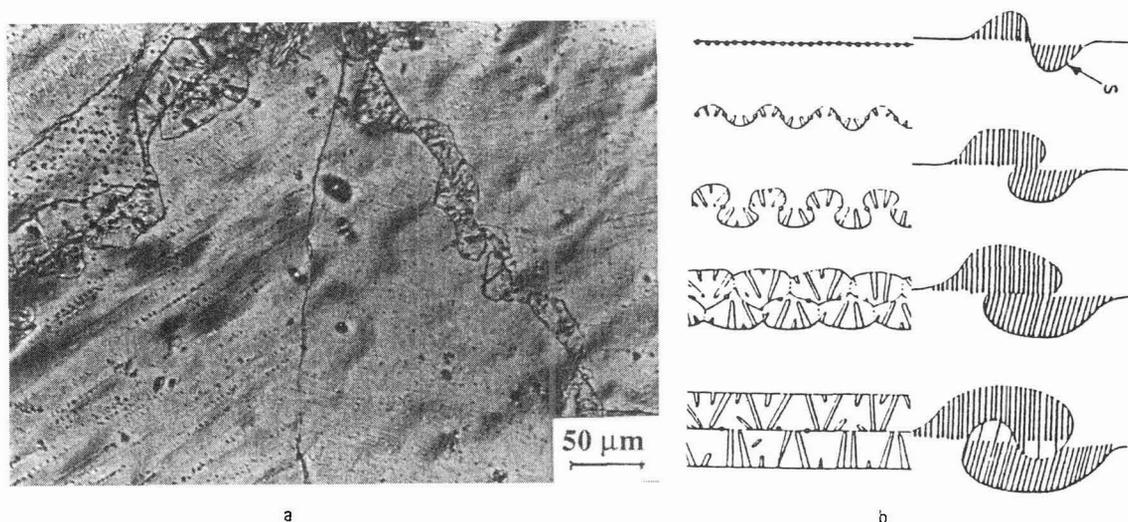
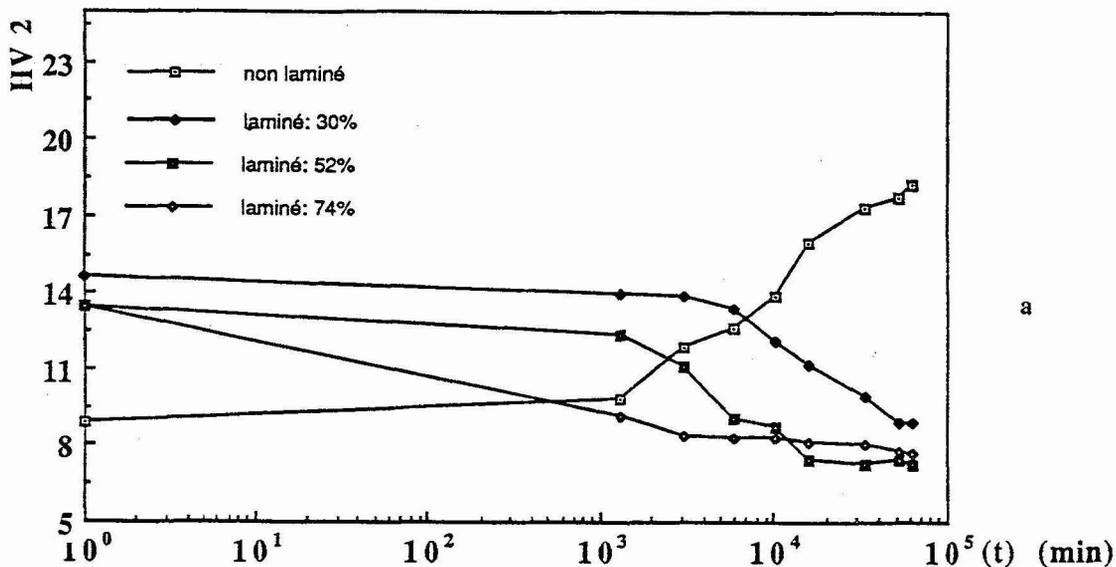


Fig 9 : Survieillessement en "S" d'un alliage PbCaSn a) Micrographie b) schéma.

La figure 10 montre dans le cas d'un alliage PbSb 1 % l'influence d'un laminage pratiqué avant (figure 10a) ou après le durcissement (figure 10b) sur l'évolution ultérieure du durcissement. Si le laminage est pratiqué avant le durcissement (figure 10a), on supprime la période d'incubation avant vieillissement qui est d'un jour environ sur le produit non écroui. On observe immédiatement après l'écroutissage un durcissement probablement dû à un vieillissement accéléré. Cependant, la recristallisation au cours du temps ramènera la dureté sensiblement au niveau d'un produit non vieilli.

Si le laminage est pratiqué après le vieillissement, l'écroutissage est immédiatement adoucissant et l'affaissement des propriétés mécaniques est d'autant plus important que l'écroutissage est plus fort. La recristallisation se poursuit dans le temps et ramène finalement la dureté au niveau d'un produit non vieilli.



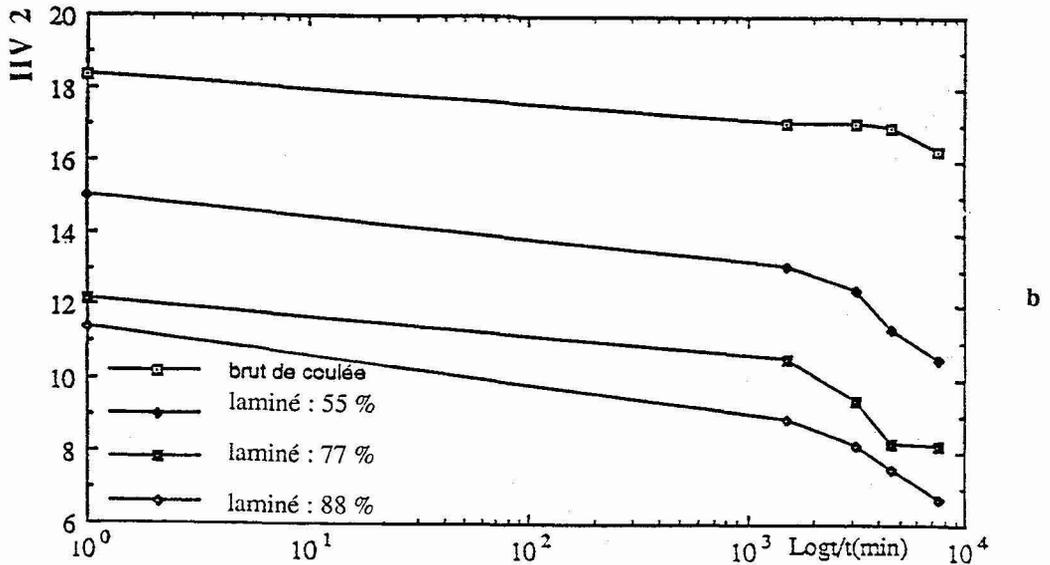


Fig 10 : Alliage PbSb1 % Sn 0,5 % réhomogénéisé à 270°C, trempé à l'eau. Variation de la dureté en fonction du temps à 20°C : a) laminé immédiatement b) vieilli 1 mois, puis laminé.

Dans les mécanismes de durcissement discontinu, nous avons vu que le front réactionnel pouvait s'identifier au front de recristallisation après un fort écrouissage. Ainsi la recristallisation peut elle être "durcissante". Il n'en est plus de même pour le durcissement continu. Un fort écrouissage entraîne dans ce cas une recristallisation classique par germination et croissance à l'intérieur des grains écrouis.

Une déformation plastique localisée peut aussi jouer le rôle d'initiation et d'accélération du survieillissement dans une matrice déjà durcie. Nous avons rencontré ce phénomène dans certains alliages PbSbSn autour des empreintes de dureté comme on peut l'observer sur la figure 11. Autour de l'empreinte de dureté, on observe la transformation discontinue de survieillissement avec les précipités lamellaires.

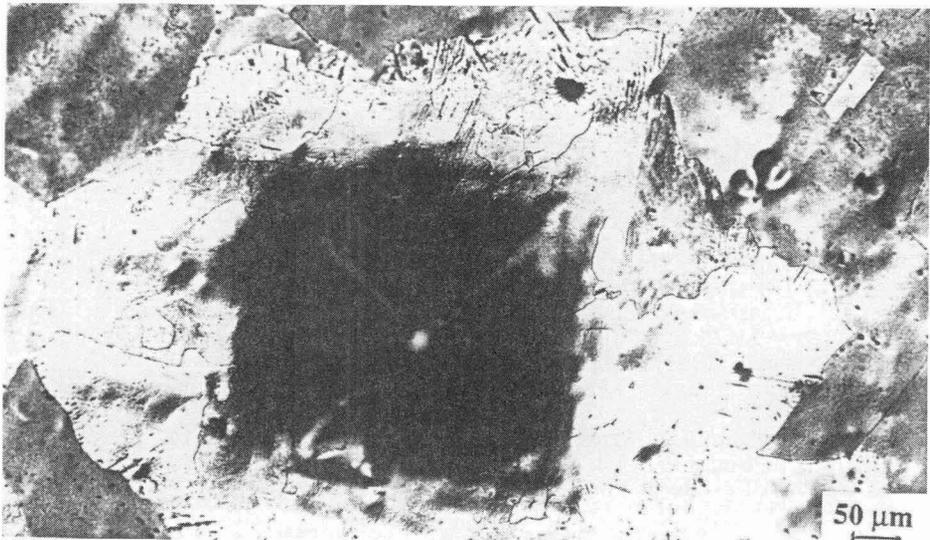


Fig. 11 : Précipitation lamellaire (survieillissement) au niveau d'une empreinte de dureté (déformation plastique). Alliage (PbSb 0,75 % Sn 1,5 %)

4. CONCLUSIONS

La caractéristique première du plomb est sa basse température de fusion, ce qui fait qu'à la température ambiante de 20°C voisine de 0,5 Tf (température de fusion en Kelvin), la diffusion est possible. Ceci peut être un avantage (facilité de la mise en forme par déformation illimitée sans recuit intermédiaire) ou un inconvénient (structures et propriétés mécaniques mal stabilisées dans le temps).

Le durcissement par écrouissage est toujours inefficace.

Les alliages sursaturés trempés évoluent à 20°C par une succession de transformations continues et discontinues plus ou moins complètes. Le mécanisme de ces transformations n'est pas toujours bien établi. Dans le cas des binaires (Pb, Ca), il pourrait s'agir d'une transformation spinodale sans précipitation. Dans le cas du binaire (Pb, Sb), il s'agit d'une microprécipitation continue en volume. Un précipité est durcissant s'il reste fin et cohérent avec la matrice. Le survieillissement intervient lorsque de gros précipités remplacent les dispersoïdes, ce qui peut se produire soit par coalescence, soit par reprécipitation discontinue lamellaire grossière. Dans le cas des alliages de plomb, c'est toujours ce second mécanisme qui prédomine au survieillissement, il est observable aussi bien dans les binaires (Pb, Ca) que dans les alliages (Pb, Sb).

Les transformations discontinues ressemblent par certains aspects à la recristallisation. Il en a découlé une certaine confusion dans la littérature.

La force motrice de ces réactions discontinues réside toujours dans le degré de sursaturation de la matrice. Le processus de croissance ainsi que la morphologie des phases obtenues sont variables : front de transformation confondu avec un plan cristallographique, déplacement irrégulier ou "puzzling", déplacement "S", précipitation cohérente ou incohérente, structure lamellaire ou autre etc ...

Les cinétiques de croissance sont du type Johnson Mehl avec $n = 1$ ce qui traduit un mécanisme contrôlé par les interfaces. La diffusion est facilitée dans le front de transformation. Les énergies d'activation sont faibles (10 à 60 kJ mol⁻¹) comparées à celle de l'autodiffusion du plomb (104 kJ mol⁻¹).

Une déformation plastique augmente la force motrice des joints et accélère les réactions : multiplication des sites de transformation inter et intracristallins, élévation de la vitesse de déplacement. On assiste alors à un processus complexe dont le résultat final est la résultante de plusieurs mécanismes, les uns durcissants (écrouissage, précipitation cohérente, transformation spinodale), les autres adoucissants (restauration, recristallisation, formation de gros précipités incohérents). A un instant donné, les propriétés mécaniques et structurales dépendent de toute l'histoire thermomécanique de l'alliage. Dans tous les cas, les propriétés mécaniques des alliages déformés sont inférieures à celles des échantillons brut de coulée. Pour restaurer le durcissement, il faut alors réhomogénéiser l'échantillon à la température du maximum de solubilité, le tremper et le laisser vieillir. On peut par ce biais obtenir une structure fine, bien recristallisée et bien homogène et cependant durcie. Pour l'instant, cette opportunité de traitement thermique du plomb allié a été très peu exploitée en milieu industriel.

Les impuretés résiduelles ou volontairement ajoutées peuvent influencer la cinétique des transformations de plusieurs façons : ancrage du joint de grain par la ségrégation, modification de l'énergie interfaciale, variation du nombre de sites de "germination" etc ...

REFERENCES

- [1] Caillerie J.L., Hertz J., Boulahrouf A., Dirand M., Hilger J.P., "9. International Lead Conference", Goslar, 20-22 octobre 1986. (Lead Development Association 1988) pp 57-67.
- [2] Hilger J.P., Boulahrouf A., Hertz J., Caillerie J.L., "I.L.Z.R.O. Battery Meeting", Paris, 28-29 avril 1988. (Lead Development Association 1989) pp 14-23.
- [3] Boulahrouf A., Thèse de l'Université de Nancy I (1989).
- [4] Bouirden L., Thèse d'Etat, Université de Nancy I (1990).
- [5] Bouirden L., Hilger J.P., Hertz J., *J. of Power Sources* **33** (1991) 27-50.
- [6] Hilger J.P., *Matériaux et Techniques* N° 6-7 (1993) 33-40.
- [7] Hilger J.P., Transformations structurales dans les alliages de plomb. Cours de formation intensive COMETT, Nancy 25-26 mars 1993. Editions du Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique, Université de Nancy I, (1993) N° ISBN 2 9505958-2-0.
- [8] Hilger J.P., "4ème European Lead Conference", Genève, 21-23 septembre 1994. (*J. Power Source* - à paraître).
- [9] Hilger J.P., Boulahrouf A., *Materials Characterization* **24** (1990) 159-167.
- [10] Williams D.B., Butler E.P., *Int. Metals Rev.* **26** (1981) 153-183.
- [11] Gust W., *Phase Transformation*, London, Institution of Metallurgists. **Vol. 1**, (1979) pp 11-27.
- [12] Turnbull D., *Acta Met.* **3** (1955) 55-62.
- [13] Beck P.A., *J. Appl. Phys.* **20**, (1949) 666-668.
- [14] Geisler A.H., *Phase Transformations in solids*. Ed. J. Wiley, New York. (1951) p 432.
- [15] Fournelle R.A., *Acta Met.* **27** (1979) 1135-1155.
- [16] Frebel M., Schenck J., *Z. Metallk.* **70** (1979) 230-240.