

NOUVELLE ÉDITION

LA MICROSTRUCTURE DES ACIERS ET DES FONTES GENÈSE ET INTERPRÉTATION

Madeleine Durand-Charre

 edp sciences

métallurgie | matériaux

LA MICROSTRUCTURE
DES ACIERS ET DES
FONTES
GENÈSE ET INTERPRÉTATION

Madeleine Durand-Charre



17, avenue du Hoggar
Parc d'activités de Courtaboeuf, BP 112
91944 Les Ulis Cedex A, France

Imprimé en France

ISBN : 978-2-7598-0735-2

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© EDP Sciences 2012

Table des matières

Première partie L'acier du forgeron

1 Du fer primitif à l'acier du forgeron

1-1 Une longue histoire du fer	3
1-2 Les trois sources du fer primitif	4
1-3 Les procédés par réduction	6
1-4 Propagation de la culture métallurgique	8

2 Les aciers damassés

2-1 L'histoire métallurgique au fil de l'épée.	13
2-2 Les épées dans la tradition des forgerons celtes	14
2-3 Les épées mérovingiennes	16
2-4 Les épées de Damas forgées en wootz	20
2-5 Les épées corroyées et feuilletées	20
2-6 A la recherche d'un art perdu	23
2-7 Les épées asiatiques	27
2-8 Les microstructures damassées contemporaines	31

Deuxième partie

Genèse des microstructures dans les alliages de fer

3 Les phases importantes dans les aciers

3-1 Les phases du fer pur.	35
3-2 Les solutions solides	37
3-3 Transformation par mise en ordre	38
3-4 Les phases intermédiaires.	40

4 Les diagrammes de phases

4-1 Equilibres entre phases condensées	45
4-2 Diagrammes résultants d'un calcul théorique	50
4-3 Les diagrammes de phases expérimentaux	53
4-4 Le système Fe-Cr-C : nappes liquidus.	54
4-5 Le système Fe-Cr-C : sections isothermes, isoplètes	58
4-6 Le système Fe-Cr-C: chemins de cristallisation	60
4-7 Le système Fe-Cr-C : domaine de l'austénite	62
4-8 Le système Fe-Cr-Ni.	66
4-9 Le système Fe-Mn-S.	69
4-10 Le système Fe-Cu-Co.	72
4-11 Le système Fe-Mo-Cr.	76
4-12 Le système Fe-C-V.	82
4-13 Les carbures mixtes	84

5 Genèse de la microstructure de solidification

5-1 Partition du soluté lors de la transformation du liquide en solide : point de vue phénoménologique	89
5-2 Partition du soluté, point de vue local.	92
5-3 L'interface en croissance	93
5-4 Evolution de la microstructure dendritique	99
5-5 Espacement des branches secondaires	104
5-6 La microstructure eutectique	107
5-7 La microstructure péritectique.	115

6 Transformation de la microstructure

en milieu liquide/solide

6-1 Les solidifications contrôlées.	121
6-2 L'analyse thermique	124
6-3 Les chemins de cristallisation	129
6-4 Les chemins de cristallisation métastables	140
6-5 La transformation péritectique	146

7 Grains, joints de grains et interfaces

7-1 Généralités	157
7-2 Caractéristiques associées aux joints de grains	163

8 La diffusion

8-1 La diffusion chimique	169
8-2 Zones affectées par la diffusion.	171
8-3 La cémentation.	177
8-4 Notion de couple de diffusion.	181
8-5 La galvanisation	182

9 La décomposition de l'austénite

9-1 Les classes de transformations en phase solide	187
9-2 Comment représenter les transformations?	188
9-3 Les mécanismes de croissance.	192
9-4 Les échanges diffusifs à l'interface	195
9-5 Formation de la ferrite et de la cémentite primaires.	200

10 La transformation perlitique

10-1 La transformation eutectoïde du système Fe-C	203
10-2 Cinétique de la transformation perlitique	207
10-3 Rôle des éléments d'addition.	208
10-4 La redissolution de la perlite	214

11 La transformation martensitique

11-1 La transformation displacive	217
11-2 Caractéristiques de la transformation	219
11-3 Morphologie de la martensite	223
11-4 Adoucissement et revenu de la martensite	227

12 La transformation bainitique

12-1 Les structures bainitiques	233
---	-----

12-2 La bainite supérieure	235
12-3 La bainite inférieure	244
13 La précipitation	
13-1 La précipitation continue	251
13-2 La précipitation discontinue	257
13-3 Evolution des précipités	259

Troisième partie

Les matériaux ferreux : aciers et fontes

14 L'optimisation des nuances d'aciers	
14-1 Qualités de comportement mécanique d'un matériau	265
14-2 Le rôle des éléments d'addition	272
14-3 Les éléments d'alliage	274
15 Macrostructures de solidification	
15-1 Les produits de solidification de l'acier	277
15-2 Structure de solidification d'un acier en coulée continue	278
15-3 La structure de solidification d'un grand lingot	281
15-4 Qualité de la structure de solidification	284
16 Macro/microstructures frittées	
16-1 Le frittage	289
16-2 Les aciers frittés en phase solide	292
16-3 Les aciers frittés avec une phase liquide transitoire	294
16-4 Les alliages frittés composites Fe-Cu-Co	295
16-5 Les aciers à haut carbone frittés	297
17 Les aciers peu alliés	
17-1 Les aciers résistants, peu alliés de construction métallique	299
17-2 Les aciers doux et extra-doux pour emboutissage	304
17-3 Les aciers multiphasés à haute limite d'élasticité, haute résistance CP, DP, TRIP	306
17-4 Les aciers ductiles à haute résistance, à effet TWIP	309
18 Les aciers à traitements thermiques	
18-1 Les traitements classiques des aciers hypoeutectoïdes	311
18-2 Les traitements spécifiques des aciers hypereutectoïdes	315
18-3 Les aciers à outils et aciers rapides	317
18-4 Le rechargement	321
19 Les aciers inoxydables	
19-1 Les aciers martensitiques riches en chrome	323
19-2 Les aciers inoxydables martensitiques durcis par précipitation	331

19-3 Les aciers inoxydables austénitiques au nickel	333
19-4 Les aciers à l'azote	338
19-5 Les aciers austénitiques au manganèse	340
19-6 Les aciers resulfurés	342
19-7 Les aciers ferritiques	344
19-8 Les aciers austéno-ferritiques	345
20 Les aciers résistant en fluage pendant une longue durée à chaud	
20-1 Les aciers ferritiques pour centrales thermiques	351
20-2 Les aciers austénitiques réfractaires	356
20-3 Les aciers durcis par précipitation	358
20-4 Les superalliages contenant du fer.	364
21 Les fontes	
21-1 Utilisation de la fonte pour les pièces moulées.	369
21-2 Phases et constituants structuraux des fontes.	370
21-3 Les fontes blanches	371
21-4 Les fontes grises	373
21-5 Les fontes à graphite nodulaire	380
22 Annexes	
22-1 Remarques générales	391
22-2 Energie d'interface.	391
22-3 Equivalents chrome et nickel	391
22-4 Quelques réactifs d'attaque classiques	392
22-5 Longueurs de diffusion	393
22-6 Détermination de la température MS	393
22-7 Effets des éléments d'alliage dans les aciers.	394
22-8 Dureté	396
23 Références	

Préface

Combien de fois ai-je entendu la question : “Y a-t-il encore quelque chose à trouver dans les aciers ? ” S’y ajoute souvent cette remarque définitive : “Depuis le temps, on sait tout sur les aciers !” Pourtant le développement de nouveaux aciers, de fonctionnalités élargies, d’applications nouvelles, s’accélère au cours des dernières décennies : plus de la moitié des aciers utilisés aujourd’hui n’existaient pas il y a cinq ans.

Ceci prouve, s’il en était besoin, les potentialités de ces alliages. A partir d’une base fer, nombreux sont les éléments susceptibles de modifier les structures, les propriétés mécaniques et physiques, et les caractéristiques de surface. Présentant la plupart des mécanismes métallurgiques – solidification, transformations de phases, précipitation, recristallisation... – les aciers offrent, après traitements thermomécaniques, une palette très large de propriétés d’emploi. La fiabilisation des outils de production, la suppression d’étapes de fabrication et le développement du contrôle non destructif en ligne, permettent de mieux maîtriser les microstructures finales pour atteindre des caractéristiques toujours plus élevées. Ainsi, l’élaboration et la mise en œuvre des aciers et des fontes continuent de poser des défis à la métallurgie, restant un moteur essentiel pour la recherche et le développement. Je ne citerai que deux exemples que l’on peut retrouver dans les pages de cet ouvrage.

Le premier cas est représenté par les aciers pour emballage, particulièrement les aciers pour boîtes de boisson. L’accroissement de la résistance mécanique de ces aciers permet d’en diminuer l’épaisseur au-dessous de 150 μm . Il est donc nécessaire de pouvoir contrôler la propreté inclusionnaire lors de la production et de limiter le nombre d’inclusions d’une taille supérieure au micromètre à une inclusion par kilomètre de tôle.

Un second exemple est lié aux transformations de phases à l’état solide. En fonction des conditions thermomécaniques et de la composition de l’acier, les conditions d’équilibre à l’interface peuvent fortement varier entraînant ainsi des cinétiques de transformation différentes de plusieurs ordres de grandeur. Du point de vue microstructural, ceci peut conduire à des pics de concentration très localisés à l’interface ; seules des techniques expérimentales de pointe, comme la microscopie en transmission à haute résolution ou la tomographie tridimensionnelle, permettent de vérifier localement ces différentes hypothèses.

Très tôt la multiplicité des structures des aciers et des fontes intrigue. L’esthétisme de certaines épées de Damas est aussi un signe de leur qualité : les microstructures renseignent sur les bonnes propriétés d’emploi. En redécouvrant ces objets, l’étude scientifique de ces structures, de la composition, de la nature, de la géométrie des dessins d’une lame, procure également les indices des modes de fabrication et d’élaboration suivis. Cet exemple historique introductif illustre le fil conducteur de l’ouvrage, le rôle central que jouent les microstructures dans les aciers et les fontes.

Les multiples transformations structurales se produisant dans les aciers lors de leur solidification et de leur refroidissement compliquent la lecture et l'interprétation des microstructures qui ne peuvent plus se suffire à elles seules. De nombreux travaux de recherche éclairent leur analyse par la compréhension scientifique des mécanismes mis en jeu et par leur modélisation. Les structures deviennent alors des "marqueurs" très locaux de la composition et des évolutions thermomécaniques ; elles conservent la mémoire des évolutions métallurgiques successives et permettent d'en quantifier les cinétiques.

Les diagrammes d'équilibre sont une base essentielle pour l'interprétation des structures. Leur détermination expérimentale s'affine par l'analyse précise des microstructures d'équilibre. Les progrès récents en modélisation permettent de compléter et d'enrichir les diagrammes expérimentaux et de simuler les structures d'équilibre. La grande originalité de ce livre réside ainsi dans un échange constant et enrichissant entre les aspects d'équilibre, les observations microstructurales, la modélisation des équilibres et des microstructures. Cette approche permet également d'aborder la diversité des aciers à partir d'une série d'exemples typiques illustrant les grandes classes de phénomènes métallurgiques. Cette démarche éclaire d'un jour nouveau l'interprétation de diagrammes parfois délicate pour le non spécialiste ; en parallèle, elle interpelle le métallurgiste expérimentateur sur les limites de l'observation et de l'interprétation des micrographies, lui évitant de tomber dans le piège des artefacts ou de conclure de façon parfois trop hâtive sans une prise en compte correcte des aspects cinétiques.

Ce balayage très exhaustif des évolutions métallurgiques dans les aciers et les fontes permet au lecteur d'aborder la dernière partie du livre qui présente de façon déductive les grandes familles d'aciers. On prend alors conscience de l'apport de la démarche scientifique dans l'élaboration de nouvelles nuances, permettant une accélération du développement et des ruptures dans l'innovation que n'aurait pas pu apporter la seule approche empirique.

Cet ouvrage trouvera naturellement sa place dans les bureaux et près des microscopes d'un large public. Il alertera les spécialistes de l'expertise et du contrôle sur la nécessité impérieuse de s'appuyer sur une compréhension scientifique rigoureuse pour l'interprétation des microstructures. Il assistera les ingénieurs de l'industrie dans leur mission de développement de nouveaux aciers répondant toujours mieux aux défis des utilisateurs. Aux enseignants, il fournira une large base d'exemples illustrant la métallurgie de façon concrète en les faisant profiter de la riche expérience capitalisée par l'auteur au travers des nombreux cas étudiés. Il ouvrira aux étudiants le monde des aciers et des fontes en leur faisant parcourir de façon pédagogique un vaste domaine de connaissances métallurgiques.

Ainsi, répondant à la curiosité et à l'envie de connaissance de ces publics variés, cet ouvrage apporte des pistes de réflexion et prouve qu'au-delà de la connaissance acquise sur les aciers et les fontes, il reste encore beaucoup à faire en poussant la science métallurgique dans ses derniers retranchements.

Jean-Hubert SCHMITT

Directeur du Centre de Recherche d'Isbergues

UGINE & ALZ - Groupe ARCELOR

Octobre 2003

Remerciements

Ma génération de chercheurs métallurgistes a pu mesurer les progrès accomplis en quelques décennies dans le domaine de l'observation micrographique. Grâce à l'immense apport technologique de la microscopie électronique, la microstructure peut être explorée dans ses moindres détails. Mais le travail du chercheur reste toujours d'analyser ses observations, de comprendre et reconstituer la genèse de la microstructure. L'interprétation d'une micrographie requiert une large culture métallurgique car souvent de nombreuses transformations ont laissé des traces à différentes échelles d'observation. Ce livre propose une présentation des notions fondamentales nécessaires à cet effet. L'éclairage est concentré sur les caractéristiques micrographiques qui sont discutées et interprétées en détails. Ce sont encore les caractéristiques micrographiques qui constituent le fil conducteur pour classer les aciers en grandes familles afin de permettre aux débutants de se repérer dans le labyrinthe des aciers. L'objectif de ce livre est de constituer un outil commode sous une présentation suffisamment compacte pour avoir sa place à côté du microscope.

Un point important dans mon propos est le rôle des équilibres de phases. La fin du 20^{ème} siècle a vu se développer les calculs thermodynamiques qui aboutissent à la détermination des diagrammes de phases à partir des grandeurs thermodynamiques de ces phases et en accord avec les déterminations expérimentales directes des limites de phases et des températures caractéristiques. Ces modélisations sont puissantes, bien représentatives et d'utilisation de plus en plus conviviale. Cependant, la banalisation excessive de tels outils, leur utilisation à la façon de boîtes noires peut conduire à une perte d'information scientifique, un "blanchiment des données" que le chercheur doit éviter en maîtrisant son information. C'est pourquoi je me suis attachée à promouvoir l'utilisation des diagrammes ternaires en prenant des exemples de systèmes à base fer, car je suis convaincue qu'ils constituent un excellent guide de raisonnement.

Mon projet a été admis et soutenu de multiples façons. Tout d'abord par Bernard Baroux pour le premier accueil pour la société Arcelor. Il m'a accordé un capital de confiance alors que le contour du contenu du livre était encore flou et s'est fait mon interprète pour défendre mon projet. Je l'en remercie très sincèrement. Je suis également reconnaissante aux membres de l'Institut National Polytechnique de Grenoble qui ont cru en l'aboutissement de ce travail, tout particulièrement Colette Allibert pour l'Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG) et Claude Bernard pour le Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgique (LTPCM).

Au point de vue scientifique, il était téméraire et un peu inconscient de m'aventurer dans des thèmes extérieurs à mes propres sujets de recherche. Relever ce défi a été possible grâce à la bienveillante disponibilité de scientifiques dans le milieu industriel ou universitaire et au sein de mon laboratoire. J'ai pu, par exemple, faire une incursion dans des terrains aussi mouvants que la transformation

bainitique grâce à des filets de sécurité constitués par mes collègues autour de Yves Bréchet. Dans le domaine des diagrammes de phases, c'est tout l'environnement du LTPCM qui a constitué le terreau et en particulier Annie Antoni-Zdziobek qui a satisfait ma boulimie de sections de diagrammes de phases calculées. Mes collègues enseignants ou chercheurs, Claude Bernard, Yves Bréchet, Catherine Colinet, Patricia Donnadiou, François Louchet, Catherine Tassin-Arques, Muriel Véron (et Francis Durand, mon mari) ont été un club de lecture très constructif. Dans le milieu industriel, je nommerai particulièrement Laurent Antoni, Pierre Chemelle, James Davidson, André Grellier, Philippe Maugis, Daniel Nesa, André Pineau, David Quidort, Pierre-Emmanuel Richy, Sophie Roure, Zinedine Zermout dont j'ai apprécié les informations et les conseils. Je remercie l'équipe technique du laboratoire (et surtout Alain Domeyne) qui m'a aidée à préparer les expériences constituant la source d'exemples.

Au cours des années, j'ai constitué une bibliothèque de micrographies électroniques de grande qualité grâce à l'aide et la compétence des membres du Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC) au sein de l'INP. Je témoigne ma reconnaissance à Jacques Garden, Laurent Maniguet, René Molins, Florence Robaut et Nicole Valignat.

En outre, de nombreuses images ont été aimablement fournies par des laboratoires ou musées extérieurs. J'ai trouvé un accueil chaleureux et une réponse positive à mes exigences sévères vis-à-vis de la qualité des images. Je remercie vivement tous les correspondants cités au fil du texte pour cette contribution précieuse.

Madeleine DURAND-CHARRE

Octobre 2003

Nouvelle édition

Après la parution de son livre un auteur trouve toujours avec regret des oublis, des fautes, quelques erreurs dont il fait la liste espérant avoir l'occasion un jour d'apporter les corrections nécessaires. C'est chose faite. Les bases d'interprétation de la microstructure n'ont guère changé, ni les diagrammes de phases, ni les micrographies; les efforts de recherche récents ont surtout porté sur la modélisation en vue de la prédiction de la microstructure. Toutefois la structure de certains chapitres a été revue, par exemple le chapitre 20, de même, quelques paragraphes ont été ajoutés ou complétés 4-4, 4-7, 6-4, 7-2, 8-2, 12-2, 16-5, 17-1, 17-3, 17-4, 18-2, 19-1, 19-5. Certains paragraphes sont des compléments à caractère pédagogique, ou bien l'apport de nouveaux documents comme les micrographies MEBFEG illustrant la précipitation de cémentite dans un acier examinée dans une large gamme d'échelles. D'autres combient des oublis comme les aciers Corten, la ferrite aciculaire, ou constituent une mise à jour comme les aciers multiphasés ou les eutectiques métastables du système Fe-W-C. Enfin pour faciliter l'utilisation pratique du livre, l'index a été enrichi de nombreuses entrées.

Madeleine DURAND-CHARRE

Mai 2012

Première partie

L'acier du forgeron

*« To those craftsmen whose intuitive understanding provided the seed from which metallurgical science grew »*¹ C.S. Smith, in “A History of Metallography” [Smi65].

*«The smith created his artefacts by taming the divine element of fire; and it is significant that the only human craft which was found sufficiently worthy to be practised by one of the Olympian gods - Hephaistos/Vulcan - was that of the smith.»*², H. Nickel in “Damascus Steel” of M. Sachse [Sac94].

-
1. A ces artisans dont la compréhension intuitive des matériaux a été le germe à partir duquel la science métallurgique s'est développée.
 2. Le forgeron a créé ses objets en domptant le divin feu; et il est significatif que le seul métier humain qui soit jugé suffisamment digne pour être pratiqué par un dieu de l'Olympe (Hephaistos/Vulcain) soit celui de forgeron.

This page intentionally left blank

1

Du fer primitif à l'acier du forgeron

« Si tu veux savoir où tu vas, regarde d'où tu viens. »
Proverbe sénégalais

1-1 Une longue histoire du fer

L'histoire du fer est très longue : elle s'étend sur sept millénaires. La présence de fer est attestée par des fragments ou de menus objets tels que perles, lames, incrustations décoratives qui ont été trouvés dans des sites archéologiques. Les découvertes les plus anciennes remontent à l'époque dite préhistorique autour de 5000 ans av. J.-C. en Irak (Samarra), en Iran (Tépé Sialk) et en Egypte à El Gerseh. Les découvertes de la période du bronze ancien (3000–2000 ans av. J.-C.) et du bronze moyen (2000–1600 av. J.-C.) se situent toutes sur une large bordure est et sud-est du bassin Méditerranéen en Mésopotamie, en Turquie, en Egypte et à Chypre.

Les textes fournissent des témoignages comme les inscriptions murales du *Livre des morts* par exemple, ou des papyrus. Ce ne sont pas des repères fiables parce que la traduction des termes anciens reste ambiguë. Certaines civilisations ne semblent pas avoir reconnu le fer comme un élément distinct du cuivre et lui donnent l'appellation de cuivre noir comme le cuivre non raffiné. Les références au métal noir ou au métal venu du ciel peuvent s'appliquer au fer, mais aussi à l'hématite ou à un métal quelconque. De plus, la présence d'objets en fer n'implique pas une connaissance métallurgique de la fabrication du fer car il existe du fer naturel directement disponible sous forme métallique : le fer météorique et le fer à l'état natif dit tellurique.

La métallurgie du fer est apparue dans les sociétés antiques postérieurement à celle de l'or et du cuivre. L'apparition est située en Asie Mineure, chez les Hittites, entre 1400 et 1700 av. J.-C. Cette affirmation est trop simplificatrice dans la mesure où elle sous-entend que la découverte du fer a été faite en un seul lieu à partir duquel elle s'est diffusée. L'objectif de ce premier chapitre est d'éclairer un peu l'aube de la métallurgie du fer.

Le deuxième chapitre est consacré à l'essor artisanal de la manière de forger le fer à travers le monde. Les forgerons ont su empiriquement utiliser les multiples possibilités des

alliages fer-carbone. Avec des moyens très rudimentaires, des connaissances sommaires, ils ont inventé des savoir-faire et réussi à fabriquer des objets d'une grande diversité et de qualité. C'est pourquoi l'étude de la microstructure de ces chefs-d'œuvre anciens s'inscrit tout à fait dans le thème de ce livre.

1-2 Les trois sources du fer primitif

Le fer le plus ancien était dans la plupart des cas du *fer météorique* qui est la forme la plus primitive du fer utilisé par l'homme (voir figure 1-2-1). C'est la présence de nickel en proportion importante qui le distingue des autres catégories de fer. Or, le nickel est présent dans la plupart des objets de l'époque préhistorique et même des époques de bronze ancien et du bronze moyen. Le fer trouvé sous forme de météorites métalliques ou *sidérites* était travaillé comme une pierre. Au Groenland, trois météorites parmi les plus massives jamais trouvées (estimée à 36t pour la plus grosse), ont servi à l'approvisionnement des esquimaux pendant des générations. En Amérique, les indiens aztèques, mayas et incas ont utilisé du fer météorique bien avant d'en connaître la métallurgie. Ils le considéraient comme extrêmement précieux et l'utilisaient pour faire des décors de bijoux ou d'objets religieux. En Egypte, la lame d'un magnifique poignard d'apparat trouvé à Thèbes dans la tombe du pharaon Toutankamon (1350 av. J.-C.) a été identifié comme fer météorique. Cette pièce fait partie d'un couple d'objets, l'autre est en or.

Enfin, ce fer a un caractère divin, souligné par Eliade [Eli77] « Retenons cette première valorisation religieuse des aéroolithes : ils tombent sur la terre chargés de sacralité céleste, ils représentent donc le Ciel. De là, très probablement, le culte voué à tant de météorites ou même leur identification à une divinité : on voit en eux la *forme première*, la manifestation immédiate de la divinité. »

Le fer *tellurique* est trouvé à l'état natif dans des basaltes ou autres roches sous forme de petits grains ou nodules. Il contient souvent beaucoup de nickel jusqu'à 70 %. Ce fer, plus rare que le fer météorique, a quelquefois été retrouvé dans des objets précieux.

Le nom de *fer terrestre* est donné au métal fabriqué à partir de minerai (la magnétite Fe_3O_4 ou l'hématite Fe_2O_3); il est normalement exempt de nickel. Un tel fer a aussi été trouvé parmi les objets de la période préhistorique. Quelquefois ce sont de simples morceaux d'oxydes de fer trouvés dans plusieurs sites en Egypte, à Gizeh dans la vallée du Temple et la pyramide de Chéops (2500 av. J.-C.), à Abydos (2200 av. J.-C.). L'authenticité de ces premiers objets est souvent contestable et contestée parce qu'il n'en reste qu'un amas de rouille difficilement reconnaissable. Le nombre de vestiges est réduit.

Le fer non météorique le plus ancien apparaît sous forme de petits objets décoratifs, d'incrustations dans des bijoux en or ou de menus objets de culte. Une explication proposée est que ce fer est un sous-produit de la fabrication de l'or. La magnétite, très présente dans les sables aurifères de Nubie, aurait été entraînée et réduite en même temps que l'or. Une couche de fer pâteux est susceptible de flotter dans le laitier au dessus de l'or

Figure 1-2-1 :

Photographie d'une section de météorite. A remarquer les aiguilles imbriquées, assez grossières.

Le fer météorique est un alliage fer-nickel avec environ 7,5 % de nickel (entre 5 et 26 %) et un peu de cobalt (0,3–1 %), des traces de soufre, de phosphore et de carbone. Il est relativement malléable et constitue presque exclusivement un des trois types de météorites. Il est issu de l'arrachement de matière depuis les couches profondes d'une planète. Les basses teneurs en nickel des zones métalliques sont constituées



majoritairement de kamacite (ferrite cubique centré, α), les fortes teneurs de ténite (austénite cubique faces centrées, γ). C'est pour de tels météorites que la structure aiguillée de la ferrite a été mise en évidence par Widmanstätten, structure qui porte son nom. Les aiguilles de ferrite se développent dans des directions cristallographiques privilégiées définissant un octaèdre. Maintenant cette appellation s'applique à une structure dans laquelle les phases croissent en phase solide avec des relations d'accolement privilégiées entre des plans à bas indices : $\langle 110 \rangle \alpha \parallel \langle 111 \rangle \gamma$. C'est la structure retrouvée pour des aciers de composition similaire mais beaucoup moins grossière que dans le cas de ce météorite.

Une réaction eutectoïde entre la kamacite et la ténite a été invoquée pour expliquer cette structure. En fait, les calculs thermodynamiques montrent qu'une telle séparation de phases est possible à partir de pressions de 100 à 150 kbar [Bér96]. L'alliage a pu effectivement être exposé à de telles pressions au cours de sa formation. Quelquefois la microstructure est tellement grossière, avec des plaquettes larges de plusieurs millimètres, qu'une formation en phase solide paraît peu probable. Dans ce cas, l'hypothèse avancée est que les grandes aiguilles se seraient formées par solidification lente, dans des conditions de microgravité [Buc75], [Bud88].

Echantillon provenant du cratère Henbury en Australie, largeur environ 8,5 cm.

Document Mineralogical Research Company

fondu. Une autre possibilité est que des oxydes de fer aient été volontairement associés aux autres oxydes servant de fondants pour la fabrication des bronzes.

Plusieurs archéologues ont maintenant la conviction que le mode d'obtention du fer par réduction de minerais a été découvert très tôt, antérieurement à 2000 av. J.-C., en plusieurs lieux différents. Le fer non météorique a été détecté sans être toujours accompagné de traces d'une exploitation dans les sites à proximité. En Egypte, il n'y a aucun indice d'une métallurgie du fer, ni de trace d'exploitation des gisements pourtant abondants. Cette lacune est expliquée par l'absence de forêts capables de fournir le charbon de bois nécessaire.

En définitive, il y a eu une longue période de plusieurs millénaires entre les premières datations fiables du fer et l'âge du fer proprement dit. Plusieurs causes pourraient expliquer les longs balbutiements de cette métallurgie primitive. La plus évidente est la difficulté de mise en œuvre. Les procédés acquis pour le cuivre et l'or ne s'appliquent plus et surtout une température plus élevée est nécessaire. Le fer de cette période a été qualifié de fer *accidentel* [Bér94]. Une cause est peut être tout simplement le fait que le fer obtenu par les procédés les plus primitifs de réduction du minerai n'est pas un matériau intéressant. Il est pur, très

malléable, donc utilisable seulement pour des ornements, mais en aucun cas pour des outils ou des armes car il est trop mou. Il est rare, donc très précieux, et sa valeur a pu dépasser de plusieurs dizaines de fois celle de l'or. Enfin et surtout, *le fer rouille* et se transforme en oxyde de fer rouge. Cette dernière propriété est probablement la raison des multiples tabous et interdits religieux qui le font considérer comme un matériau impur, maudit pour sa dégradation. Chez les Egyptiens, le fer était haï et considéré comme un des attributs du dieu Seth au même titre qu'une chevelure rousse. Il était d'ailleurs nommé "os de Seth". Plus tard, les Israélites de l'époque du roi David manifesteront une aversion semblable, interdisant toute utilisation d'outils en fer pour tailler les pierres d'un autel. Les Grecs de l'époque classique créeront une prière pour prévenir la rouille. Il sera en d'autres époques déconseillé de l'utiliser pour tailler les herbes, la viande. En Afrique, les outils en fer seront accusés d'éloigner la pluie des terres labourées avec. La littérature abonde en anecdotes révélatrices.

Depuis la deuxième moitié du 20^{ème} siècle, la découverte de nouveaux sites archéologiques, l'utilisation de techniques de caractérisation métallurgique modernes et une méthodologie devenue très rigoureuse ont fait beaucoup progresser les recherches en paléométallurgie. Les quelques références suivantes peuvent servir d'initiation à ce sujet très vaste : [For64], [Smi65], [Tyl87], [Ple88], [Moh90], [And91].

1-3 Les procédés par réduction

Le minerai

Le fer est, après l'aluminium, l'élément métallique le plus répandu sur la croûte terrestre. Il se trouve sous forme de minerai constitué principalement d'oxydes (magnétite, hématite et limonite) et de carbonates (sidérite : pyrite et marcassite). La préparation de lavage et de concassage du minerai est la même que celle pratiquée pour les autres minerais. Les gisements sont très nombreux dans l'est du bassin méditerranéen. Certains étaient reconnus grâce à la couleur rouge du sol due à la rouille et ils étaient exploités et utilisés comme pigments : ce sont les ocres bruns, jaunes ou rouges de l'Egypte antique. Plus à l'est et au nord-est de l'Asie Mineure, les gisements sont accompagnés de traces d'exploitation comme en Syrie et en Cappadoce où ils ont été parmi les premiers à avoir été exploités à une grande échelle. Citons Germanicia au nord de la fameuse ville de Doliche, berceau de la métallurgie primitive du fer, les sites de production de Tabriz en Perse et la plaine de Persépolis où se trouvent des vestiges prouvant un travail primitif du fer. Toute cette région a une culture métallurgique très ancienne, probablement la plus ancienne, puisque les Assyriens connaissaient la réduction du minerai de fer depuis le 19^{ème} siècle av. J.-C. La présence de gisements riches a favorisé la lente expansion vers l'est en Europe centrale, Italie du Nord, Est de l'Espagne, France et Angleterre.

Certains minerais ont été réputés sans doute à cause de la présence naturelle d'éléments d'alliage ; par exemple le manganèse (Siegerland en Allemagne), le nickel (certains minerais

grecs ou corses) ou le phosphore (minerai lorrain) qui est durcissant mais aussi fragilisant [Sal57], [Ype81].

La préparation

La forme la plus primitive du fer était préparée sous forme d'un agglomérat spongieux de fer non fondu, appelé loupe. Le minerai était chauffé en présence de charbon de bois afin de le réduire dans une installation sommaire constituée parfois d'un simple trou dans le sol. Une fois les scories les plus grossières éliminées, l'agglomérat était ensuite martelé vigoureusement à chaud pour éliminer les scories résiduelles ou battitures et donner une masse plus compacte. Une fois débarrassé des plus grosses inclusions, le fer qui reste est du fer pur et il est malléable. Il est relativement facile à travailler mais ses qualités mécaniques sont médiocres.

Les premiers fours étaient disposés de façon à profiter le plus possible d'une ventilation naturelle. Il y a eu aussi probablement très tôt l'utilisation de soufflets rudimentaires en peaux d'animaux. Quelques vestiges de fonte découverts parmi les scories tendraient à prouver que la température obtenue était quelquefois assez élevée pour arriver à fusion, mais, dans ce cas, le résultat était considéré comme un déchet. Une telle fonte est dure, cassante et ne peut pas être travaillée. Les facilités d'approvisionnement en bois et en matériaux réfractaires pour construire les fours à proximité en minerai conditionneront l'acquisition de nouveaux savoir-faire.

Le développement du fer a pris son essor seulement lorsque des méthodes ont été trouvées pour lui donner une meilleure tenue mécanique. Le premier moyen acquis a été l'incorporation de carbone par diffusion dans des morceaux ou des plaques minces en milieu réducteur et carboné. La carburation se fait dans une gamme de température élevée par contact du fer avec une source de carbone ou une atmosphère carburante de CO au moyen du charbon de bois. Ce traitement n'induit qu'une carburation superficielle avec une pénétration au plus de l'ordre du millimètre. De ce fait, la carburation ou cémentation ne peut être effectuée que localement pour renforcer une zone, pointe ou tranchant, ou bien sur du fer très divisé en granules ou feuilles amincies. Le fer carburé, plus dur et plus fragile, est mélangé, soudé au fer doux par martelages répétés à chaud. Si le travail du métal est intense, il se produit une homogénéisation par écrasement des grains et interdiffusion du carbone, mais l'opération comporte des risques d'oxydation et de perte de carbone. Cette méthode s'apparente au frittage moderne. Le matériau obtenu est très hétérogène comme en témoignent des objets datés des premiers siècles av. J.-C. et les propriétés mécaniques sont mauvaises. L'amélioration de la qualité du fer apparaît comme une nécessité pour obtenir une plus grande ténacité [Le_99]. L'évolution naturelle est la fabrication de matériaux composites par soudage en disposant astucieusement le fer plus pur ductile et le fer carburé plus cassant.

La nitruration (plus exactement une tentative de nitruration) a été pratiquée de manière totalement empirique, en mêlant des déchets organiques azotés avec le charbon. A un stade plus évolué, il y a eu l'utilisation de poteyages confectionnés selon des recettes

traditionnelles incorporant certains ingrédients *magiques* comme la fiente, le fumier, pourvoyeurs de carbone et d'azote. Mais la contribution au durcissement est minime. La connaissance qui a été transmise relève sans doute plus de la légende que du savoir-faire.

La trempe

Le refroidissement rapide par trempe d'un objet en cours de forgeage contribue dans tous les cas à durcir plus ou moins. La formation de martensite très durcissante demande un certain degré de carburation du fer, une *aciération*. Ce dernier traitement consistant à chauffer du fer en présence de charbon de bois avait bien été trouvé dès le 2^{ème} millénaire av. J.-C., cependant, la présence de martensite a rarement été attestée. En fait, la martensite est difficile à reconnaître sur les objets préhistoriques à cause de l'état trop corrodé, car elle est plus sensible à l'attaque que le fer pur. Quelques rares objets témoignent de la connaissance de techniques de transformation du fer en acier et de la trempe aux 13^{ème} et 12^{ème} siècles av. J.-C. Par exemple, un pic de mineur de cette époque a été trouvé au mont Adir en Galilée : il présente des lattes de martensite légèrement revenue.

Lorsque l'acier est très carburé comme le wootz décrit plus loin, la formation de martensite est seulement partielle et elle est fragilisante. Elle est donc à proscrire. Le refroidissement modérément rapide a seulement pour but de garder une structure fine et qui peut être fort complexe (voir § 2-1). En définitive, *il faut se garder d'associer systématiquement la trempe à la formation de martensite.*

1-4 Propagation de la culture métallurgique

De l'Asie Mineure à l'Europe

Vers 1500 av. J.-C. la façon de préparer le fer par la méthode de réduction sans fusion est bien connue et pratiquée dans la région du Caucase vers le nord-est de la Turquie. Le savoir-faire métallurgique s'est propagé lentement vers l'ouest pendant plus d'un millénaire. Quelques périodes et lieux servent de repères :

- Vers 1400–1200 av. J.-C. : les ustensiles et armes en fer apparaissent chez des Hittites au sud de la mer Noire mais restent beaucoup plus rares que les objets en bronze. Ils ne sont d'un usage courant que vers 1200 av. J.-C. On peut dire que *l'âge du fer aciéré a vraiment commencé vers 1200 av. J.-C.* et s'est répandu à partir des montagnes arméniennes.
- Vers 1100 av. J.-C., le fer est produit au proche Orient et aussi dans le sud de l'Europe, en particulier en Grèce Mycénienne et à Chypre grâce à la présence de minerai abondant où il sert à la fabrication de petits objets. La production atteint une grande expansion dans cette région vers 900 av. J.-C.
- Vers 900 av. J.-C., la production a atteint l'Europe Centrale: la civilisation de Hallstatt connaissait la technique de durcissement par carburation mais c'est surtout la civilisation celte de la Tène qui a beaucoup développé le travail du fer à la fois en qualité et en volume.

DU FER PRIMITIF À L'ACIER DU FORGERON

Hallstatt est le nom d'un village en Autriche où des fouilles ont mis à jour un riche cimetière de l'âge du fer. Les objets sont datés entre 1200 et 500 av. J.-C. La troisième période de Hallstatt dite "Hallstatt C", soit 800–600 av. J.-C., correspond au début de l'âge du fer.

La Tène, situé au nord du lac de Neufchatel en Suisse, est un autre site archéologique très riche (500–50 av. J.-C.) qui a donné son nom à un style. La culture de la Tène fait partie de la culture de Hallstatt mais elle plus homogène et davantage représentative de la culture celte. Les objets métalliques en or et en bronze sont ornés de riches décors imaginatifs. Le style artistique est très homogène, à tel point que certains ont pensé qu'un seul artiste, "le maître de Waldalgesheim", en était à l'origine.

- Vers 600 av. J.-C., la métallurgie du fer se répand en Italie centrale chez les Etrusques, puis au nord des Alpes. Les Etrusques et les Catalans ont développé une métallurgie évoluée de façon apparemment indépendante des Celtes, dès le 7^{ème} siècle av. J.-C., probablement grâce aux nombreux échanges commerciaux à travers la Méditerranée.
- Entre 500 et 300 av. J.-C., la production atteint toute l'Europe, la culture celte a diffusé jusqu'en Espagne et en Irlande, dernier bastion où elle a résisté à l'invasion romaine. Le savoir faire métallurgique apparaît alors comme un trait dominant de la culture celte.
- A la fin de la période de la Tène (premier siècle av. J.-C.) les forgerons celtes avaient inventé le procédé de corroyage de fer doux et de fer aciéré. Ils savaient souder des plaques ou des fils et les travailler par forgeage en structures feuilletées rudimentaires.

Propagation du wootz à travers le monde arabe

Un acier indien a connu une renommée légendaire sous le nom de *wootz* dont la mention remonte vers la période 500–200 av. J.-C. [Fig91]. Il s'agit d'un acier riche en carbone dont la préparation s'effectue suivant une tradition bien établie et qui semble avoir duré pendant des siècles. Le minerai, une magnétite riche en fer, est soigneusement trié, broyé, lavé de sorte que la réduction se fait à partir d'un mélange très enrichi en fer. Au fer brut de la loupe ainsi obtenue, sont ajoutés du charbon de bois de bambou et des feuilles de plantes spécifiques pour constituer une charge qui est scellée dans de la craie brute. L'acier était fabriqué par petites charges ; chacune enfermée dans une poterie servant de creuset. Une vingtaine de charges étaient longuement chauffées jusqu'à fusion, ou au moins jusqu'à une fusion partielle. Une fois retiré du creuset, le produit obtenu est un petit lingot appelé *cake* pesant environ 2 kg [Pra95]. Du fait de sa haute teneur en carbone, jusqu'à 1,5 %, le wootz est bien différent de tous les autres fers de réduction. Des éléments à l'état de traces comme le vanadium ou le titane ont pu jouer un rôle déterminant sur les performances de cet acier ; ils étaient sans doute apportés par le charbon de bois particulier ou les plantes ajoutées. Le wootz a été largement exporté depuis l'Inde, primitivement vers l'Asie, et ensuite vers le Moyen Orient, Iran, Turquie jusqu'en Russie. Son succès a duré plus de 2000 ans et s'est étendu au monde entier.

La métallurgie en Chine

Le fer de réduction semble avoir été connu en Chine mille ans av. J.-C. La coulée de la fonte a été inventée précocement vers les 6^{ème} et 5^{ème} siècles av. J.-C. Il en a résulté une

rayon atomique des éléments légers 38
 rayon des sites interstitiels 37
 réactifs d'attaque 392
 réactions (définitions) 48
 rechargement 321
 recristallisation 267
 redissolution
 de la perlite 214
 des carbures 138, 216
 refusion 154
 règle
 de la tangente 49–50
 de la variance 46
 de voisinage 47
 du barycentre (et règle du levier) 47
 du levier 89
 relations d'orientation
 M23C6/austénite 328, 335
 martensite 218
 perlite 205
 restauration 267
 rétrodiffusion 129
 revenu 228, 229, 249, 312, 329, 331, 365
 réversible (conditions) 48, 60, 61, 62, 89, 219
 rôle des éléments d'alliage
 compromis résistance/ténacité 302
 niobium 306
 résumé 274–275
 voir alphas, gammas et sigmas
 rupture 270, 386

S

Sandelin (effet) 185
 Scheil-Gulliver
 chemin de cristallisation 60, 132
 modèle 91
 rétrodiffusion 129
 solidification dirigée 122
 solidification péritectique 115
 ségrégation
 banding 176
 dans les carbures 134
 dendritique 95, 129, 226
 intergranulaire 164
 mésoségrégation 284
 ségrégation majeure 281
 séquence d'empilement 36, 41, 44
 sigma
 étapes de précipitation 338
 formation 336
 phase sigma-(Fe,CO₃Ni)(Cr,Mo,W) 43

sigmas 76, 275, 338, 394–395
 sites d'insertion 36
 solidification
 dirigée 121–124, 136–137
 genèse de la microstructure 89–99
 interrompue par trempe en cours d'ATD
 128, 149, 153
 voir coulée continue, lingots
 solidus 61
 solutions solides 37–38, 268
 sous-réseaux 53, 81
 spinodale
 précipitation 254
 stabilisés (aciers dits) 336
 stabilité thermique 351–367
 structures cristallographiques
 composés A3B 361
 généralités 35–44
 intermétalliques 43
 modélisation des phases 53
 ordonnées 39
 sulfures
 diagramme de phases Fe-MnS 71
 marquage des transformations d'un acier
 152
 morphologie dans un acier dit resulfuré 343
 morphologie eutectique 115
 structures cristallographiques 42
 superalliages 364–367
 718 364
 à faible coefficient de dilatation 367
 compositions 357
 surfusion
 compétition eutectique blanc/eutectique
 gris 112, 375
 constitutionnelle 93
 croissance de l'austénite péritectique 98
 différentes contributions 96
 en analyse thermique 98, 125
 eutectiques métastables 140
 syntactique
 réaction 48

T

taille de grains 166, 265
 taille des précipités 321, 328
 température
 A1, A3 192
 mesure de la température de liquidus 125
 Ms 222–223, 393
 transition ductile/fragile 271, 302
 temps local de solidification, voir espace-
 ment des branches secondaires

INDEX

- ténacité 269–271, 302
 - tétraédrique (site) 36
 - thermogrammes
 - d'analyse thermique simple 124
 - d'ATD 127, 147
 - Titanic 271, 301
 - TPC, voir phases compactes
 - traitements de surface
 - cémentation 177–181
 - galvanisation 182–186
 - trempe superficielle 313
 - voir rechargement, grenailage
 - traitements thermiques
 - de surface 313
 - des aciers à outils 321
 - des fontes grises 387
 - généralités 311–313
 - maintiens de très longue durée 354
 - superalliages 367
 - tranchant 329
 - transformations
 - bainitique 233–235
 - classes 187
 - martensitique 219–223
 - mise en ordre 38–40
 - perlitique 203–214
 - représentations 188–192, 208
 - transition ductile/fragile (voir ténacité, température)
 - trepabilité 273, 275, 311
 - trempe
 - en cours d'ATD 128, 153
 - en cours de solidification dirigée 123, 130, 136–137
 - étagée 387
 - fluides de trempe 192
 - TTT, TRC voir courbes de transformation
- ## V
- Villella 392
- ## W
- Widmanstätten 5, 200
 - wootz
 - appellations 32
 - étude micrographique 317
 - fenêtre de forgeage 19
 - le secret 23–27
 - préparation 9
- ## Z
- Z, phase Z NbCrN 42, 355
 - zone appauvrie, zone déchromée 171–174, 246
 - zone colonnaire 280
 - zone de peau 279
 - zone équiaxe 279