



HAL
open science

Recristallisation Dynamique au Cours de la Déformation à Chaud de Quatre Nuances de Bronze à 9% d'Etain

S. Andrieu, M. Pernot, B. Bayle, F. Montheillet

► **To cite this version:**

S. Andrieu, M. Pernot, B. Bayle, F. Montheillet. Recristallisation Dynamique au Cours de la Déformation à Chaud de Quatre Nuances de Bronze à 9% d'Etain. *J. Phys. IV*, 1995, 05 (C3), pp.C3-187-C3-196. 10.1051/jp4:1995316 . jpa-00253682

HAL Id: jpa-00253682

<https://hal.science/jpa-00253682v1>

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.

Recristallisation Dynamique au Cours de la Déformation à Chaud de Quatre Nuances de Bronze à 9% d'Étain

S. Andrieu, M. Pernot*, B. Bayle** et F. Montheillet**

Laboratoire de Recherche des Musées de France, 6 rue des Pyramides, 75041 Paris cedex 01, France

** UMR 9934, Faculté des Sciences, Université de Bourgogne, 6 boulevard Gabriel, 21000 Dijon, France*

*** Ecole des Mines de Saint Etienne, Centre Sciences des Matériaux et des Structures, 158 cours Fauriel, 42023 Saint Etienne cedex 01, France*

Résumé

Pour cerner les techniques métallurgiques des artisans protohistoriques, il est nécessaire de connaître les évolutions microstructurales obtenues selon les déformations imposées.

La compression à chaud de deux bronzes industriels (contenant soit 0,026% soit 0,26% de zinc) et deux bronzes «archéologiques» (contenant soit 0,5% de soufre soit 0,5% de soufre et 0,5% de plomb) permet les observations suivantes :

- Les comportements des bronzes «archéologiques» sont très similaires : jusqu'à 600°C pour $\epsilon = 0,1$ on n'observe pas de recristallisation ; pour $\epsilon = 1,2$ on observe une recristallisation en collier le long des joints de grains. À 750°C la recristallisation semble homogène dans tout le matériau.

- Pour les deux bronzes industriels, on observe à 750° C une recristallisation dynamique en collier. Pour le bronze contenant 0,26% de zinc, une deuxième recristallisation a ensuite lieu dans les grains déjà recristallisés, d'où un affinement de la taille des grains et un adoucissement de la contrainte.

La pureté du bronze semble donc être un paramètre déterminant dans son comportement à chaud. Nous avons ainsi mis en évidence l'existence d'un phénomène d'affinement de grain qui ne semble pas jusqu'à présent avoir été décrit dans la littérature.

Abstract

In order to restore the metallurgical techniques of protohistoric artisans, it is necessary to investigate the microstructural changes produced in various working conditions.

Hot compression experiments carried out on two industrial bronzes (containing 0,026% and 0,26% zinc, respectively) and two «archaeological» bronzes (containing 0,5% sulphur, and 0,5% sulphur plus 0,5% lead, respectively) have led to the following results :

- The behaviours of the two archaeological bronzes are quite similar : up to 600°C, recrystallization has not yet occurred for $\epsilon = 0,1$, whereas a necklace recrystallization is observed along the grain boundaries for $\epsilon = 1,2$. At 750°C, recrystallization appears to be homogeneous within the material.

- In the industrial bronzes, necklace dynamic recrystallization is observed at 750°C. For the bronze with 0,26% Zn, a second recrystallization then takes place in the already recrystallized grains, which produces grain refinement and flow softening.

The purity of bronze has thus revealed to be a critical parameter for hot working behaviour. In particular, a mechanism of grain refinement was discovered, that does not seem to have been previously reported in the literature.

1. INTRODUCTION

1.1. Problématique archéologique et industrielle

L'archéométrellurgie s'intéresse aux activités métallurgiques des cultures du passé. Un des sous-ensembles de cette discipline est la restitution des procédés de formage des objets archéologiques. Il s'agit donc d'un domaine de recherche qui s'appuie sur les connaissances et les méthodes de l'archéologie d'une part, et de la science des matériaux d'autre part, dans le but final de déterminer la manière selon laquelle l'objet a été fabriqué (coulée, martelage à froid ou à chaud, recuits, etc.). Pour arriver à ce but, qui relève d'un travail de longue haleine, il est bien évidemment nécessaire d'utiliser les acquis concernant la métallurgie obtenus par la science de la période contemporaine. Or à l'heure actuelle, très peu de données industrielles existent relatives aux alliages de cuivre en général, et aux bronzes en particulier. C'est la raison pour laquelle un programme de recherche a été lancé sur ce thème (PERNOT et MONTHEILLET, 1994 [1]). Son objectif est d'arriver à connaître le comportement mécanique des bronzes ainsi que leurs évolutions microstructurales selon les différents modes de déformation imposés.

1.2. Méthodologie

Nous avons décidé de ne travailler que sur des bronzes à 9% d'étain. En effet cette teneur est celle des produits industriels les plus courants. De plus les teneurs en étain des alliages archéologiques se situent souvent vers 9-10 %. Quatre nuances de bronze ont été élaborées par le centre de recherche de la société TRÉFIMÉTAUX à Sérifontaine (Oise, France). Un four à moyenne fréquence a été utilisé avec des creusets d'une capacité de 50 kg ; des plaques de 30x20x2 cm³ ont été coulées à l'air dans des moules en graphite, puis refroidies rapidement. Nous admettons que ces conditions donnent des produits dont la microstructure est voisine de celle obtenue par les artisans des cultures anciennes. Les deux premiers bronzes sont dits à caractère «industriel» : l'un est additionné de 0,026% de zinc et de 0,004% de phosphore (bronze 1), l'autre est additionné de 0,26% de zinc et de 0,042% de phosphore (bronze 2). Les deux autres bronzes sont dits à caractère «archéologique» : le premier contient 0,5% de soufre (bronze 3), le second 0,5% de soufre et 0,5% de plomb (bronze 4). Le présent article expose l'étude de la recristallisation de ces 4 alliages lors d'essais de compression à chaud. Ces essais ont été réalisés grâce à une machine universelle électromécanique INSTRON d'une puissance de 200 kN pilotée par ordinateur. Les échantillons cylindriques (d'une hauteur de 15 mm et d'un diamètre de 10 mm) subissent, à partir de l'état brut de coulée, diverses déformations ($\epsilon = 0,1 / 0,25 / 0,5 / 0,75 / \text{et } 1,2$) à trois températures différentes (500°C, 600°C et 750°C) et sont trempés dès la fin de l'essai. Les essais sont réalisés à vitesse de traverse constante, ce qui donne une vitesse de déformation initiale égale à 10^{-1} s^{-1} . La valeur du coefficient de sensibilité à la vitesse, tenant compte de la variation de la vitesse de déformation au cours de l'essai, permet de présenter les courbes contrainte-déformation corrigées. Par ailleurs, aux interfaces tas de compression-échantillon, le frottement engendre une augmentation de la contrainte d'écoulement apparente. Pour en tenir compte nous avons utilisé la correction proposée par CHEN et COYNE (1976) [2], après avoir déterminé le coefficient de frottement de Tresca à l'aide d'essais de compression d'anneaux (MALE et COCKCROFT, 1984 [3]).

2. COMPRESSION DES BRONZES ARCHÉOLOGIQUES

2.1. Comportement global des bronzes lors des essais de compression à chaud

Le bronze ayant une assez mauvaise réputation quant à son aptitude à la déformation, ces essais de compression à chaud semblaient risqués, d'autant plus que nous avons ajouté au bronze des impuretés (soufre et plomb). Or la littérature indique que le soufre dans les bronzes a un effet très négatif quant à leur aptitude à la déformation (HANSON et PELL-WALPOLE, 1951 [4]). Nous avons cependant constaté que les échantillons de bronze 3 ont subi les essais de compression sans se fissurer quelles que soient les

déformations appliquées. Le soufre ne semble donc pas fragiliser le bronze. Les échantillons du bronze 4 se sont par contre quelque peu fissurés lorsque l'on a atteint des déformations de l'ordre de 1 ou 1,2. On peut donc penser que ces fissurations sont dues à la présence du plomb. Cependant, au niveau des microstructures, les deux nuances ont un comportement très similaire. Cette observation est confirmée par les courbes contrainte-déformation : les bronzes 3 et 4 présentent des courbes très voisines. C'est la raison pour laquelle nous ne présenterons que des micrographies de l'alliage 3.

2. 2 . Comportement à 500°C et 600°C

Si l'on trace les courbes contrainte-déformation pour ces deux températures (Figure 1a), on obtient des courbes à maximum unique, typiques de la recristallisation dynamique. On constate au passage que les contraintes sont nettement moins élevées à 600°C qu'à 500°C. Le maximum de la contrainte (beaucoup plus marqué à 500°C qu'à 600°C) est atteint assez rapidement pour les deux températures ($\epsilon \cong 0,5$ pour 500°C et $\epsilon \cong 0,4$ pour 600°C), puis la contrainte diminue régulièrement. Si l'on se place à $\epsilon = 0,1$ on se trouve dans une zone intermédiaire située au delà du domaine élastique et en dessous de la déformation critique de recristallisation. Et en effet, si l'on observe les micrographies des échantillons correspondants (Figures 2a et 2c), on n'observe pas de recristallisation. On remarque par contre la présence de macles mécaniques (liées au choc thermique de la trempe) ainsi que de nodules de seconde phase métallique. Ces derniers présentent une sous-structure à 500°C qui disparaît à 600°C. Si l'on se place maintenant à $\epsilon = 1$ on a largement dépassé le maximum de la courbe contrainte-déformation et on se trouve dans la zone de décroissance de la contrainte. Au niveau des microstructures on observe alors une recristallisation dynamique en collier le long des joints de grains (Figures 2b et 2d). Il est à noter que bien que la recristallisation débute un peu plus tôt à 600°C ($\epsilon \cong 0,4$) qu'à 500°C ($\epsilon \cong 0,5$), on n'observe pas de différence significative dans la taille des grains recristallisés. Ces derniers ont globalement une taille comprise entre 5 et 10 μm .

2. 3 . Comportement à 750°C

La courbe contrainte-déformation à 750°C est plus difficile à analyser que les précédentes (Figure 1a). Bien entendu, les contraintes mesurées à 750°C sont nettement inférieures à celles obtenues à 500°C et 600°C. En ce qui concerne le bronze 3, après un pic initial correspondant à la mise en charge, la contrainte chute (jusqu'à $\epsilon \cong 0,05$), puis elle augmente de nouveau très légèrement jusqu'au maximum lié à la recristallisation, qui se situe globalement à $\epsilon \cong 0,25$. Enfin la contrainte décroît à nouveau et se stabilise. Pour le bronze 4, on observe également un pic dû à la mise en charge, puis la contrainte diminue régulièrement jusqu'à se stabiliser. Si l'on se place à $\epsilon = 0,1$ on se retrouve en dessous de la déformation critique de recristallisation. Au niveau de la microstructure cela se traduit par une absence de grains recristallisés (Figure 3a). La seconde phase métallique a également disparu. Par contre on observe toujours des macles mécaniques (toujours liées à la trempe). À $\epsilon = 0,5$ nous nous trouvons juste au delà du maximum de la courbe contrainte-déformation. On peut effectivement observer sur les micrographies des grains recristallisés (Figure 3b). Cependant il ne s'agit plus d'une recristallisation le long des joints de grains ; elle est homogène dans tout le matériau. La recristallisation n'est cependant pas complète. De la même façon, à $\epsilon = 1,2$ la recristallisation est homogène dans tout le matériau (Figure 3d). Elle est beaucoup plus avancée qu'à $\epsilon = 0,5$ mais n'est toujours pas complète. De plus les grains semblent en moyenne être de taille plus petite à $\epsilon = 1,2$ ($\cong 20 \mu\text{m}$) qu'à $\epsilon = 0,5$ ($\cong 30 \mu\text{m}$). Ce comportement peut s'expliquer par le modèle de SAKAI et JONAS (1986) [5] : quand la température augmente, on peut se

trouver dans le domaine de «croissance des grains» et recristallisation homogène défini par $D_s \geq D_0$ (domaine normalement associé à des maximums multiples de la courbe contrainte-déformation). La difficulté que l'on rencontre dans la vérification de cette hypothèse est que dans un alliage brut de coulée, la «taille initiale des grains» D_0 n'est pas bien définie (grains dendritiques).

3. COMPRESSION DES BRONZES INDUSTRIELS

3.1. Comportement à 500°C et 600°C

L'étude des courbes contrainte-déformation à 500°C et 600°C (Figure 1b) met en évidence une cinétique différente de comportement. Les vitesses d'écroutissage varient du bronze 2, la plus rapide, au bronze 1, la plus lente et la contrainte maximale atteinte varie dans le même sens. À 500°C l'adoucissement, qui débute pour le bronze 2 vers $\epsilon = 0,35$ et à $\epsilon = 0,45$ pour le bronze 1, conduit la contrainte d'écoulement à une valeur identique pour $\epsilon = 1$. L'observation des microstructures fait apparaître une «recristallisation dynamique en collier» peu développée, comportant parfois une seule rangée de grains à la température de 500°C, ceci pour les deux bronzes. La taille moyenne des grains recristallisés se situe aux environs de 5 à 10 μm , comme dans le cas des bronzes archéologiques. La seconde phase δ , métastable, n'est pas remise en solution à ces températures.

3.2 Comportement à 750°C

Une étude rhéologique complète des deux bronzes industriels a été réalisée à cette température. Les courbes contrainte-déformation (Figure 1c) présentent pour les deux bronzes un léger pic de mise en charge suivi d'une décroissance de la contrainte, puis celle-ci augmente de nouveau jusqu'à $\epsilon = 0,13$ pour enfin décroître de façon continue sans toutefois atteindre une contrainte stationnaire, du moins pour les déformations appliquées ($\epsilon < 1,2$).

- Pour le bronze 1, on observe dès le début de la déformation l'apparition de petits grains, se situant principalement au pourtour des joints de grains initiaux (Figure 4a). Ils se propagent au fur et à mesure que croît la déformation vers l'intérieur des grains. Leur taille stable D_s (30-40 μm) est atteinte dès la première vague de recristallisation et n'évolue pratiquement plus quelle que soit la déformation atteinte au cours de nos essais. Ce processus de recristallisation n'est pas achevé aux déformations maximales de $\epsilon = 1,2$ (Figure 4b).

- En ce qui concerne le bronze 2, le mécanisme général est le même que précédemment. Il est à noter, toutefois, que si la première vague de recristallisation génère une taille de grains proche de celle du bronze 1 (Figure 4c), celle-ci s'affine très rapidement, probablement au cours d'une deuxième vague de recristallisation se produisant vers $0,5 < \epsilon < 0,75$; on n'observe plus dès lors d'évolution de ces derniers grains (Figure 4d). Ce mécanisme ne semble pas avoir été observé ou, tout au moins, décrit dans la littérature. D'autre part on observe, sur les courbes contrainte-déformation relatives à ce matériau (Figure 1c), une décroissance plus rapide de la contrainte et sa valeur moyenne est plus faible que pour les autres bronzes de l'étude. Ceci est en contradiction avec la loi expérimentale établie sur le cuivre, qui relie la contrainte d'écoulement à la taille des grains recristallisés sous la forme $\sigma = k / D^\alpha$ avec $\alpha \approx 0,75$ (McQUEEN et JONAS, 1975 [6]) : si D diminue, la contrainte d'écoulement augmente.

Aux températures étudiées la relation $D_0 > 2D_s$ est respectée, et cette remarque associée à la forme

des courbes contrainte-déformation à un seul maximum, démontre que le mécanisme qui régit ces deux matériaux est bien une «recristallisation dynamique en collier». Ce résultat correspond parfaitement au modèle proposé par SAKAI et JONAS (1986) [5]. On remarque aussi que la taille stable des grains D_S augmente avec la température, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par BLAZ et al. (1983) [7] sur le cuivre OFHC.

3.3 Hypothèse concernant la «double» recristallisation du bronze 2

Nous tentons d'émettre ici une hypothèse permettant d'expliquer schématiquement ce comportement (Figure 5). La taille initiale importante des grains de ce matériau ($\approx 500\mu\text{m}$) pourrait créer en son sein une hétérogénéité de déformation telle que la déformation critique de recristallisation dynamique n'est atteinte que localement aux voisinage des joints de grains, régions où l'écroutissage est le plus important. Le nombre de germes par unité de volume des grains est alors faible. Une première vague de recristallisation localisée se développe, des grains croissent jusqu'à des tailles égales à D_S . Ensuite, de nouveaux germes apparaissent simultanément, à l'interface entre le cœur des grains initiaux déformés et les nouveaux grains et, de plus dans les joints des nouveaux grains. Il se déclenche donc une deuxième vague de recristallisation dynamique dans les petits grains de la vague précédente. Il semble que la progression de la recristallisation vers le centre des grains initiaux soit plus difficile que la génération de nouveaux grains à l'intérieur de ceux déjà recristallisés. Ces derniers ne peuvent pas croître jusqu'à une taille stable, car ils deviennent trop nombreux. La structure est donc constituée d'un «collier» recristallisé une seconde fois (donc plus «mou») enserrant le cœur des grains initiaux, non recristallisé (donc plus «dur»). On peut penser que la déformation est alors localisée dans le «collier», les cœurs des grains initiaux se comportant comme des inclusions faiblement déformables. Il en résulte un adoucissement, plus prononcé que pour le bronze 1, ce que l'on observe sur les courbes contrainte-déformation.

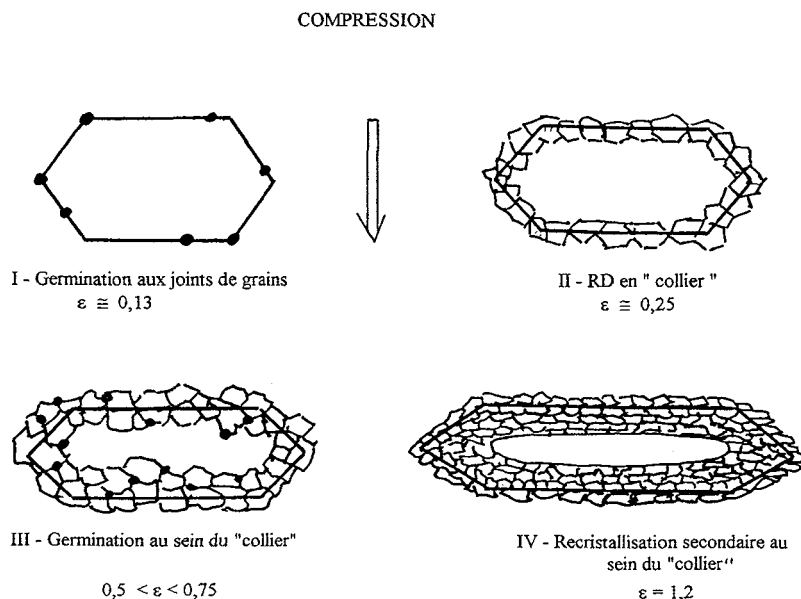


Figure 5 : Schéma théorique représentant l'hypothèse de la «double» recristallisation du bronze 2

4 . CONCLUSIONS

Cette étude portait sur la recristallisation de 4 bronzes avec 4 compositions chimiques différentes : ces 4 bronzes présentent en fait 3 modes de recristallisation différents.

- Bronze 1 :** recristallisation dynamique en collier quelque soit la température.
- Bronze 2 :** - recristallisation dynamique en collier à 500°C et 600°C.
- double recristallisation dynamique en collier avec affinement des grains à 750°C.
- Bronzes 3 et 4 :** - recristallisation dynamique en collier à 500°C et 600°C.
- recristallisation homogène à 750°C.

À 500° et 600°C on observe donc toujours une recristallisation en collier, et cela quelle que soit la nuance de bronze.

Il se produit par contre un changement de mécanisme à 750°C pour les trois nuances de bronze autres que le bronze le plus pur. Or ce changement n'est pas le même selon la composition de l'alliage : pour le bronze 2 on observe une double recristallisation en collier, alors que pour les bronzes 3 et 4 on observe une recristallisation homogène. Il semble donc que les impuretés aient une influence déterminante en ce qui concerne le mode de recristallisation.

La recristallisation à simple collier est un phénomène connu et décrit dans la littérature (SAKAI et JONAS, 1986 [5]).

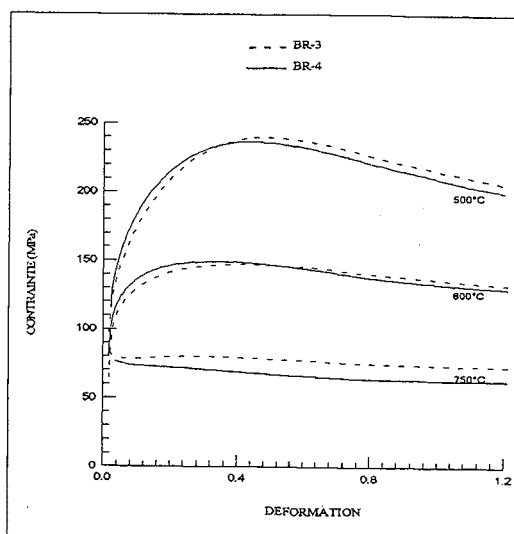
Par contre le changement de mécanisme à 750°C ne semble décrit nulle part. Cela nous a donc conduit à émettre différentes hypothèses : en ce qui concerne la double recristallisation du bronze 2, un modèle a été proposé. Quant aux bronzes 3 et 4, leur mode de recristallisation pourrait s'expliquer par le fait qu'à cette température on passe dans le domaine $D_s \geq D_0$ d'où une croissance des grains et une recristallisation homogène.

Remerciements

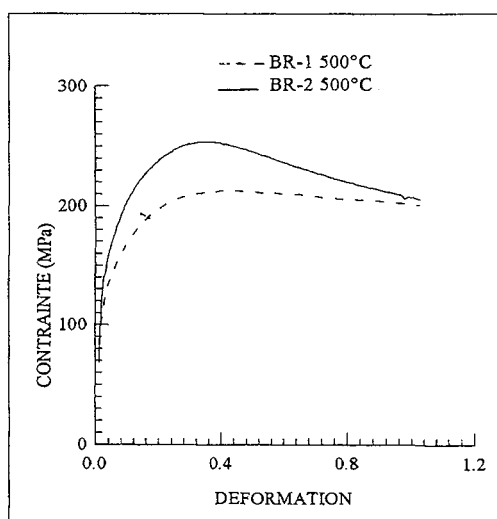
Nous remercions la société TRÉFIMÉTAUX pour son aide technique et financière.

5. BIBLIOGRAPHIE

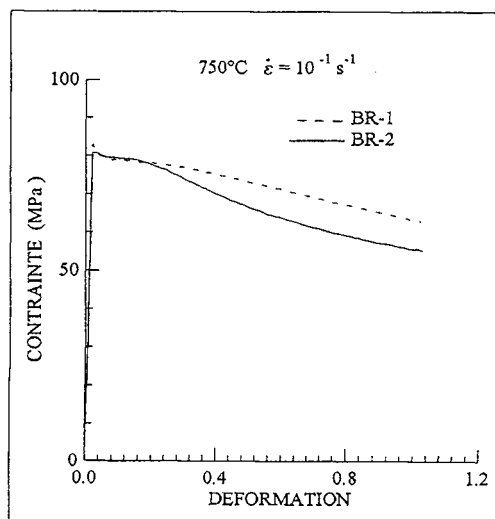
- [1] M. PERNOT et F. MONTHEILLET, Archéométaburgie du formage : le martelage des alliages à base de cuivre à l'époque protohistorique. Premiers résultats, *La Revue de Métallurgie - CIT / Science des Matériaux* (Mai 1994), 849 - 861.
- [2] C.C. CHEN et J.E. COYNE, Deformation Characteristics of Ti-6 Al-4V Alloy under Isothermal Forging Conditions, *Metall. Trans.*, **7A**, (1976), 1931.
- [3] A.T MALE et M.G. COCKCROFT, A Method for the Determination of the Coefficient of Friction of Metals under Conditions of Bulk Plastic Deformation, *J.Inst.Metals*, **93**, (1984), 38 - 46.
- [4] D. HANSON et W.T. PELL-WALPOLE, Chill-cast Tin Bronzes, Edward Arnold & Co, London, (1951).
- [5] T. SAKAI et J.J. JONAS, A Grain Refinement / Grain Coarsening Model for Dynamic Recrystallization, «7th RISO Int. Symp. on Metall. and Mater. Sci.», RISO Nat. Lab., ROSKILDE, Danemark (1986).
- [6] H.J. McQUEEN et J.J. JONAS
Treatise on Materials Science and Technology, Vol 6, Plastic Deformation of Materials
Recovery and Recrystallization during High Temperature Deformation, Ed. R.J. ARSENAULT, Academic Press, New York, (1975), 414 - 415.
- [7] L. BLAZ , T. SAKAI , et J.J. JONAS, Effect of Initial Grain Size on the Dynamic Recrystallization of Copper, *Met. Sci.*, **17**, (1983), 609 - 616.



a

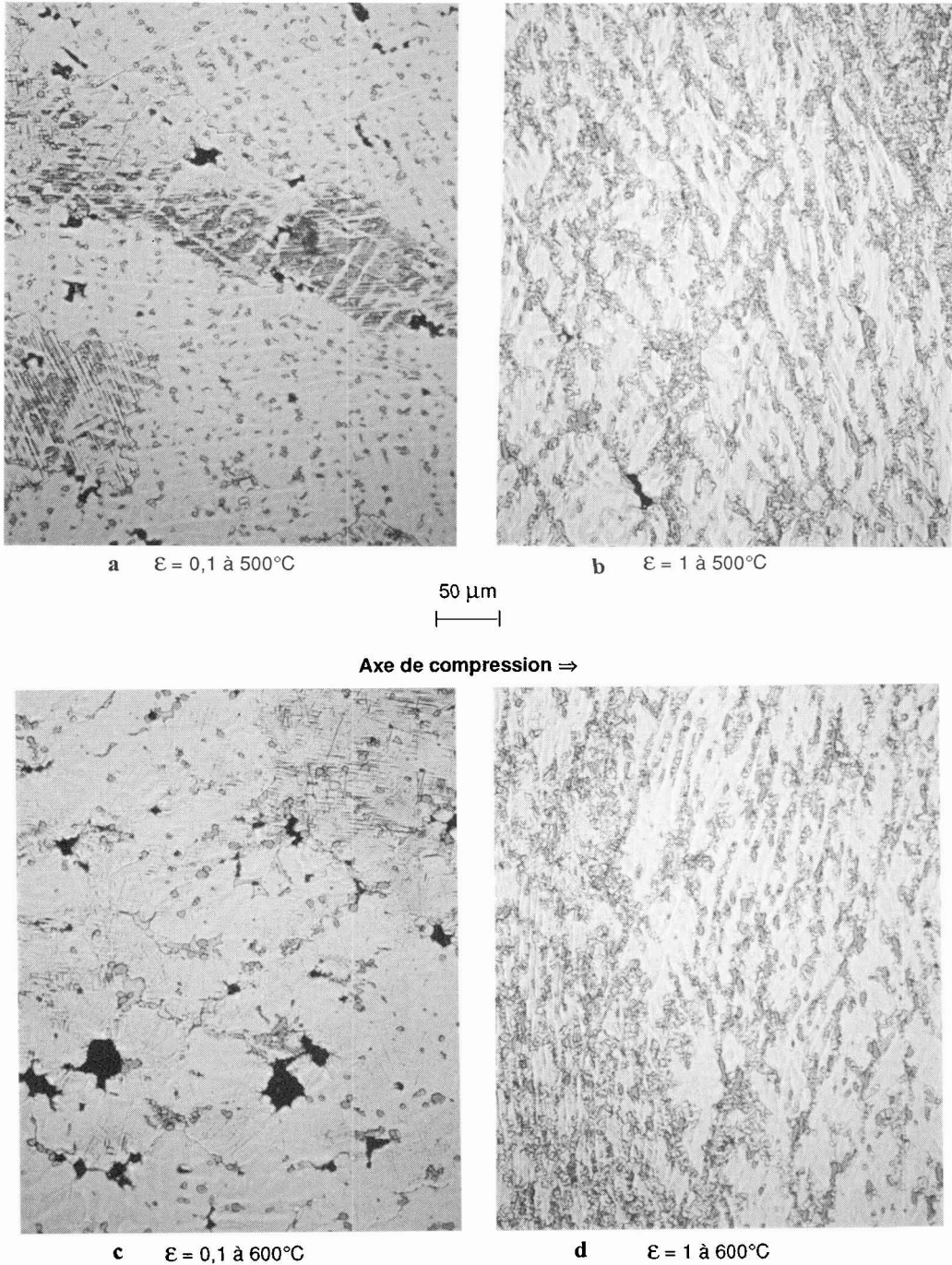


b



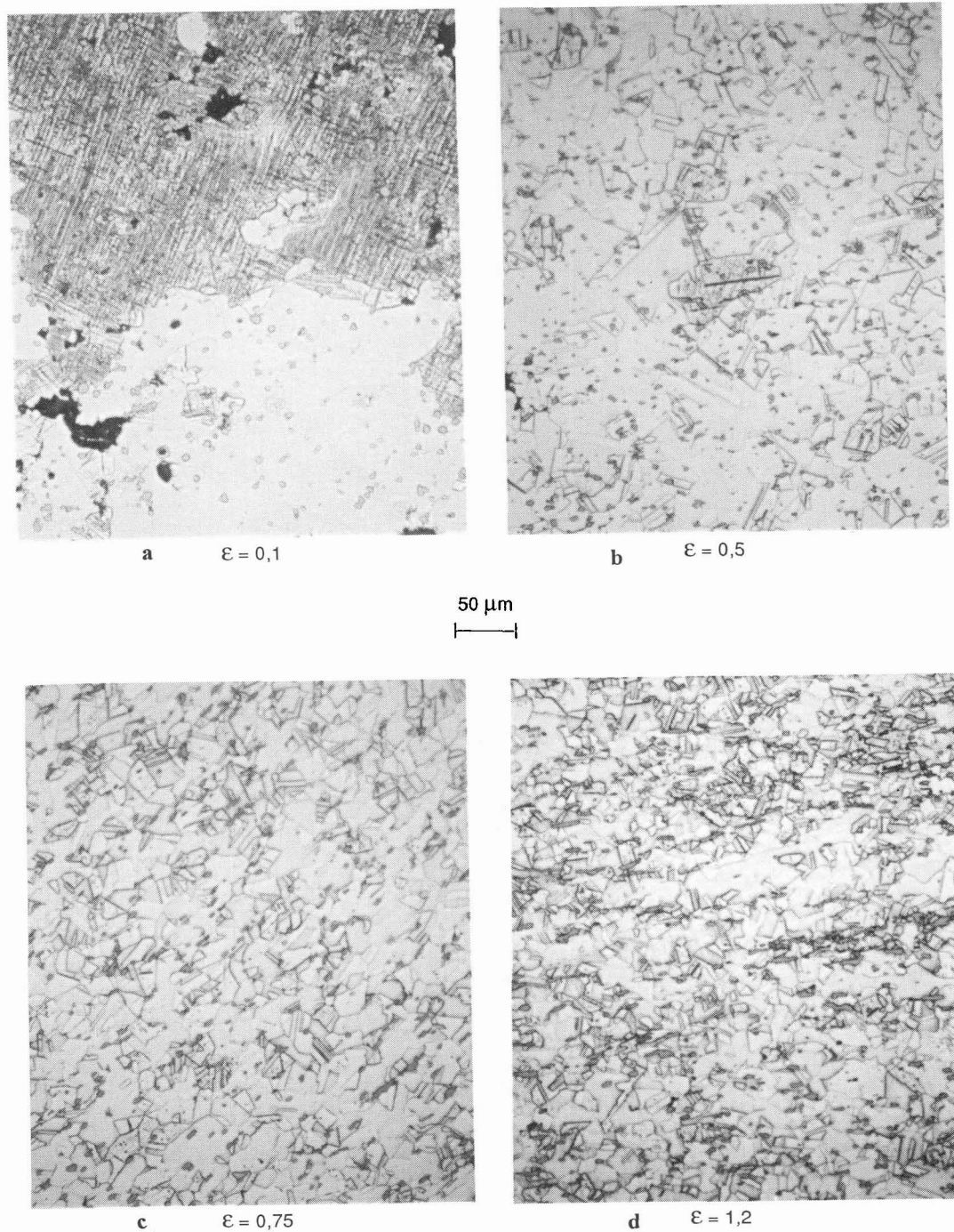
c

Figure 1 : Courbes contrainte-déformation en fonction de l'alliage et de la température



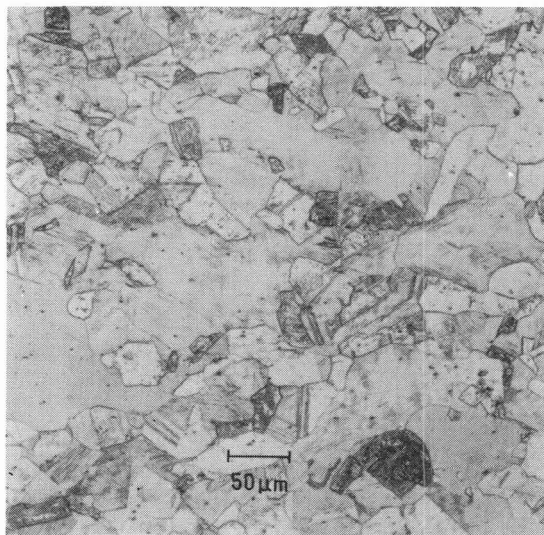
Bronze 3 : microstructures des états déformés à 500°C et 600°C , et à différents taux de déformation

Figure 2

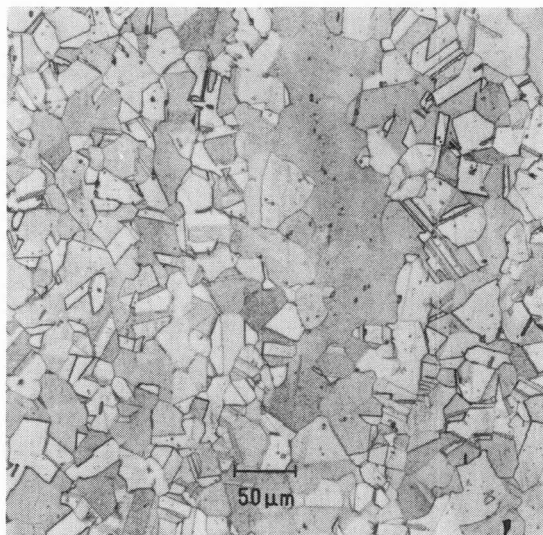


Bronze 3 : microstructures des états déformés à 750°C et pour différents taux de déformation

Figure 3

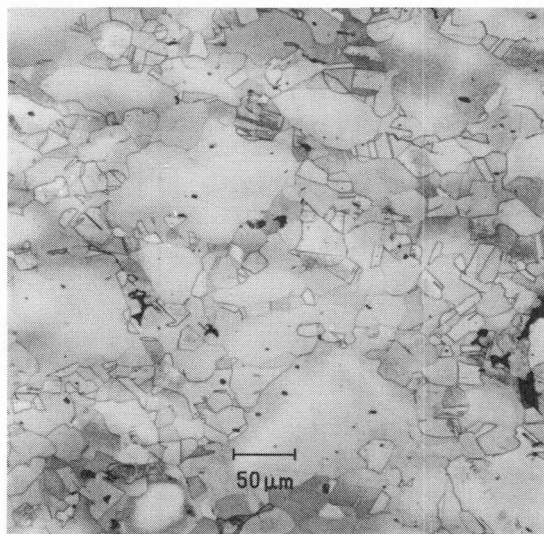


a BR-1 $\epsilon = 0,25$

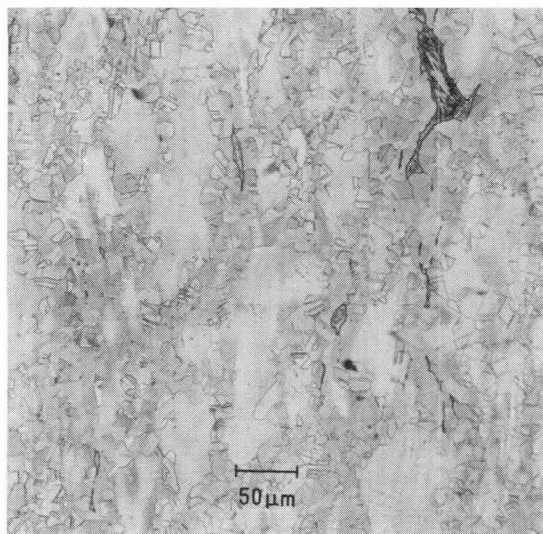


b BR-1 $\epsilon = 1,2$

Axe de compression \Rightarrow



c BR-2 $\epsilon = 0,25$



d BR-2 $\epsilon = 1,2$

Figure 4

Bronzes BR-1 et BR-2 : Microstructures des états déformés à 750°C $\epsilon = 1,1 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$
Comparaison de leurs évolutions