

2001/98

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

\*\*\*\*\*

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
DÉPARTEMENT DE MÉTALLURGIE

\*\*\*\*\*

# Thèse

*pour obtenir le diplôme de*

*Docteur d'état*

*En Métallurgie*

*Par*

**Mabrouk BOUABDALLAH**

Chargé de cours à l'ENP

**CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES ALLIAGES À MÉMOIRE  
DE FORME À BASE DE CUIVRE - ALUMINIUM - NICKEL**

*Soutenue le: 14/02/98*

**Devant le Jury:**

**Président:** M. BENDAOU (Professeur USTHB)

**Rapporteurs:** G. CIZERON (Professeur Université d'Orsay)  
M. KADI HANIFI (Professeur USTHB)

**Examineurs:** S. RECHAK (Professeur ENP)  
E. SALHI (Maître de Conférences ENP)  
N. MESRATI (Maître de Conférences ENP)

*A la mémoire de ma chère mère,*

*A mon père,*

*A ma femme et mes enfants,*

*A tous mes frères et soeurs,*

*A mon oncle Tahar,*

*Je dédie ce modeste travail*

*Ce travail de recherche a été effectué au Laboratoire de Structure des Matériaux Métalliques (Institut des Sciences des matériaux de l'Université d'Orsay), dirigé par Monsieur G. Cizeron. A cette occasion, je lui exprime tout mes remerciements pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.*

*Monsieur G. Cizeron, en me faisant bénéficier de son expérience, a dirigé efficacement et avec beaucoup d'attention cette étude. Il m'est agréable de lui témoigner ici ma profonde reconnaissance. Mes remerciements et ma reconnaissance vont également à Monsieur M. Kadi Hanifi pour l'intérêt qu'il a accordé à cette étude et l'honneur qu'il me fait en acceptant d'être rapporteur.*

*Je remercie vivement Monsieur M. Bendaoud pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury. Je remercie également Monsieur Rechak, Monsieur E. Salhi et Monsieur N. Mesrati pour avoir pris de leur temps afin d'examiner ce travail.*

*Enfin, je remercie tous ceux qui, nommés ou non, ont contribué par leur amitié et leur sympathie à la réalisation de ce travail.*

---

## SOMMAIRE

### CHAPITRE I

CARACTERISTIQUES DES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME DU TYPE Cu-Al-Ni
--

1	<u>Caractéristiques des phases d'équilibre</u>	6
1.1	La phase stable à haute température $\beta$	6
1.2	Autres phases du diagramme d'équilibre Cu-Al	6
1.2.1	La phase $\alpha$	6
1.2.2	La phase $\gamma_2$	7
1.3	Influence d'une addition de nickel	8
2	<u>Caractéristiques des phases hors équilibre</u>	9
2.1	Transformation $\beta \rightarrow \beta_1$	9
2.2	Approche théorique de La transformation $\beta_1 \rightarrow$ martensite	10
2.2.1	<i>Théorie de nucléation de la martensite thermoélastique</i>	10
2.2.2	<i>Croissance</i>	13
2.2.3	<i>Classification des transformations</i>	13
2.3	Caractérisation de la martensite obtenue après trempe	14
2.3.1	<i>La martensite <math>\beta'_1</math></i>	14
2.3.2	<i>La martensite <math>\gamma'_1</math></i>	15
2.3.3	<i>Martensites induites sous contrainte</i>	15
2.4	Evolution du point $M_s$	18
3	<u>Propriétés métallurgiques des alliages A.M.F</u>	19
3.1	Propriétés superélastiques	19
3.2	Traitements thermomécaniques	20
3.2.1	<i>Effet mémoire simple</i>	20
3.2.2	<i>Effet mémoire double sens</i>	21
3.3	Vieillessement	24
3.3.1	<i>Vieillessement en phase martensitique</i>	24
3.3.2	<i>Vieillessement en phase mère</i>	24
3.4	Propriétés mécaniques	25

---

4.	<b><u>Méthodes de caractérisation des transformations thermoélastiques</u></b>	25
4.1	<b>Méthode par analyse enthalpique différentielle (DSC)</b>	26
	4.1.1 <i>Principe de la mesure</i>	26
	4.1.2 <i>Exploitation des courbes DSC</i>	29
4.2	<b>Dilatométrie de temps</b>	31
	4.2.1 <i>Principe de fonctionnement</i>	31
	4.2.2 <i>Exploitation</i>	31
<i>CHAPITRE II</i>		
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">PREPARATION DES MATERIAUX</div>		
1.	<b><u>Matériau massif</u></b>	32
1.1	<b>Elaboration</b>	32
1.2	<b>Caractérisation</b>	33
	1.2.1 <i>Effet de mémoire dû à la mise en forme</i>	33
	1.2.2 <i>Effet de texture</i>	34
2.	<b><u>Matériau fritté</u></b>	35
2.1	<b>Quelques aspects physico-chimiques du frittage</b>	35
	2.1.1 <i>Principales énergies contrôlant le frittage</i>	35
	2.1.2 <i>Mécanismes de formation des ponts</i>	36
	2.1.3 <i>Mécanisme d'élimination des pores</i>	38
	2.1.5 <i>Effet de la présence d'une phase liquide</i>	39
2.2	<b>Elaboration des matériaux par métallurgie des poudres</b>	40
	2.2.1 <i>Préparation des mélanges</i>	40
	2.2.2 <i>Frittage</i>	40
	2.2.3 <i>Densification mécanique</i>	41
2.3	<b>Comportement au frittage des poudres Cu-Al-Ni</b>	41
	2.3.1 <i>Frittage du cuivre pur</i>	42
	2.3.2 <i>Frittage des mélanges binaires Cu-Al</i>	44
	2.3.3 <i>Frittage des mélanges ternaires Cu-Al-Ni</i>	45
	2.3.4 <i>Influence des conditions de frittage</i>	47
3	<b><u>Etat structural du matériau de base à l'état de trempe</u></b>	49
3.1	<b>Evolution de la taille des grains</b>	49

<b>3.2 Comportement de l'état trempé</b>	49
--	----

<u>Conclusion partielle</u>	52
-----------------------------	----

CHAPITRE III

<p>ETUDES DES EVOLUTIONS STRUCTURALES</p>
---

<b>1</b>	<u>Choix de la composition</u>	53
<b>2</b>	<u>Effets des traitements appliqués à la structure trempée</u>	55
<b>2.1</b>	<b>Comportement lors de traitements à vitesses rapides</b>	55
2.1.1	<i>Transition <math>\beta \rightarrow \beta_1</math></i>	56
2.1.2	<i>Transformation <math>\beta_1 \rightarrow \beta'_1</math></i>	56
<b>2.2</b>	<b>Comportement lors de traitements à vitesses lentes</b>	57
2.2.1	<i>Transformation <math>\beta_1 \leftrightarrow \beta'_1</math></i>	59
2.2.2	<i>Effet de l'évolution B</i>	59
2.2.3	<i>Influence de l'évolution C</i>	59
2.2.4	<i>Effet de l'évolution D</i>	60
2.2.5	<i>Influence de l'évolution E</i>	62
2.2.6	<i>Action d'une vitesse de traitement plus élevée</i>	62
<b>3</b>	<u>Evolution de la structure en fonction de la composition</u>	64
<b>3.1</b>	<b>Alliages de composition eutectoïde</b>	64
3.1.1	<i>Structures de l'état d'équilibre</i>	64
3.1.2	<i>Structures de l'état hors équilibre</i>	66
3.1.3	<i>Evolution de la structure au cours d'un réchauffage lent</i>	69
<b>3.2</b>	<b>Alliages à teneur en aluminium variable</b>	71
3.2.1	<i>Structure dans l'état d'équilibre</i>	71
3.2.2	<i>Structure dans l'état trempé.</i>	74
3.2.3	<i>Evolution de la structure trempée au cours du chauffage.</i>	77
	<u>Conclusion partielle</u>	80

## CHAPITRE IV

ETUDE DU COMPORTEMENT AU VIEILLISSEMENT
--

1. <u>Introduction</u>	81
2. <u>Vieillissement en phase martensitique</u>	
2.1 Condition expérimentale	82
2.2 Evolution des caractéristiques de transformation au cours du vieillissement	82
3. <u>Vieillissement en phase mère</u>	84
3.1 Introduction	84
3.2 conditions expérimentales	84
3.3 Vieillissement à 225°C	86
3.3.1 Evolution des caractéristiques de la transformation $\beta'_1 \Leftrightarrow \beta_1$	86
3.3.2 Evolution de la microdureté	90
3.3.3 Evolution de la structure métallographique	91
3.4 Vieillissement à 300°C	92
3.4.1 Evolution des caractéristiques de la transformation $\beta'_1 \Leftrightarrow \beta_1$	92
3.4.2 Evolution de la microdureté	97
3.4.3 Evolution de la structure	98
3.5 Vieillissement à 350 °C	100
3.5.1 Evolution des caractéristiques de la transformation $\beta'_1 \Leftrightarrow \beta_1$	100
3.5.2 Evolution de la microdureté	104
3.5.3 Structure après vieillissement	105
3.6 Cyclage à 400 °C	105
3.6.1 Evolution des caractéristiques de la transformation $\beta'_1 \Leftrightarrow \beta_1$	105
3.6.2 Evolution de la microdureté	109
3.6.3 Structure après vieillissement	110
<u>Conclusions partielle</u>	110
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	114
<u>ANNEXES</u>	
ANNEXES I	117
ANNEXES II	118

## INTRODUCTION

L'effet de mémoire de forme est généralement observé dans le cas d'un matériau qui, apparemment déformé plastiquement, retrouve sa forme initiale (forme avant déformation) par simple réchauffage à une température déterminée. Ce phénomène résulte d'une transformation martensitique réversible ou thermoélastique. Ainsi, un matériau présentant un tel comportement peut subir une déformation en phase martensitique et retrouver son état non déformé quand il est porté en phase « *austénitique* » (phase mère).

Découvert vers 1940 aux Etats - Unis, l'effet de mémoire de forme est resté longtemps une curiosité de laboratoire. En effet, les premières applications ont été signalées dans les années 70. Actuellement, ces alliages trouvent de plus en plus d'applications dans tous les secteurs de l'économie (industrie mécanique, électrique, chaîne du froid, et même en médecine).

Le caractère de martensite thermoélastique a été observé sur des alliages très divers (NiTi, CuAlNi, CuZnAl, AgCd, ...), mais leurs propriétés physiques sont différentes. Bien que la principale caractéristique permettant de choisir entre telle ou telle composition soit la température du point  $M_s$  du matériau, il existe d'autres caractéristiques tels que la stabilité de la transformation au cours d'un éventuel vieillissement et l'hystérésis de cette transformation.

Les alliages à mémoire de forme à base de Cu-Al-Ni (objets de notre étude), sont bien connus pour leur stabilité et leur point de transformation élevé ( $M_s$  peut être supérieur à 200 °C). Cette caractéristique leur ouvre un domaine d'application inaccessible aux autres types d'alliages.

Dans le présent travail, nous nous sommes d'abord intéressé à la technique d'élaboration par frittage de ces matériaux. Cette technique devrait permettre d'obtenir un matériau à grains fins dont les propriétés mécaniques seraient meilleures que celles d'un alliage préparé par métallurgie classique.

En réalisant différentes compositions (variation des teneurs en aluminium et en nickel), nous avons étudié les transformations de phase développées particulièrement lors d'un refroidissement rapide (trempe). La structure de trempe elle même a été étudiée à la faveur de traitements à vitesse faible, soit jusqu'à une température de peu supérieure à  $A_f$ , soit jusqu'à diverses températures dans le domaine monophasé  $\beta$ .

Enfin, une étude du comportement au vieillissement à différentes températures a été réalisée afin de mieux comprendre la cinétique de décomposition de la phase mère.



## CARACTERISTIQUES DES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME DU TYPE CU-AL-NI

### 1. Caractéristiques des phases d'équilibre.

#### 1.1 La phase stable à haute température $\beta$

Les alliages Cu-Al, à mémoire de forme - susceptibles de former après trempe une martensite thermoélastique - ont, à haute température, une structure monophasée  $\beta$ . D'après le diagramme Cu-Al (figure 1.1), le domaine de stabilité de cette phase a la forme d'un V, ce qui restreint quelque peu le domaine des compositions pour lesquelles les alliages ont cette structure monophasée à température élevée. Par exemple, pour des teneurs en aluminium inférieures à 10 % ou supérieures à 14 % (mass.), il faut chauffer bien au-delà de 850 °C pour que le point figuratif de l'alliage se trouve dans le domaine  $\beta$ . Si la teneur en Al est proche de celle de l'eutectoïde, la phase  $\beta$  apparaît à des températures beaucoup plus basses (565°C pour la composition eutectoïde à 11.8 % (mass.) d'aluminium). La phase  $\beta$  est de structure cubique centrée désordonnée: les atomes de cuivre et d'aluminium occupent alors aléatoirement les sites du réseau. Cette phase est beaucoup plus malléable que la martensite qu'elle engendre après trempe, et elle permet les importantes déformations nécessaires à la mise en forme de l'alliage.

#### 1.2 Autres phases du diagramme d'équilibre Cu-Al

De part et d'autre du domaine  $\beta$ , se situent les domaines d'existence des phases  $\alpha$  et  $\gamma_2$ , respectivement à gauche et à droite par rapport à la teneur eutectoïde.

##### 1.2.1 La phase $\alpha$

La phase  $\alpha$  est une solution solide de substitution Cu-Al qui contient au maximum 9 % mass. Al. Elle est malléable et se prête bien à la mise en forme, sans doute à cause de sa structure c.f.c. (tableau 1.1).

1.2.2 La phase  $\gamma_2$

De composition stoechiométrique  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ , sa structure est cubique complexe. Sa dureté et sa fragilité rendent l'alliage pratiquement indéformable à froid, lorsqu'il est partiellement constitué de cette phase.

L'eutectoïde ( $\alpha + \gamma_2$ ), qui ne peut se former qu'au cours d'un refroidissement lent, est théoriquement susceptible d'évoluer selon un mode péritectoïde pour donner la phase  $\alpha_2$  à partir, sensiblement, de 360°C environ. Sa structure cubique est similaire à celle de la phase  $\alpha$  avec toutefois un paramètre légèrement supérieur (tableau I.1); de plus, cette phase  $\alpha_2$  est ordonnée .

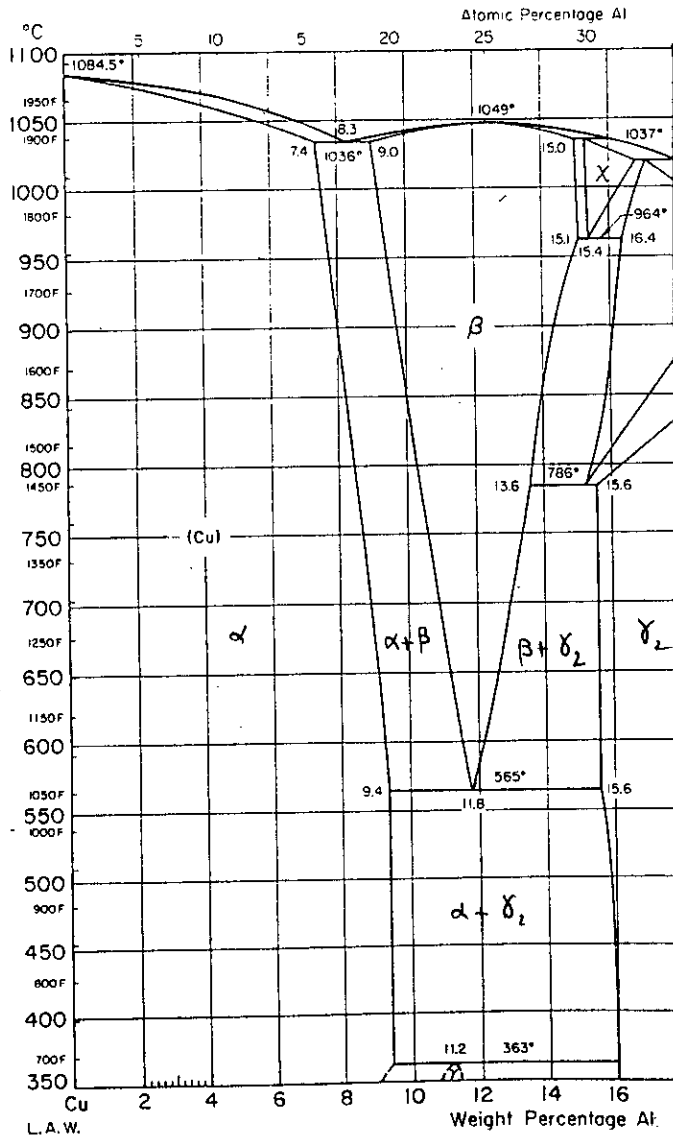


Figure 1.1 : Diagramme d'équilibre Cu-Al.

**Tableau I.1:** Caractéristiques des phases d'équilibre et hors équilibre du diagramme Cu-Al-Ni pour des compositions voisines de  $Cu_9Al_4$ .

Phase	structure	$a_0$ (nm)	$b_0$ (nm)	$c_0$ (nm)	Remarques
$\beta$	c.c désordonnée A2	0,2917			12,5 % Al
$\alpha$	c.f.c. désordonnée	0,361-0,366			0 - 9 % Al
$\gamma_2$	cubique complexe	0,8699			$Cu_9Al_4$ phase intermétallique [1]
$\alpha_2$	c.f.c. ordonnée	0,3678			10,8 - 11,8 % Al
$\beta_1$	cubique ordonnée L2 <sub>1</sub>	0,5836			L'ordre s'établit en deux étapes
$\beta'_1$	orthorhombique ordonnée 18R	0,4494	0,5194	0,3819	martensite avec défauts internes [2]
$\gamma'_1$	orthorhombique ordonnée 2H	0,43896	0,53424	0,42244	Cu - 13,7 % Al - 4 % Ni [3]
$\beta'_2$	structure type CsCl B2	0,289			composé intermétallique NiAl [1]

### 1.3 Influence d'une addition de nickel

L'addition de nickel en petite quantité (inférieure à 5 % mass.) agit essentiellement sur la composition de l'eutectoïde en accroissant sa teneur en aluminium à mesure que l'on augmente la quantité de nickel [4]. Toutefois, selon certains auteurs [5,6], le nickel entraîne quelques modifications notamment en favorisant la formation d'une nouvelle phase (NiAl) de désignation  $\beta'_2$  laquelle est relativement très stable. Selon les mêmes auteurs, une addition de nickel au mélange binaire Cu-Al entraîne, au cours d'un refroidissement lent depuis une température du domaine monophasé  $\beta$ , une transformation eutectoïde supplémentaire (figure 1.2). D'autre part, la structure métallographique de ce nouveau système eutectoïde ( $\alpha + \beta'_2$ ) est très similaire à celle de l'eutectoïde ( $\alpha + \gamma_2$ ) [7]. De même, les phases  $\beta'_2$  et  $\gamma_2$  sont difficilement discernables par diffraction des R.X; en effet, étant donné que le paramètre cristallin de la phase  $\gamma_2$  est sensiblement le triple de celui de la phase  $\beta'_2$ , la plupart des raies de diffraction des deux phases sont confondues.

1. G. GUENIN, D. RIOS JARA, Y. MURAKAMI, L. DELAEY, and P.F. GOBIN: *Scripta. Met.*, 1979, Vol.13, p.289.
2. G.B. OLSON and M. COHEN: *Metal. Trans. A*, 1976, Vol.7A, pp.1897,1905.
3. J. YE, M.TOKONAMI, and K. OTSUKA, *Metal. Trans. A*, 1990, Vol.21A, pp.2669,2678.
4. K. MUKUNTHAN and L.C. BROWEN: *Metal. Trans.* 1988, Vol. 19A, P. 2921-2929.
5. W.O. ALEXANDER: *Inst. of Met.* 1938, p. 163-89.
6. Y. S. SUN, G.W. LORIMER, and N. RIDLEY, *Metal. Trans. A*, 1990, Vol.21A, pp.575,588.
7. P. BREZINA: *Int. Met. Rev.*, 1982, vol. 27, pp. 77,120.

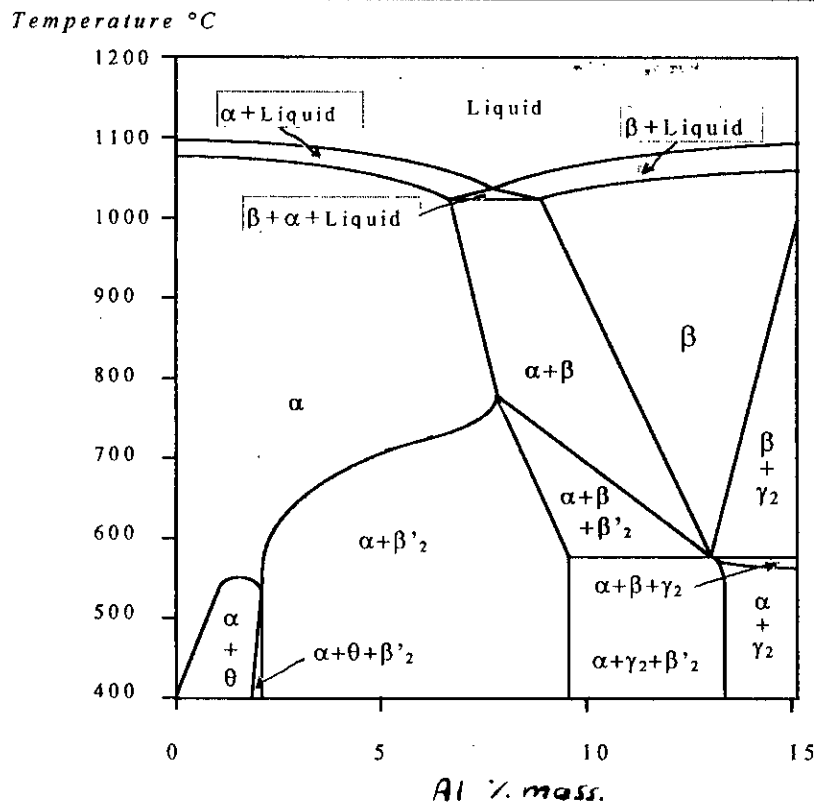


Figure 1.2: Coupe verticale du diagramme d'équilibre Cu-Al-Ni (pour 3% Ni) [5]

## 2. Caractéristiques des phases hors équilibre

### 2.1 Transformation $\beta \rightarrow \beta_1$

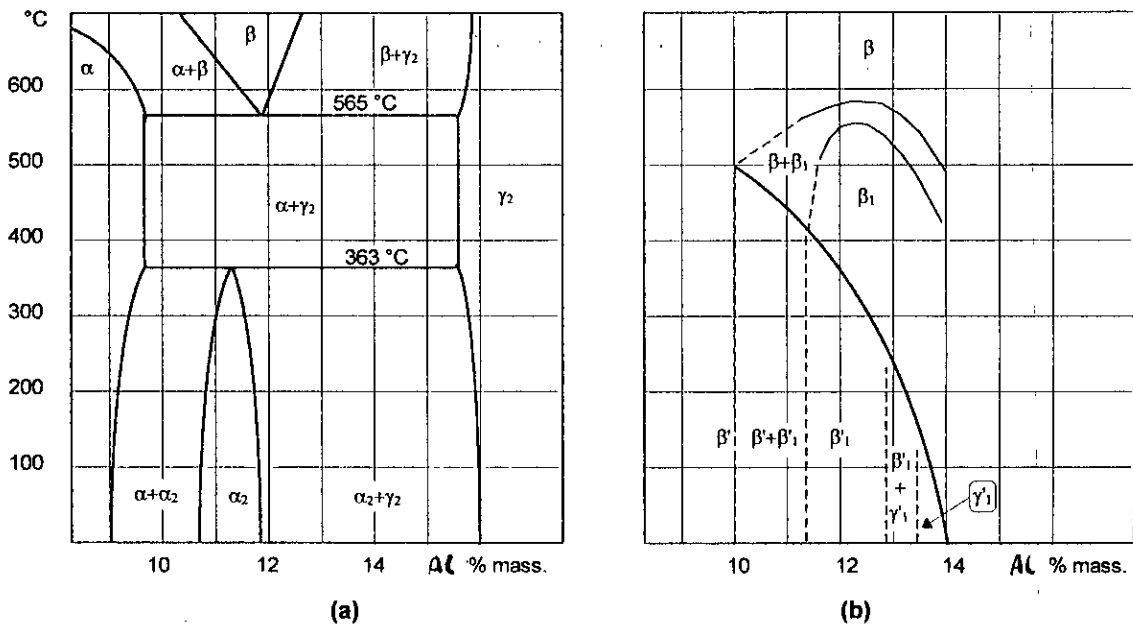
Si le refroidissement est suffisamment rapide, les transformations prévues par le diagramme d'équilibre ne sont plus observées; la phase mère  $\beta$  passe alors d'un état désordonné à un état ordonné  $L_2$ , appelé  $\beta_1$  (figure 1.3 b) et ce, à une température inférieure à la température du palier eutectoïde; En fait, une telle évolution ne peut être supprimée, même par une trempe à grande vitesse. Cette transformation représente l'étape intermédiaire précédant la formation d'une phase martensitique. D'autre part, cette mise en ordre s'effectue en deux étapes successives ( $\beta \rightarrow B_2 \rightarrow L_2$ ) [8].

La trempe de la phase  $\beta$  conduit, selon la teneur en aluminium, à deux types de martensite, de désignations respectives  $\beta'_1$  et  $\gamma'_1$ . Cependant, lorsque la teneur en aluminium est inférieure à 10 % (mass.) la phase  $\beta$  se transforme directement en martensite  $\beta'$  de structure 9R à 450°C (voire figure 1.3 b). Dans un alliage Cu-Al, la martensite  $\beta'_1$  apparaît pour des teneurs en Al comprises entre 11 à 12% (mass.) Dans le domaine de composition  $12,5 < \text{Al} < 13,5$  % (mass.) coexistent les deux martensites  $\beta'_1$  et  $\gamma'_1$ . Au dessus de 13,5% Al, seule se forme la martensite  $\gamma'_1$  [9].

5. W.O. ALEXANDER: *Inst. of Met.* 1938, p. 163-89.

8. NAKATA, T. TADAKI, and K. SHIMIZU, *Materials Science Forum*, 1990, 56-58,

9. P. DUVAL, *Thèse de doctorat d'état*, Rouen, 1972.



**Figure 3:** Diagramme de phase du système Cu-Al.  
 (a) Coupe verticale du diagramme d'équilibre  
 (b) Transformations hors équilibre lors d'un refroidissement rapide depuis le domaine monophasé  $\beta$ .

Il est à noter que ces compositions peuvent être modifiées par la présence du nickel; KIM (J.W.) et al. [10] ont montré que pour une composition en aluminium comprise entre 13,4 et 13,6 % (mass.) et en nickel comprise entre 3 et 3,8% (mass.), la structure obtenue après trempe est essentiellement du type  $\beta'_1$ . Ce résultat confirme celui de VASILENKO et al. [11] qui ont effectué une étude systématique du système Cu-Al-Ni et défini les zones d'existence des martensites  $\beta'_1$  et  $\gamma'_1$ .

## 2.2 Approche théorique de La transformation $\beta_1 \rightarrow$ martensite

### 2.2.1 Théorie de nucléation de la martensite thermoélastique

Selon GUENIN et GOBIN [12], la nucléation de la martensite s'opère préférentiellement dans des zones où l'instabilité mécanique est importante. D'ailleurs, il est bien connu que, dans les alliages présentant une transformation martensitique thermoélastique, une instabilité mécanique relative est observée [13-16], qui toutefois n'est pas nulle quand la transformation commence. L'instabilité mécanique est observée autour des dislocations situées dans les plans  $\{110\}$  avec un vecteur de Burgers  $< 1\bar{1}0 >$ , qui créent autour d'elles un cisaillement important. La déformation critique dans la zone instable autour d'une dislocation de ce type peut être définie par:

$$\varepsilon_{\text{crit}} = \frac{2\sqrt{3}(C_{11} - C_{12})}{2d - a} \quad d = C_{111} - C_{112} \text{ et } a = C_{112} - C_{123} \text{ [12]}$$

$C_{ij}$  et  $C_{ijk}$  sont les constantes élastiques (respectivement du deuxième et troisième ordre) pour matériau considéré.

10. J.W. KIM, D.W. ROH, E.S. LEE, and Y.G. KIM: *Metall. Trans. A*, 1990, Vol.21A, pp.741,744.
11. A.Y. VASILENKO, V.A. SALNIKOV, and A.T. KOSILOV: *Phys. Metals*, 1982, Vol. 4, T. 4. pp. 694-701.
12. G.GUENIN, and P.F. GOBIN: *Metal. Trans. A*, 1982, Vol.13A, pp.1127,1134.
13. G.GUENIN, and P.F. GOBIN: *proc. of the Int. Conf. on Martensitic Transformations, ICOMAT 1979*, M.I.T., Cambridge, MA, 1980, p. 316.
14. N. NAKANISHI: *Shape Memory effect in alloys*, J. Perkins, ed., Plenum press, New York, NY, 1975, p 451.
15. L. DELAEY and H. WARLIMONT: *Shape Memory effect in alloys*, J. Perkins, ed., Plenum press, New York, NY, 1975, p 89.
16. N. NAKANISHI: *New aspects of Martensitic Transformation*, Jap. Inst. of Metals, Japan, 1976, p. 211.

D'autres sites instables peuvent également être considérés, en particulier lorsque se croisent deux dislocations de même type (toutes deux vis mais de vecteurs de Burgers différents); leur interdistance étant faible (figure 1.4). Dans la zone instable (Z), le module  $C'$ , correspondant à ce cisaillement est proche de zéro ou très petit [12,17]. Par conséquent, le terme d'énergie de contrainte résistive (énergie de contrainte de cohérence) due à la formation de la martensite dans de telles zones est très faible. Ceci implique que dans l'expression de l'énergie libre classique de nucléation, le terme d'énergie résistive comprend principalement le terme d'énergie de surface. La taille critique de nucléation est par conséquent notablement réduite dans ces zones. Si la zone instable est plus petite que la taille critique des germes, la nucléation ne peut avoir lieu; si, au contraire, la zone instable est de dimension plus grande que cette taille critique, la nucléation est possible.

Le paramètre de déformation se développe progressivement dans un volume étendu correspondant à une vibration du réseau dont la longueur d'onde est relativement importante. En conséquence, la transition entre la région transformée et la région non transformée est progressive comme l'indique la figure 1.5. Ce mode de germination est différent de celui de la germination classique où la contrainte globale due à la croissance des germes de martensite s'exerce dans le sens radial et dans le sens de l'épaisseur.

D'après OLSON et COHEN [2], la germination de la martensite est en relation avec les défauts structuraux. L'embryon peut être le résultat de la décomposition d'un ensemble de dislocations parfaites à l'intérieur d'un autre ensemble de dislocations imparfaites: le volume délimité par les dislocations imparfaites peut devenir un germe. Le nombre  $n$  de plans compacts qui permet d'obtenir un germe de taille critique à partir des défauts vérifie la relation:

$$n = \frac{2\gamma}{-\rho_A (\Delta G_{chim}^{Ms} + E_c)}$$

ou:  $\gamma$  représente l'enthalpie libre superficielle spécifique,

$\rho_A$  la densité atomique des plans compacts (nombre d'atomes par unité de surface),

$E_c$  l'énergie de déformation,

$\Delta G_{chim}^{Ms}$  est l'enthalpie libre de changement de phase à la température  $M_s$ .

Le modèle de nucléation proposé par GUENIN et GOBIN [12] se résume comme suit:

- Il existe des zones d'instabilité mécanique autour des dislocations ou autres défauts dans la phase mère où la constante élastique  $C'$  s'annule ou devient très petite.
- Le germe peut se développer dans ces zones sans générer aucune énergie de contrainte, conduisant à la diminution de la taille critique des germes. Cette taille critique diminue aussi lorsque la température est abaissée à cause de l'augmentation de la force motrice de germination ( $\Delta G_{chim}^{Ms}$ ).
- Le premier germe apparaît lorsque la diminution de la taille critique des germes devient similaire à celle des zones instables.

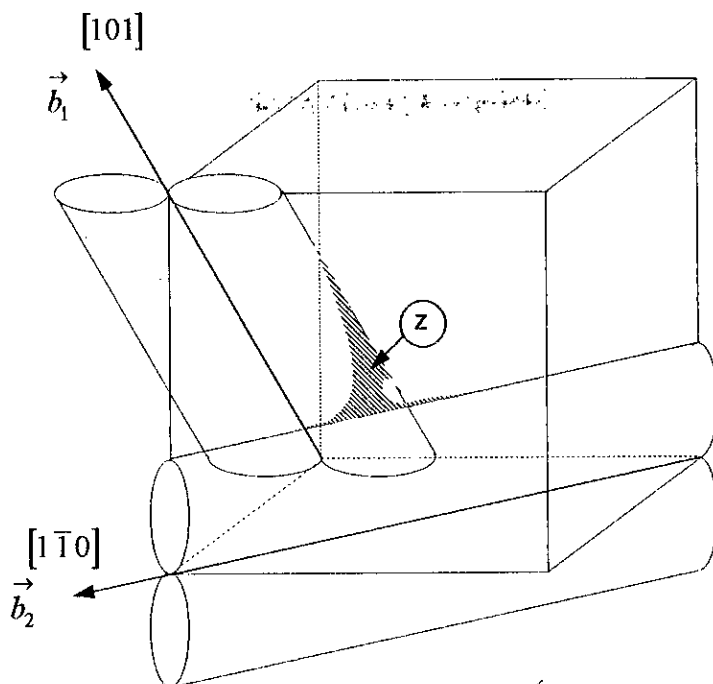


Figure 1.4: Croisement de deux dislocations vis dont les vecteurs de Burgers sont parallèles aux directions  $[101]$  et  $[1\bar{1}0]$ . La zone hachurée (Z) est très instable.

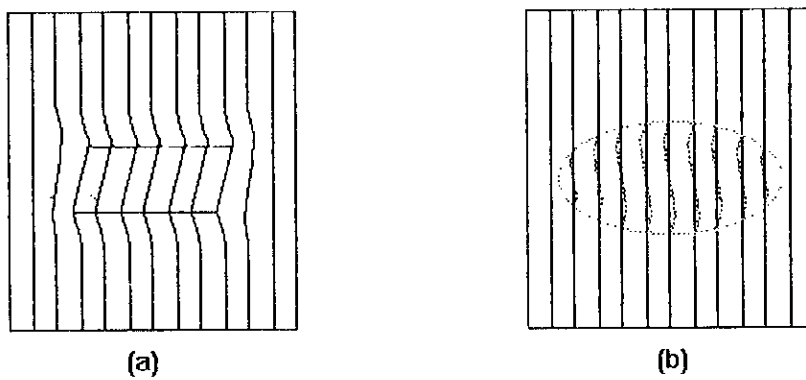


Figure 1.5: Schéma du processus de nucléation de la martensite:  
 (a) modèle classique  
 (b) modèle proposé par Guénin et Gobin [2].

Sitôt la première plaquette de martensite formée au sein de la surface uniforme du cristal de phase mère, le plan de joint dévie par rapport à l'orientation du plan d'habitat. La figure 1.6 montre que, postérieurement à la formation d'une première aiguille de martensite (a); apparaissent de part et d'autre deux variantes auto-accomodantes (1 et 2) qui s'épaississent par déplacement de l'interface austénite-martensite. Le caractère de thermo-élasticité implique l'existence d'un équilibre à une température donnée entre la martensite formée et l'austénite restante. L'évolution de la transformation vers l'une ou l'autre phase s'effectue uniquement par déplacement de l'interface. D'après DELAEY [18], la croissance de variantes particulières de plaquettes de martensite - orientées selon une distribution de directions préférentielles - est responsable du changement spontané de forme, associé à l'effet mémoire double sens durant le refroidissement d'un échantillon depuis une température  $T > A_f$  à  $T < M_f$ . TONG et WAYMAN [19] ont observé que la première plaquette de martensite qui se forme à  $T = M_s$  est la dernière à disparaître à  $T = A_f$ ; d'autre part, la dernière parcelle de martensite qui se forme à  $T = M_f$  est la première à disparaître à  $T = A_s$  (lors d'un chauffage ultérieur).

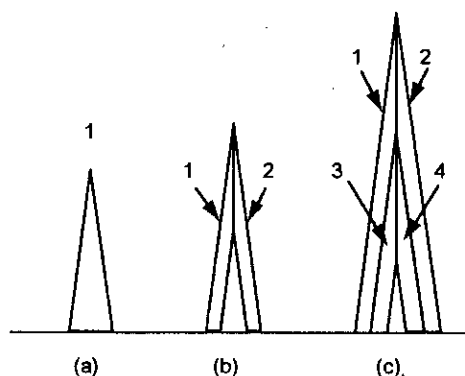


Figure 1.6: *formation* de plaquettes de martensite en croissance autour d'une plaquette initiale [18].

### 2.2.3 Classification des transformations

A chaque instant, le système martensite + austénite (M,A) est en équilibre sous l'action de deux composantes énergétiques, l'une chimique  $\Delta G_c$  et l'autre non chimique  $\Delta G_{nc}$  de sorte que:

$$\Delta G_c + \Delta G_{nc} = 0$$

L'énergie motrice correspond à la différence des enthalpies libres de Gibbs respectives de l'austénite et la martensite. Les énergies dites non chimiques sont essentiellement des types énergie interfaciale et énergie de friction. Cette dernière énergie contrôle principalement l'hystérésis de la transformation, tandis que l'énergie interfaciale ainsi que l'énergie élastique sont responsables de l'étalement en température de la transformation. SALZBREENNER et COHEN [20] ont montré que, pour un monocristal d'austénite qui se transforme en martensite monovariante, l'étalement en température est nul.

18. L. DELAEY, F. VAN DE VOORDE, and R.V. KRISHNAN: *International Symposium on "Shape Memory Effect and Applications"* J. PERKINS, TMS/AIME, 1975, pp. 351-364.

19. H.C. TONG, and C.M. WAYMAN: *Acta. Met.*, 1974, Vol.22, pp.887-896.

20. R.J. SALZBREENNER, and M. COHEN: *Acta. Met.*, 1979, Vol.27, pp. 739-748.



Suivant l'allure des courbes donnant la fraction transformée en fonction de la température, ainsi que les valeurs prises par l'étalement et l'hystérésis de transformation, on distingue trois grandes classes de transformations thermoélastiques [21] (figure 1.7):

- transformation thermoélastique du type I :  $M_f < M_s < A_s < A_f$ ,
- transformation thermoélastique du type II:  $M_f < A_s < M_s < A_f$ ,
- transformation par "burst": transformation explosive pour laquelle la germination et la croissance de la martensite sont quasi-instantanées. Ce type de transformation se caractérise aussi par une hystérésis importante.

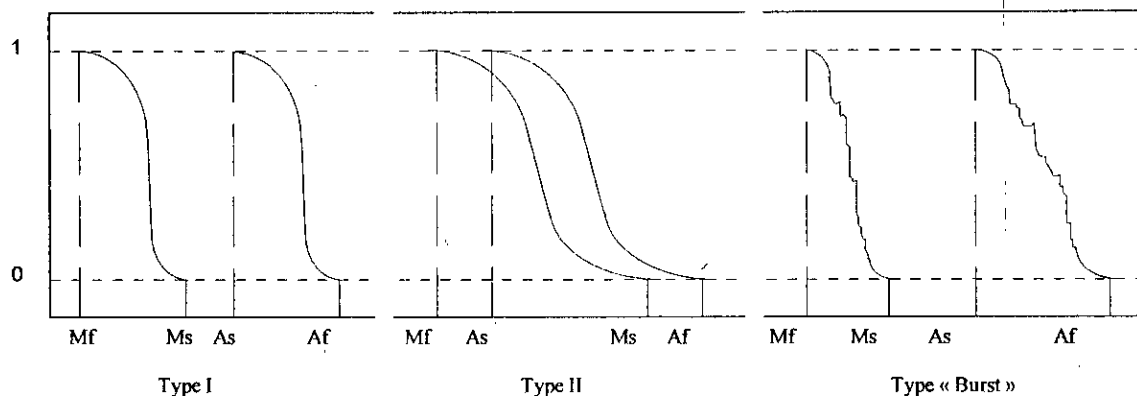


Figure 1.7: Les différents types de transformations martensitiques thermoélastiques.

## 2.3 Caractérisation de la martensite obtenue après trempe

### 2.3.1 La martensite $\beta'_1$

La martensite  $\beta'_1$  est issue de la structure ordonnée  $L2_1$  par un cisaillement parallèlement aux plans du type  $\{110\}_\beta$  et selon des directions du type  $\langle 111 \rangle$ . La symétrie du cube autorise 24 directions cristallographiquement équivalentes (8 directions par face du type  $(100)$ ). Un monocristal de phase mère est donc théoriquement susceptible de donner 24 variantes auto - accommodantes d'aiguilles martensitiques qui ne diffèrent que par leurs orientations respectives.

En règle générale, l'état d'ordre de la structure  $\beta'_1$  obtenue dépend de celui de la phase mère  $\beta_1$ , et la structure « fautée » est l'une des principales caractéristiques de la martensite  $\beta'_1$ . Sa structure parfaite est notée 18R et parfois 18R1 (notation de Ramsdell). Le réseau correspondant peut être caractérisé, soit par une symétrie orthorhombique, soit par une symétrie monoclinique [22] (voir figure 1.8 et figure 1.10 a). Le réseau orthorhombique comprend 18 plans relevant d'une triple séquence du type (A,B,C,A',B',C'); Ces plans sont parallèles au plan de base (001) et empilés selon la succession :

AB'C B'CA' CA'B A'BC' BC'A C'AB' AB'C... etc...

21. J. PERKINS, G.R. EDWARDS, C. R. SUCH, J. M. JOHNSON and R. R. ALLEN: *Shape Memory Effect in Alloys*, Edit. by J. PERKINS, 1975, pp. 173-203.

22. Z. NISHIYAMA and S. KAJIWARA: *Jap. J. of Applied Physics*, 4, n°8, 1963.

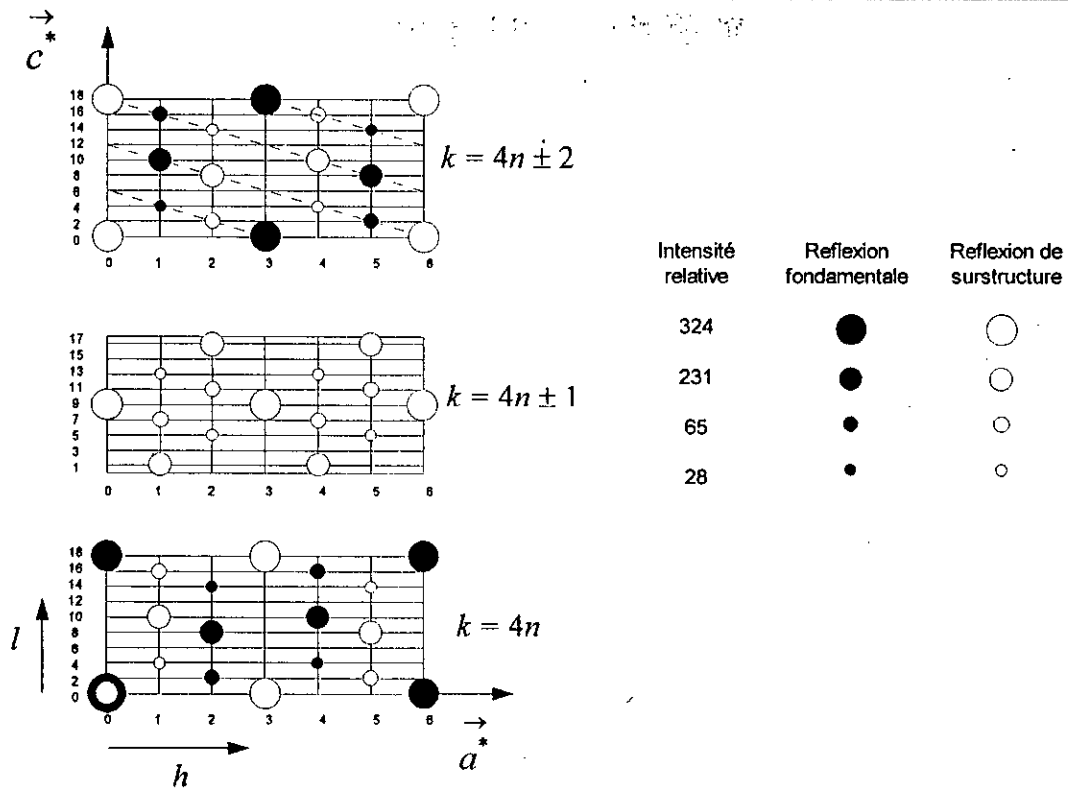


Figure 1.8: Réseau de diffraction des noeuds  $hkl$  de la structure ordonnée 18R (Martensite  $\beta'_1$  de composition Cu-25 at.% Al) [22].

### 2.3.2 La martensite $\gamma'_1$

Le cisaillement de la structure  $L2_1$  conduit à une martensite  $\gamma'_1$  de structure 2H. Selon DELAEY et WARLIMONT [15], intervient en fait un double cisaillement donnant lieu à deux variantes possibles. L'hystérésis de la transformation  $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$  est alors relativement important, par comparaison avec celui de la transformation  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ ; il en résulte que le caractère de thermo-élasticité s'en trouve affecté. La structure 2H est constituée par l'empilement de plans des types respectifs A et B', selon la séquence: AB'AB'... (figure 1.10 c).

### 2.3.3 Martensites induites sous contrainte

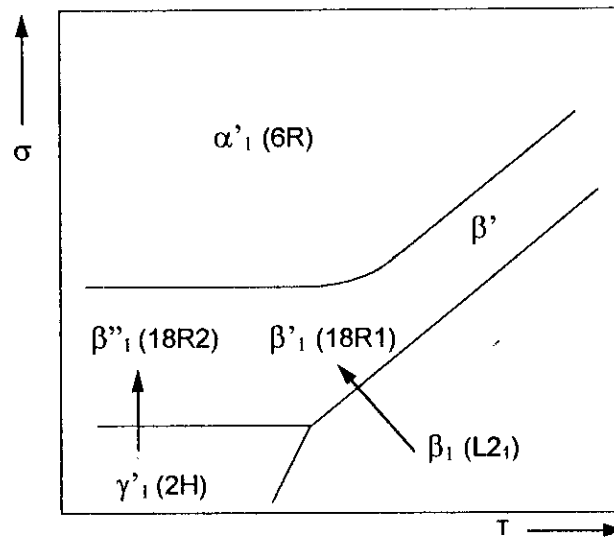
Il faut noter par ailleurs, que cette structure  $\gamma'_1$  est susceptible d'évoluer si on lui applique une contrainte. La martensite  $\gamma'_1$  se transforme alors, soit en une martensite de structure  $\beta'_1$  (18R1), soit en une structure notée  $\beta''_1$  (18R2) (figure 1.10 b) proche de  $\beta'_1$  [23], pour laquelle la séquence des plans compacts est la suivante:

AB'A B'CA' CA'C A'BC' BC'B C'AB'...

Si la contrainte appliquée est plus importante, la transformation martensite  $\rightarrow$  martensite aboutit finalement à la structure 6R. Cette martensite est notée  $\alpha'_1$ ; la séquence des plans compacts dans une structure 6R est la suivante: AB'C A'BC'...

15. L. DELAEY and H. WARLIMONT: *Shape Memory effect in alloys*, J. Perkins, ed., Plenum press, New York, NY, 1975, p 89.  
 22. Z. NISHIYAMA and S. KAJIWARA: *Jap. J. of Applied Physics*, 4, n°8, 1963.  
 23. J.V. WOOD, and P.H. SHINGU: *Metall. Trans.*, A, 1984, Vol.15A, pp. 471-480.

Par contre, si une contrainte est appliquée à la phase  $\beta_1$  (au dessus du point  $M_s$ ), on observe une transformation du type  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  au refroidissement [24]. Mais si la température est maintenue fixe (toujours au dessus du point  $M_s$ ), on observe une transformation du type  $\beta_1 \rightarrow \beta'$  de structure 9R. Sur la figure 1.9 sont indiqués les domaines d'existence des différentes structures martensitiques, ainsi que les évolutions qui peuvent intervenir en fonction de la température et de la contrainte appliquée.

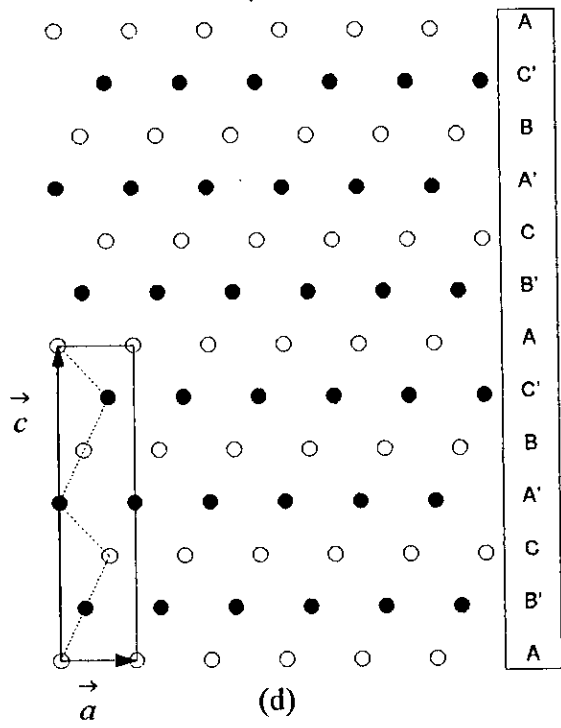
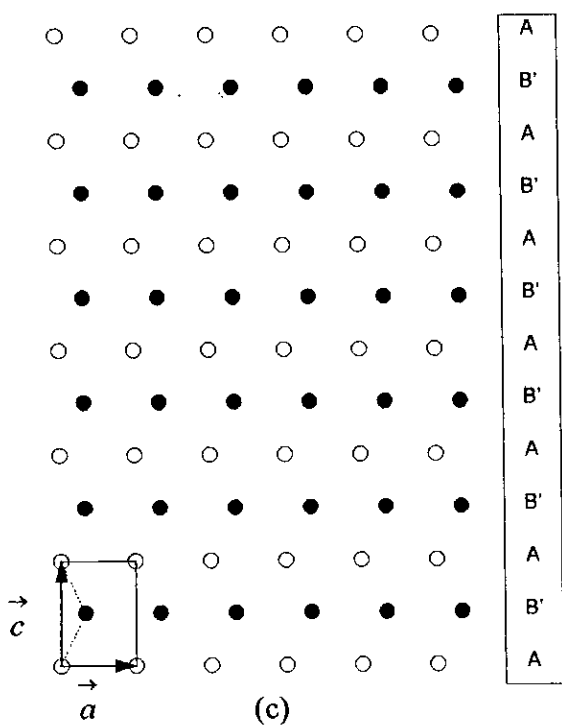
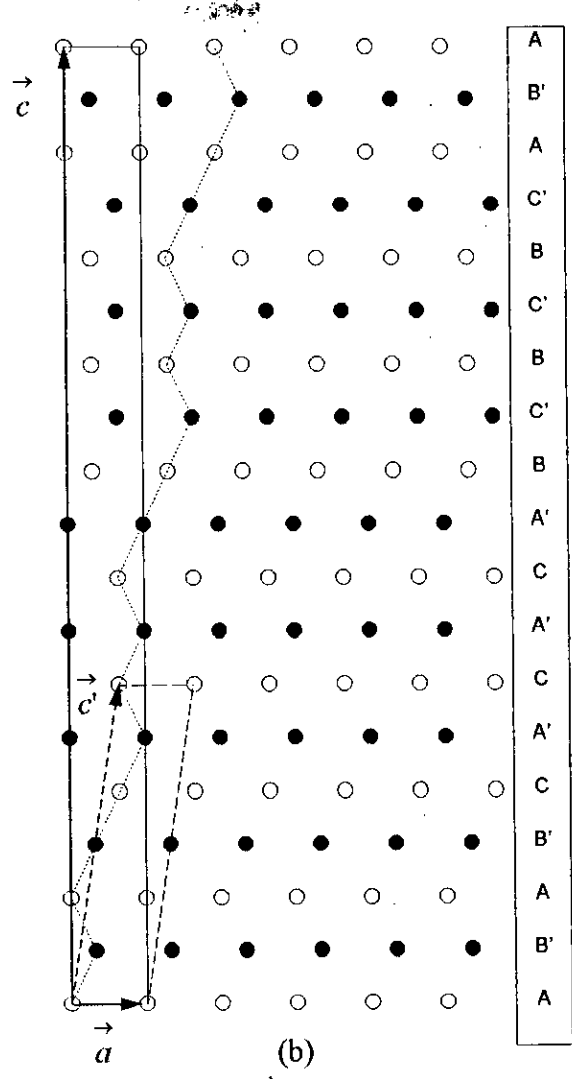
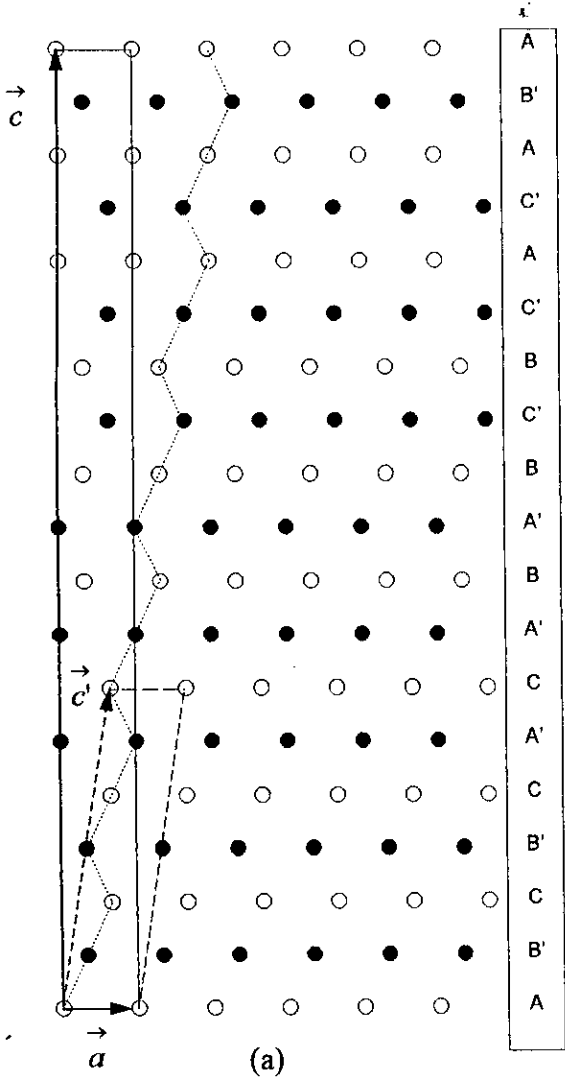


**Figure 1.9:** Domaines d'existence des martensites induites sous contrainte en fonction de la température  $T$  et de la contrainte appliquée  $\sigma$  pour un alliage Cu 14%Al 4,2% Ni (d'après [25])

**Figure 1.10:** Séquences d'empilement des plans compacts du réseau des différentes martensites observée.

- (a) Réseaux orthorhombique et monoclinique de la martensite  $\beta'_1$  (18R1).
- (b) Réseaux orthorhombique et monoclinique de la martensite  $\beta''_1$  (18R2).
- (c) Réseaux hexagonal de la martensite  $\gamma'_1$  (2H).
- (d) Réseaux orthorhombique de la martensite  $\alpha'$  (6R).

(voir page suivante  $\longrightarrow$ )



## 2.4 Evolution du point Ms

WARLIMONT et DELAEY [26] ont montré que le facteur principal qui contrôle la température Ms dans les alliages de cuivre est la distorsion orthorhombique représentée par le rapport  $\frac{c}{a}$ . Ils ont trouvé que la température du point Ms diminuait de façon linéaire en fonction de la valeur croissante du rapport  $\frac{c}{a}$  dans les alliages Cu-Zn-Al. D'après MUKUNTHAN et BROWN [27], il est probable que la même relation linéaire existe dans le cas des alliages Cu-Al-Ni (comme dans celui des alliages Cu-Zn-Al). Etant donné que le cuivre et le nickel ont des rayons atomiques voisins et que le nickel est totalement soluble dans le cuivre, c'est l'aluminium - de rayon atomique relativement plus grand (0,143 nm contre 0,124 pour Ni et 0,128 pour Cu) - qui joue le premier rôle sur la variation de la distorsion orthorhombique de la martensite.

La figure 1.11 donne la variation du point Ms en fonction de la teneur en Al. Ces résultats, extraits de plusieurs références [10,26-35] correspondent à des alliages Cu-Al-Ni, ayant des teneurs en nickel variant entre 0 et 5 at.%. On constate que le point Ms est très sensible à la teneur en Al. En effet, une variation de 1% mass. d'Al peut déplacer le point Ms de 100 à 150°C. Par contre, la même variation de la teneur en nickel (entre 3 et 4% en masse) abaisse le point Ms seulement de 20 à 30°C [10,36].

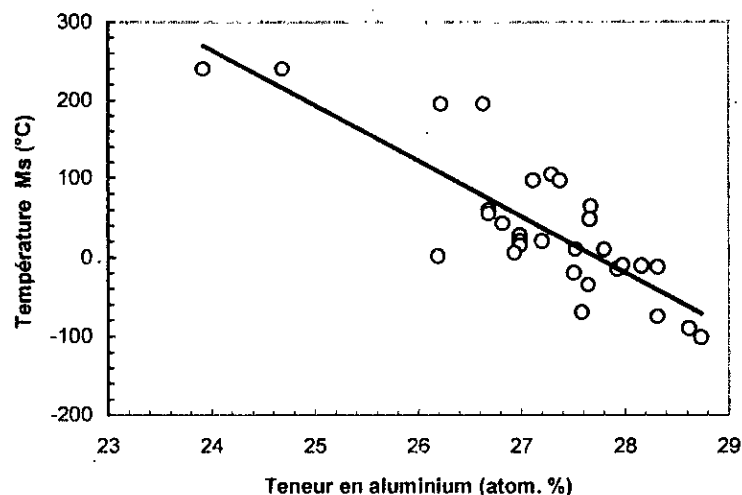


figure 1.11: Evolution de la température Ms en fonction de la teneur en aluminium (la teneur en nickel des différents matériaux considérés est comprise entre 1,5 et 4,5% atomique).

10. J.W. KIM, D.W. ROH, E.S. LEE, and Y.G. KIM: *Metall. Trans. A*, 1990, Vol.21A, pp.741-744.
26. H. WARLIMONT and L. DELAEY: *Prog. Materials Science*, 1974, vol. 18, pp. 1-146.
27. K. MUKUNTHAN and L. C. BROWN: *Metal. Trans. A*, 1988, vol. 19 A, pp. 2921-9.
28. G. N. SURE and L. C. BROWN: *Metal. Trans. A*, 1984, vol. 15 A, pp. 1613-21.
29. J. V. WOOD: *Proc. of ICOMAT-82*, L. DELAEY and M. CHANDRASEKARAN, eds. Leuven, Belgium, 1982, pp. C4-755-760.
30. K. ENAMI, N. TAKIMOTO, and S. NENNO: *Proc. of ICOMAT-82*, L. DELAEY and M. CHANDRASEKARAN, eds. Leuven, Belgium, 1982, pp. C4-773-778.
31. D. HULL and R. D. GARWOOD: *J. inst. Met.*, 1975-1958, vol. 86, pp. 485-92.
32. S. MIYASAKI, T. KAWAI and K. OTSUKA: *Proc. of ICOMAT-82*, L. DELAEY and M. CHANDRASEKARAN, eds. Leuven, Belgium, 1982, pp. C4-813-818.
33. JOGENDER SINGH, HAYDEN CHEN, and C.M. WAYMAN: *Metal. Trans. A* vol. 17 A, pp. 66-72.
34. N.F. KENON, D.P. DUNNE, and L. MIDDLETON: *Metal. Trans. A*, 1982, Vol.13A, pp.551,555.
35. K. SUGIMOTO, K. KAMEI, H. MATSUMOTO, S. KOMATSU, K. AKAMATSU and T. SUGIMOTO: *Journal de Physique*, colloque C4, supplément au n° 12, T 43, 1982, pp. C4-761-766.
36. Z. XINMING, L. XIONG, L. YUN, M. JIALONG and N. YUANTO: *Proceedings of the International Symposium on Shape Memory Alloys*, Nara, (Japan), 1986, pp. 262-266.

### 3. Propriétés métallurgiques des alliages A.M.F

#### 3.1 propriétés superélastiques

L'application d'une contrainte au dessus du point  $M_s$  provoque d'abord une déformation élastique de la phase mère ( $\beta_1$ ) (stade I) (figure 1.12 a). Ensuite, on observe une déformation importante dans le sens de la contrainte appliquée (stade II). Cette déformation résulte de la transformation martensitique développée par activation mécanique avec formation de variantes particulières de martensite sous l'effet de la contrainte appliquée (transformation induite sous contrainte). Lorsque la contrainte est supprimée, la martensite subit une réversion; il en résulte que l'allongement subi par l'éprouvette disparaît, avec toutefois une certaine hystérésis (stade III). Ce phénomène est appelé *pseudo-élasticité* ou encore *superélasticité*. Cependant, il existe une température  $M_d$  au-delà de laquelle l'effet superélastique n'est plus observé. De même, pour une température comprise entre  $M_s$  et  $M_d$ , la contrainte appliquée doit être supérieure à une valeur critique  $\sigma_c$  pour provoquer la transformation sous contrainte [37,38].

Dans le cas d'un monocristal, en raison de l'absence de consolidation (pas de joints de grain), la déformation se poursuit sous la contrainte constante  $\sigma_c$ . De même, à la décharge, l'allongement antérieurement conféré par la contrainte appliquée disparaît sous une contrainte constante inférieure à  $\sigma_c$ . D'autre part, sous l'effet de la contrainte appliquée, la déformation - orienté - dépend de l'angle de cisaillement des variantes permises (figure 1.12 b).

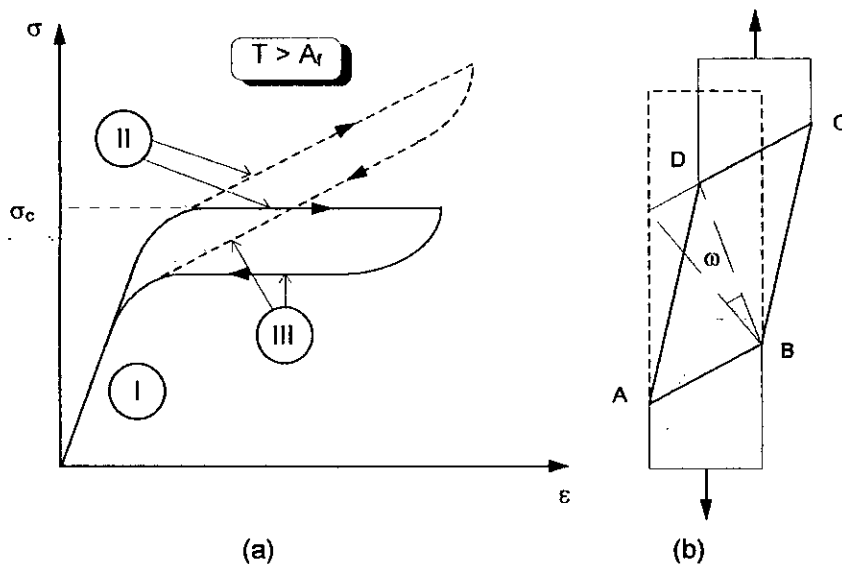


Figure 1.12:

- (a) Représentation schématique de l'effet superélastique dans le cas d'un monocristal ( ——— ) ou dans celui d'un polycristal ( - - - - - ).  
 (b) Déplacement latéral d'un échantillon monocristallin après une transformation martensitique induite sous contrainte dans la zone ABCD.  
 $\omega$  représente l'angle de cisaillement.

37. C. RODRIGUEZ and L.C. BROWN: *International Symposium on "Shape Memory Effect and Applications"* TMS/AIME, 1975, pp.29,58.  
 38. J.D. EISENWASSER and L.C. BROWN: *Metal. Trans.*, 1972, Vol. 3, p. 1359.

### 3.2 Traitements thermomécaniques

Si l'on applique une contrainte à la phase mère ( $\beta_1$  dans les alliages Cu-Al-Ni), la martensite peut germer et croître à température constante, du moins si cette dernière est bien choisie ( $A_f < T < M_d$ ). Les aiguilles formées, soit à la température où la contrainte est appliquée, soit au cours d'un refroidissement continu sous cette même contrainte, ont des orientations particulières; la déformation associée à leur formation dépend uniquement de la valeur de la contrainte appliquée. L'action d'une contrainte a donc pour effet de favoriser la formation de certaines variantes *privilegiées* de martensite aux dépens d'autres variantes moins favorables. Notons par ailleurs qu'on peut aussi appliquer une contrainte une fois la transformation martensitique amorcée (voire achevée). On observe alors, une transformation martensite - martensite orientée selon la direction de la contrainte appliquée.

#### 3.2.1 Effet mémoire simple

Le terme "effet mémoire de forme simple" est utilisé lorsque la déformation plastique conférée à un échantillon à l'état martensitique disparaît à la faveur d'un réchauffage et que l'échantillon retrouve alors sa morphologie initiale (figure 1.13). Plus précisément, on commence par appliquer une déformation plastique à une forme dite initiale. Une fois la contrainte annulée, l'échantillon garde une morphologie déformée. Si l'échantillon est alors réchauffé à une température de peu supérieure au point  $A_f$ , il retrouve sa forme initiale. Même si l'on répète l'opération en appliquant une déformation plus complexe, l'échantillon retrouve encore (après réchauffage) sa forme initiale.

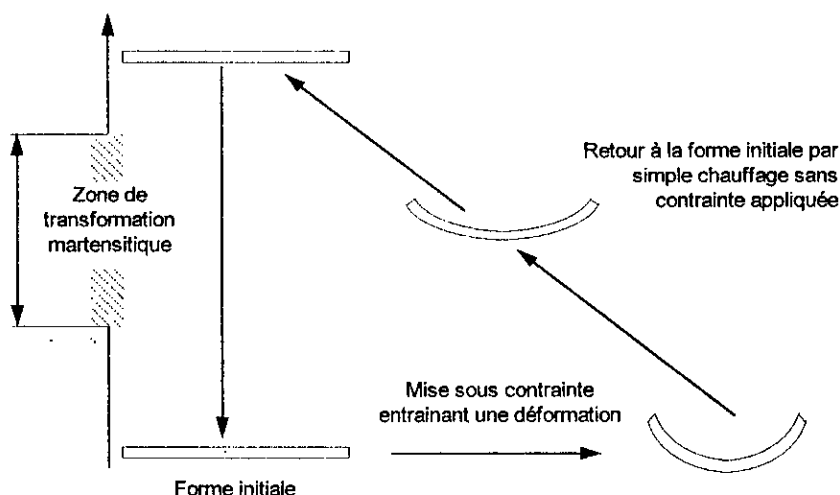


Figure 1.13: Effet mémoire simple

A l'échelle de la structure cristalline, des variantes martensitiques qui ont été privilégiées par le sens de la déformation se sont développées aux dépens d'autres variantes moins favorisées. Le mécanisme de déformation est différent de celui qu'implique une déformation plastique classique car il s'effectue uniquement par déplacement du plan de jonction entre variantes de martensite dans le même grain. A l'échelle microscopique, et au cours de la réversion de la martensite par réchauffage, le grain de martensite redonne le grain de phase mère qui lui a donné naissance. Ce phénomène s'applique à l'ensemble des grains de martensite permettant ainsi à l'échantillon de réintégrer sa forme initiale. La figure 1.14 montre schématiquement comment, sous l'action d'une contrainte appliquée, une structure martensitique (a) comportant quatre variantes de martensite évolue en accroissant le volume de la variante 4 aux dépens des variantes 1 et 2 (b). En appliquant une nouvelle déformation, la variante 3 disparaît à son tour au profit de la variante 4 (c). Une fois la contrainte supprimée, les variantes 1, 2 et 3 ont complètement disparu.

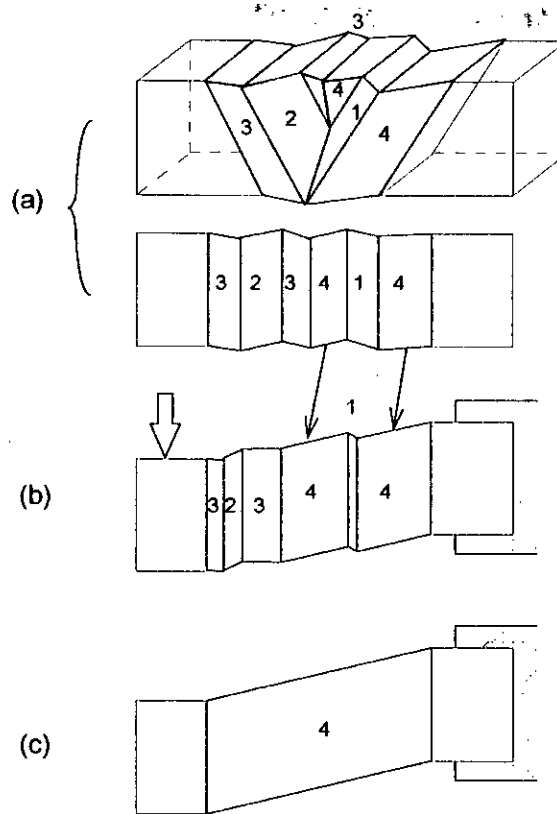


Figure 1.14: Vues schématiques de variantes de martensite (1, 2, 3, et 4) évoluant vers une structure monovariante (4) sous l'action d'une contrainte appliquée [39].

### 3.2.2 Effet mémoire double sens

Un traitement thermomécanique adéquat, dit "*traitement d'éducation*", peut entraîner un effet mémoire "*double sens*" (EMDS). Dans ce cas, l'échantillon mémorise deux formes:

- une forme "*basse température*",
- et une "*forme haute température*".

Le passage de l'une à l'autre forme s'effectue alors par un simple changement de température et donc sans sollicitation mécanique extérieure. Les traitements d'éducation ont pour objet de permettre la nucléation et la croissance des mêmes variantes privilégiées de martensite aux cours de cycles successifs de chauffage et de refroidissement sans sollicitation extérieure.

Selon certains auteurs [40,41], l'effet mémoire double sens peut être à l'origine de "*débris*" de variantes particulières de martensite subsistant au dessus de Af. En effets, ces auteurs ont observé des vestiges de martensite dans des échantillons ayant subi un traitement thermomécanique; la formation de variantes de martensite privilégiées au refroidissement s'effectue alors par la croissance de ces mêmes débris. Selon d'autres auteurs, l'origine de l'effet mémoire double sens serait dû à la présence de défauts structuraux orientés susceptibles d'agir sur la nucléation et la croissance de variantes particulières [42-44].

- 
39. L. DELAEY, F. VAN DE VOORDE, and R.V. KRISHNAN: *International Symposium on "Shape Memory Effect and Applications"* J. PERKINS, TMS/AIME, 1975, pp. 351-364.  
 40. EON-SIK LEE and YOUNG G. KIM: *Metal. Trans. A*, 1986, Vol. 17A, pp.195-203.  
 41. J. PERKINS, and R.O. SPONHOLZ: *Metal. Trans., A*, 1984, Vol.15A, pp. 313-321.  
 42. D. RIOS JARAS, and G. GUENIN: *Acta. Met.*, 1987, Vol.35, pp.109,119.  
 43. S. KAJIWARA and T. KIKUSHI: *Acta. Met.*, 1982, Vol.30, pp.589,598.  
 44. A. RITTER, N.Y.C. YANG, D.P. POPE and C.LAIRD: *Metal. Trans., A*, 1979, Vol.10A, pp. 667,676.
-



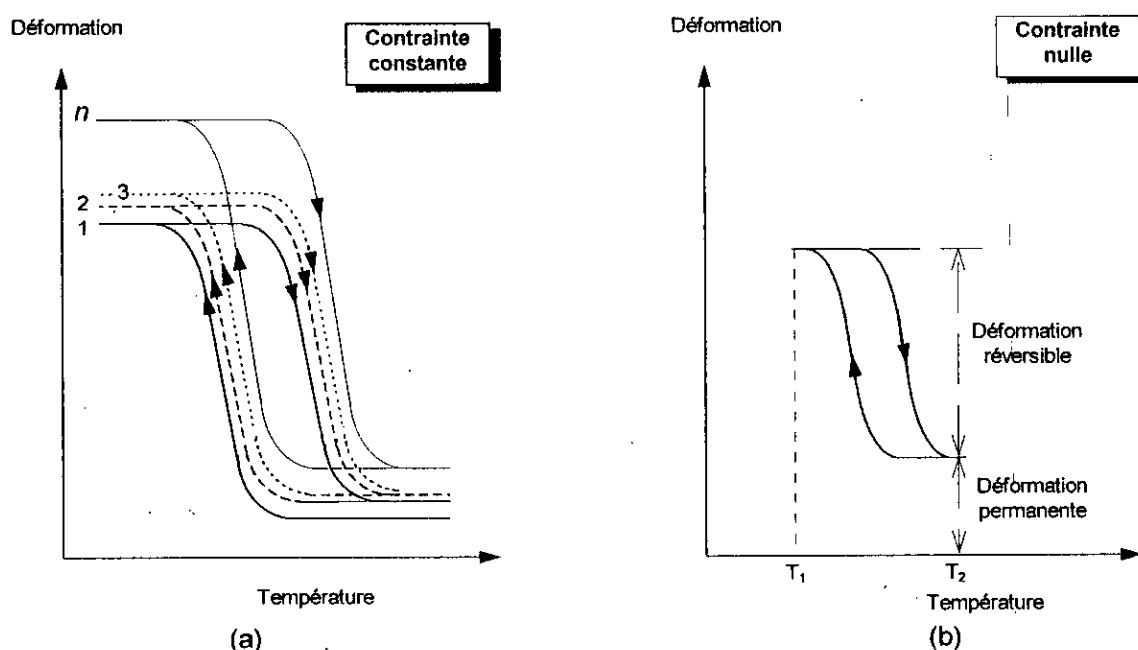
Différents traitements d'éducation peuvent conduire à un effet mémoire double sens [45]:

*a - Cyclage d'éducation utilisant l'effet mémoire simple*

On répète plusieurs fois l'opération décrite dans la figure 1.13, en appliquant toujours la même déformation à l'état martensitique; Une fois la contrainte supprimée, on réchauffe toujours à la même température  $A_f < T < M_d$ . Après un certain nombre de cycle de traitement, on obtient un effet mémoire double sens. En effet, en l'absence de toute contrainte, l'échantillon ainsi prétraité prend alors la forme déformée (B) à basse température (état martensitique), et une forme non déformée (A) à haute température (phase mère).

*b - Cyclage thermique effectué sous contrainte constante*

La figure 1.15 (a) montre les déformations successives d'un échantillon sollicité sous une contrainte de torsion constante, et soumis à un certain nombre des cycles thermiques. On observe une évolution rapide lors des premiers cycles, puis une stabilisation au bout de  $n$  cycles. Après ce traitement d'éducation, on observe un cycle d'effet mémoire double sens dont la figure 1.15 (b) fournit un exemple. En l'absence de toute contrainte extérieure, l'échantillon change spontanément de forme lorsque sa température passe de  $T_1 < M_s$  à  $T_2 > A_f$ .



**Figure 1.15:** Cyclage thermique effectué sous contrainte constante [45].

- (a) Cycles d'éducation (Déformation - Température) pour un échantillon de Cu - Zn - Al soumis à une contrainte de torsion constante.  
 (b) Cycle de mémoire double sens

*c - Cyclage utilisant la transformation martensitique activée par une contrainte au dessus de  $A_f$*

Ce type de traitement d'éducation est illustré par la figure 1.16. La température choisie est comprise entre  $A_f$  et  $M_d$ . Un cycle d'éducation comprend une déformation de l'échantillon conduisant à un effet superélastique (transformation martensitique activée par la contrainte appliquée), suivie d'une décharge, toujours à la même température. Il en résulte, après chaque cycle, une petite déformation permanente qui diminue régulièrement avec le nombre de cycles appliqués. Après  $n$  cycles de traitement, on observe une stabilisation du comportement de l'échantillon éduqué.

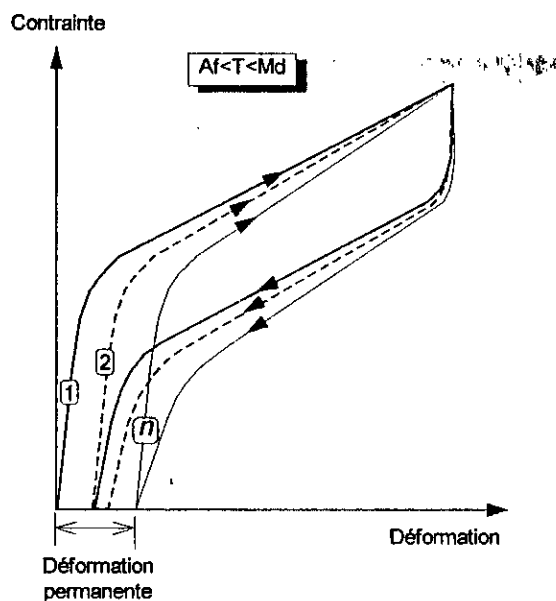


Figure 1.16: Education utilisant la transformation martensitique au dessus de  $A_f$  par effet superélastique [45].

*d - Cyclage thermique sous déformation imposée.*

On réchauffe d'abord l'échantillon à une température  $T > A_f$  (figure 1.17 a); Ensuite, on lui applique une légère déformation (domaine élastique) (figure 1.17 b). Cette déformation est insuffisante pour provoquer une transformation martensitique activée par la contrainte appliquée. Au refroidissement, la contrainte provoque l'apparition de variantes privilégiées orientées dans le sens de la déformation, ce qui relaxe la contrainte elle même. On constate (figure 1.17 c) que la déformation de l'échantillon va même au-delà de la déformation imposée, ce qui prouve que les variantes favorisées, une fois induites, continuent à croître en l'absence de contrainte lorsque la température décroît. Au chauffage, la formation de phase mère ramène à nouveau l'échantillon à la forme (b). En répétant ce cycle  $n$  fois, on obtient un effet mémoire double sens.

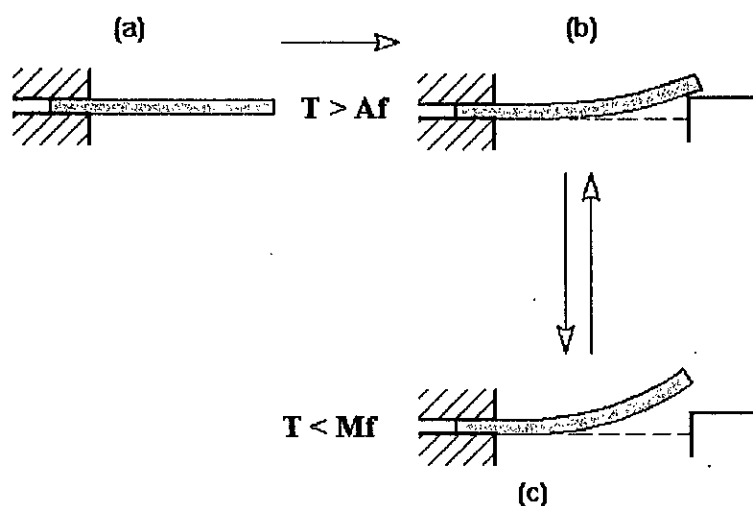


Figure 1.17: Cycle d'éducation avec déformation imposée.

- (a) : déformation nulle ( $T > A_f$ )
- (b) : déformation élastique imposée ( $T > A_f$ )
- (c) : déformation obtenue au refroidissement ( $T < M_f$ )

### 3.3 Vieillessement

Le vieillissement d'une structure hors équilibre conduit, en général, à la formation graduelle de précipités d'équilibre. Dans le cas de la martensite thermoélastique des alliages AMF, le vieillissement modifie notablement les propriétés de la transformation. Parmi ces propriétés, nous pouvons citer les températures caractéristiques, l'étalement et l'hystérésis de la transformation, lesquelles sont en relation directe avec le comportement de l'effet mémoire. Les phénomènes mis en jeu sont différents selon que le vieillissement a été effectué en phase martensitique ou en phase mère.

#### 3.3.1 Vieillessement en phase martensitique

Le vieillissement en phase martensitique, conduit principalement à une *stabilisation* de la martensite. Les différents travaux réalisés sur les alliages Cu-Zn-Al [46-51] ont montré que la stabilisation de la martensite se traduit par le fait que:

- La transformation martensite  $\leftrightarrow$  phase mère est déportée vers des températures plus élevées et elle présente des caractéristiques proches de celles des transformations s'opérant par burst. Ce phénomène se traduit par des irrégularités (décrochements) enregistrées sur les courbes de transformation (analyse thermique et résistivité électrique). De même, l'émission acoustique de la transformation au chauffage est plus importante que dans le cas d'une transformation normale.

- Une stabilisation de la martensite est observée lors d'un chauffage ultérieure appliquée à une structure vieillie. En effet, il a été observé que la quantité de martensite transformée en phase mère, diminue en fonction du temps de vieillissement; la stabilisation peut être partielle ou totale. Lorsque la stabilisation est totale, aucune transformation n'est détectée et l'échantillon reste à l'état martensitique même à une température relativement élevée par rapport au point  $M_s$ .

D'après G. SCARSBROOK et al [52], pour éviter le phénomène de stabilisation, il faut réaliser un bref revenu en phase mère juste après la trempe.

#### 3.3.2 Vieillessement en phase mère

Un maintien prolongé à une température suffisamment élevée pour permettre aux phénomènes de diffusion de s'exercer (même à courte distance), conduit à l'apparition de phases d'équilibre sous forme de précipités; en même temps, on observe un changement de la structure de la phase hors équilibre. Dans le cas des alliages Cu-Al-Ni, un vieillissement prolongé au dessus de  $A_f$  conduit à la formation de phase  $\gamma_2$  ( $Cu_9Al_4$ ) ou de phase  $\beta''_2$  ( $NiAl$ ). Ce vieillissement est la cause directe de la dégradation de l'effet mémoire. En effet, les précipités formés (riches en Al) appauvrissent la phase mère en cet élément modifiant ainsi ses points de transformation en les déplaçant vers des températures plus élevées. D'autre part, les précipités formés constituent un obstacle au déplacement des interfaces austénite/martensite pendant la réversion et cela entraîne une augmentation de l'étalement en température de la transformation.

Néanmoins, bien que les travaux sur le vieillissement de tels alliages soient nombreux [12, 34, 53, 54], l'interprétation des divers phénomènes mis en jeu reste encore insuffisante.

- 
12. G. GUENIN, and P.F. GOBIN: *Metal. Trans. A*, 1982, Vol.13A, pp.1127,1134.
  34. N.F. KENON, D.P. DUNNE, and L. MIDDLETON: *Metal. Trans. A*, 1982, Vol.13A, pp.551,555.
  46. C. M. FRIEND: *Scripta. Met.*, vol. 21, 1987, pp. 843-847.
  47. Y. S. SUN, G.W. LORIMER, and N. RIDLEY, *Metal. Trans. A*, 1990, Vol.21A, pp.575,588.
  48. N. F. KENNON, D. P. DUNNE, and L. MIDDLETON: *Metal. Trans. A*, 1982, vol. 13A, pp. 551-555.
  49. G. SCARSBROOK, J. M. COOK, and W. M. STOBBS: *Metal. Trans.*, A, 1984, vol. 15A, pp. 1977-1986.
  50. J. M. COOK and L. M. BROWN: *Scripta. Metal.*, 1978, vol. 12, pp. 949-52.
  51. A. ABOU ARAB, and M. AHLERS: *acta. Metal.*, 1988, vol. 36, pp. 2627-38
  52. G. SCARSBROOK, J. M. COOK, and W. M. STOBBS: *Proc. of ICOMAT-82*, L. DELAEY and M. CHANDRASEKARAN, eds. Leuven, Belgium, 1982, pp. C4-703-709. 12.
  53. P. RODRIGUEZ: *Etude de la fatigue thermique est thermomécanique d'un alliage à mémoire de forme haute température type CuAlNi*, 1989, INSA, LYON.
  54. M.A. MORRIS and S. GUNTER: *Scripta. Met. et Materialia*, 1992, vol. 26, pp. 1663-1668.
-

### 3.4 Propriétés mécaniques

L'un des facteurs qui conditionnent le développement industriel des alliages AMF à base de Cu-Al-Ni est leur fragilité. En effet, les caractéristiques mécaniques, aussi bien en fatigue mécanique que lors de leur mise en forme à 20°C, sont peu élevées comparées à celles des alliages AMF Ni-Ti par exemple. Le comportement fragile des alliages Cu-Al-Ni est essentiellement lié à leur anisotropie élastique  $A$  traduite par l'expression:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$$

Où  $C_{ij}$  sont des constantes élastiques du deuxième ordre.

Cette anisotropie élastique est relativement importante ( $A = 13$  dans le cas du système Cu-Al-Ni contre  $A = 2$  dans celui du système Ti-Ni [55]).

Il a été constaté qu'une taille moyenne de grains fine améliore les propriétés mécaniques des alliages AMF [28,55-58], sans altérer le comportement thermoélastique de ces alliages.

## 4. Méthodes de caractérisation des transformations thermoélastiques

La caractérisation de la transformation martensitique du type thermoélastique consiste, en particulier, à déterminer les points de début et de fin de transformation directe  $M \rightarrow A$  et inverse  $A \rightarrow M$ . Dans ce contexte, plusieurs méthodes peuvent être utilisées :

- a) *La méthode thermique*: elle consiste à mesurer la différence instantanée de température entre un échantillon et un étalon inerte lorsque ces derniers sont soumis à la même loi de chauffage ou de refroidissement (ATD). Cette technique a connu un progrès certain lorsqu'on a réussi à associer à la différence de température, une variation d'enthalpie de réaction d'où le nom d' "Analyse Calorimétrique Différentielle" (DSC). Du fait de sa fiabilité, la méthode par DSC a été utilisée par plusieurs auteurs [23,54,59-61].
- b) *La méthode par mesure de la résistivité électrique*: elle a pour principe la détermination continue des variations de résistivité électrique au cours de la transformation: de fait, la résistivité de la martensite est assez nettement différente de celle de l'austénite. Cette méthode permet en particulier d'enregistrer le cycle de transformation martensite-austénite, soit directement après trempe, soit après un traitement de cyclage en température [62]. Elle a été aussi utilisée pour déterminer les cinétiques de vieillissement dans le cas des alliages AMF[63].
- c) *La dilatométrie*: la dilatométrie classique (à vitesse lente) est une méthode assez performante qui permet de suivre les évolutions associées aux changements de phase lorsque ces derniers s'accompagnent de variations de volume suffisamment importantes. par ailleurs, la dilatométrie à vitesse rapide se révèle particulièrement adaptée lorsqu'on cherche à appliquer des traitements "rapides" jusqu'à des températures élevées (supérieures à 1000°C).

- 
23. J.V. WOOD, and P.H. SHINGU: *Metal. Trans.*, A, 1984, Vol.15A, pp. 471-480.
  24. G. N. SURE and L. C. BROWN: *Metal. Trans.*, A, 1984, vol. 15 A, pp. 1613-21.
  54. M.A. MORRIS and S. GUNTER: *Scripta. Met. et Materialia*, 1992, vol. 26, pp. 1663-1668.
  55. K. OTSUKA, H. SAKAMOTO, and K. SHIMIZU: *Acta. Metall.*, 1979, vol. 27, pp. 585-601.
  56. A.Q. KHAN and L.C. BROWN: *Scripta. Metall.*, 1970, vol. 4, pp. 981-983.
  57. G. N. SURE and L. C. BROWN: *Scripta. Metall.*, A, 1985, vol. 19, pp. 401-404.
  58. T.W. DUERIG, J. ALBRECHT and G.H. GESSINGER: *Journal of Metals*, 1892, vol. 34, pp. 14-20.
  59. C. M. FRIEND, J. ORTIN, A. PLANES, LI MANOSA, M. YOSHIKAWA: *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1990, Vol. 24, pp. 1641-1645.
  60. J.M. GUILMANY, F. PEREGRIN: *Journal of materials science*, 27, 1992, pp. 863-868.
  61. M.A. MORRIS: *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1991, Vol. 25, pp. 2541-2546.
  62. YUNG-FU HSU, WEN-HSING WANG, and C. M. WAYMAN: *Metal. Trans. A*, 1991, Vol. 22A, pp.1473-1478.
  63. EON-SIK LEE and YOUNG G. KIM: *Metal. Trans. A*, 1990, Vol. 21A, pp. 1681-1688.
-

- d) *Le pouvoir thermoélectrique (P.T.E.)*: cette méthode consiste à mesurer la différence de potentiel électrique  $\Delta V$  qui s'établit aux bornes de deux blocs métalliques (blocs de référence) auxquels on a préalablement fixé un échantillon. Lorsque un bloc se trouve à une température  $T$ , le bloc antagoniste est maintenu à une température  $T + \Delta T$ . Cette différence de température, crée une différence de potentiel électrique entre les deux extrémités de l'échantillon. Bien que le niveau du P.T.E. d'un matériau soit très faible (quelques  $\mu V/^\circ C$ ), sa sensibilité aux petites variations structurales qui se développent au sein du matériau, rend la technique fiable, notamment lorsque on veut détecter des phénomènes de remise en ordre ou de précipitation.
- e) *L'émission acoustique*: Le cisaillement responsable de la transformation martensitique s'accompagne d'une émission acoustique caractéristique. Du fait de sa sensibilité, cette méthode est particulièrement adaptée pour mettre en évidence les phénomènes de saccades ("*burst*") accompagnant la transformation.

Au cours de notre étude, les traitements dits "lents" (vitesses de traitement inférieures à  $5^\circ C/mn$ ) ont été réalisés à l'aide d'un appareil du type METTLER DSC 25. Par contre, les traitements à vitesses dites "élevées" (jusqu'à  $200^\circ C/s$ ) ont exclusivement été effectués à l'aide d'un dilatomètre à vitesse rapide ADAMEL DT.1000.

#### 4.1 Méthode par analyse enthalpique différentielle (DSC)

##### 4.1.1 Principe de la mesure [64]

Le schéma de la cellule de mesure est donné dans la figure 1.18. Deux creusets identiques sont disposés symétriquement sur la tête de mesure de sorte que les flux de chaleur reçus respectivement par le creuset de référence et le creuset échantillon soient identiques. Un gaz de balayage est introduit dans l'enceinte du four pour créer une atmosphère neutre; cette précaution permet d'éviter une réaction entre l'oxygène de l'air ambiant et l'échantillon durant le traitement. Le refroidissement s'effectue à l'aide d'un système de ventilation de l'air ambiant qui évacue l'excédent de chaleur après contact avec la paroi extérieure du four.

Pour que les mesures soient précises, il faut que la température du creuset de référence ( $T_r$ ) suive une loi rigoureusement linéaire. La température du corps du four ( $T_c$ ) est alors régulée pour compenser à tout moment les effets d'inertie thermique. D'autre part, comme la température de l'échantillon ( $T_e$ ) reste sensiblement constante pendant une éventuelle transformation du premier ordre, on va alors enregistrer une différence de température entre le creuset de référence et le creuset échantillon (figure 1.19 a):

$$\Delta T = T_e - T_r$$

Ce signal  $\Delta T$  est mesuré à l'aide d'un système de thermocouples placés dans le dispositif de mesure: le principe est le même que celui de l'analyse thermique différentielle classique (ATD), mais la sensibilité est bien plus grande en raison de la multiplicité des thermocouples montés en série du dispositif. De fait, la courbe obtenue comporte une ligne de base et des pics endo ou exothermiques (figure 1.19 b).

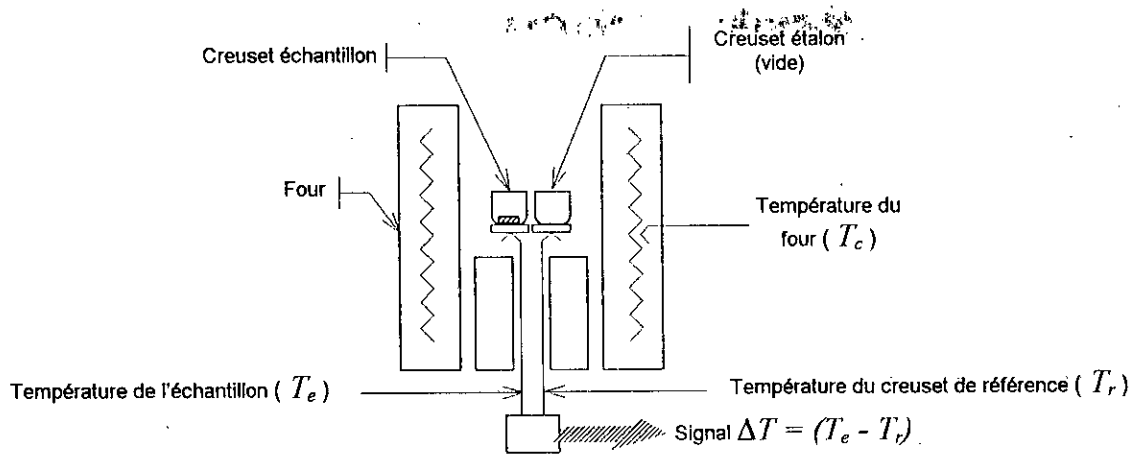


Figure 1.18: Schéma de principe de la cellule de mesure DSC

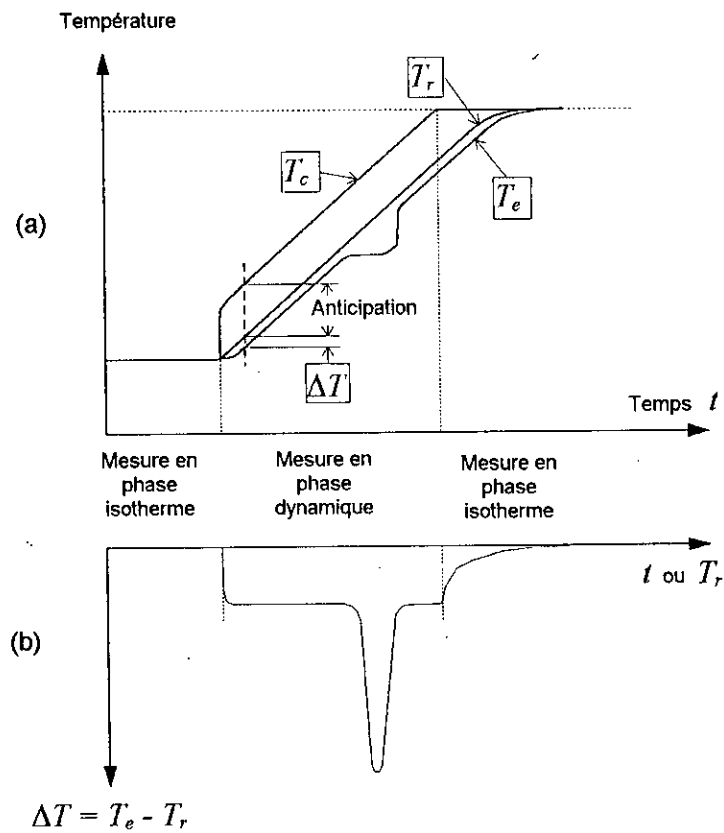


Figure 1.19:

(a) variations respectives en fonction du temps de:

- la température du four ( $T_c$ )
- la température du creuset de référence ( $T_r$ )
- la température de l'échantillon ( $T_e$ )

(b) variation de  $\Delta T = T_e - T_r$  soit en fonction du temps  $t$ , soit en fonction de  $T_r$ .

Pour transformer ce signal  $\Delta T$  en signal DSC on considère que le flux de chaleur  $dq/dt$  (soit en direction de l'échantillon, soit en direction du creuset étalon) obéit à une loi semblable à celle d'OHM; le flux de chaleur est le rapport de la différence de température sur la "résistance thermique  $R_{th}$ ". Selon cette loi, le flux de chaleur en direction de l'échantillon s'écrit:

$$\frac{dq_e}{dt} = \frac{T_c - T_e}{R_{th}}$$

De même, le flux de chaleur en direction du creuset de référence est:

$$\frac{dq_r}{dt} = \frac{T_c - T_r}{R_{th}}$$

Du fait de la symétrie du montage, la résistance thermique est supposée la même, que l'on se place dans la direction de l'échantillon et dans celle de l'étalon. La variation d'enthalpie par unité de temps, associée à la transformation subie par l'échantillon s'écrit donc:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{dq_e}{dt} - \frac{dq_r}{dt} = -\frac{T_e - T_r}{R_{th}} = -\frac{\Delta T}{R_{th}}$$

Afin d'éviter des problèmes de signe, un effet est intitulé exothermique ou endothermique et le signe est négligé. D'autre part, la valeur  $\Delta T$  étant mesurée à partir de thermocouples, il s'ensuit que l'on peut écrire (pour chaque thermocouple):

$$\Delta T = \frac{\Delta U}{S}$$

où  $\Delta U$  est la différence de potentiel entre la source chaude et la source froide du thermocouple, et  $S$  un paramètre lié à sa sensibilité qui dépend de la nature du thermocouple. Donc, la variation d'enthalpie par unité de temps peut encore s'écrire:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\Delta U}{SR_{th}}$$

La détermination de la *sensibilité calorimétrique* ( $S.R_{th} = E$ ), est une étape importante dans le principe général de mesure des variations d'enthalpie. En effet le terme  $E$  dépend, d'une part de la température, d'autre part de la cellule de mesure. De ce fait, le terme  $E$  peut être décomposé en produit de deux facteurs:

- un terme  $E_{rel}$  fonction de la température,
- un terme  $E_{in}$  propre à la cellule de mesure; ce dernier est indépendant de la température.

On aura donc:  $E = E_{in} \cdot E_{rel}$

Le terme fonction de la température  $E_{rel}$  est mis en mémoire dans le processeur de l'appareil DSC sous forme d'une fonction polynomiale programmée une fois pour toutes. Par contre, le terme  $E_{in}$  est déterminé par un essai préalable de calibration en se fondant par exemple sur la valeur de la température de fusion de l'indium.

### 4.1.2 Exploitation des courbes DSC

La figure 1.20 donne un exemple de diagramme DSC traduisant la transformation: phase mère des hautes températures → phase martensitique, en fonction du temps.

La ligne de base est choisie en fonction de l'allure générale du diagramme: elle peut être, soit une droite, soit une courbe. La variation d'enthalpie associée à la réaction correspond à l'aire comprise entre la courbe et la ligne de base; les bornes d'intégration sont données par les abscisses des points correspondant au début et à la fin de la transformation (soit  $t_i$  et  $t_f$ ), choisis comme indiqué sur la figure 1.20. Finalement:

$$\Delta H = \int_{t_i}^{t_f} \left( \frac{dh}{dt} \right) dt$$

La fraction transformée, à un instant donné, est égale au rapport entre la quantité de chaleur intégrée à cet instant et la variation d'enthalpie globale associée à la réaction soit  $y_j = A_j/A_T$  (voir figure 1.20).

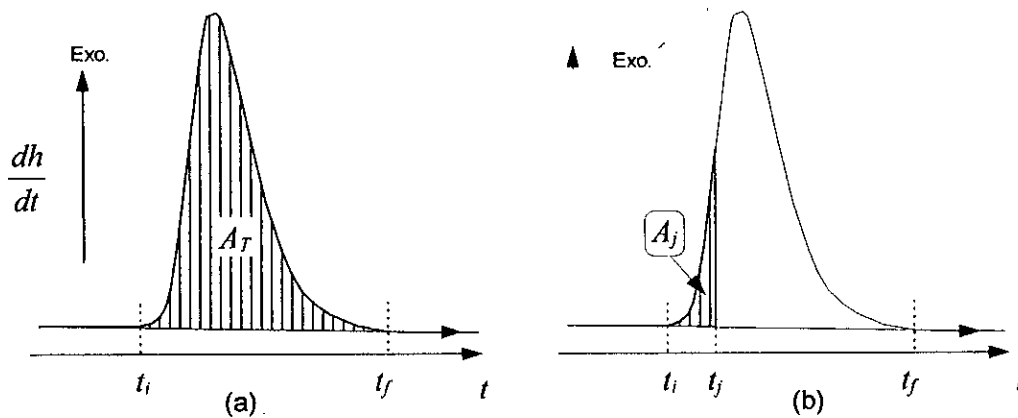


Figure 1.20: Diagramme DSC relatif à une transformation phase mère → phase martensitique.

(a) aire totale du pic  $A_T$

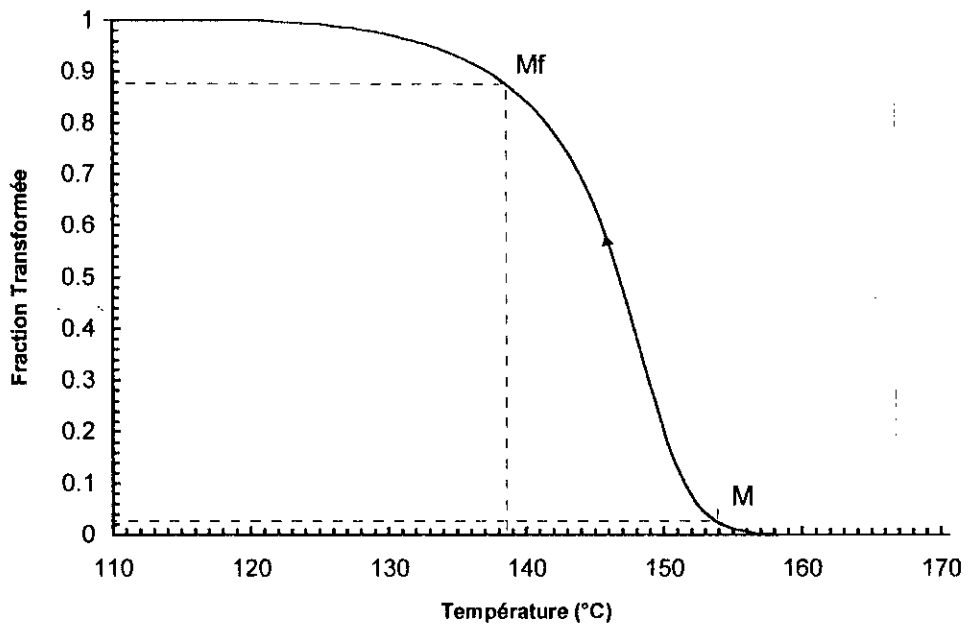
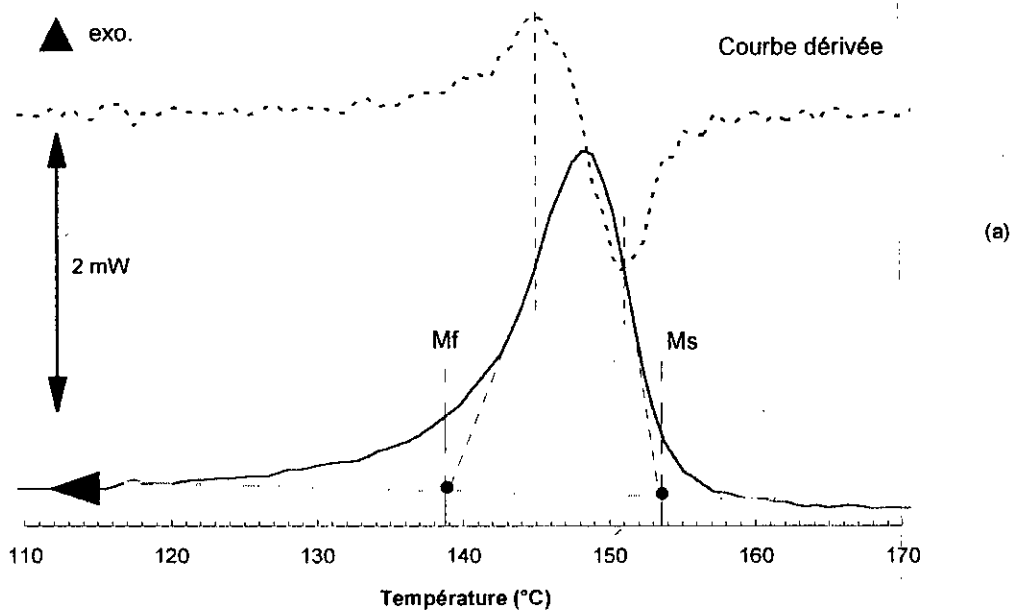
(b) fraction  $A_j$  correspondant à un taux d'évolution  $y_j$  de la transformation.

Les points correspondant effectivement à la transformation peuvent être déterminés, soit aux endroits où la courbe s'écarte de la ligne de base soit en utilisant la courbe dérivée. Etant donné que la base du pic de transformation est relativement étalée, différentes approches ont été proposées:

- Considérer comme points caractéristiques de la transformation ceux correspondant respectivement à 5% et 95% de l'évolution (la fraction transformée au point  $M_s$  égale la fraction non transformée au point  $M_f = 5\%$ ). Auquel cas, seulement 90% de la transformation est prise en compte. Par ailleurs, cette méthode ne tient pas compte de l'allure du pic de transformation, lequel est très souvent dissymétrique.
- La méthode "onset" consiste à déterminer les points de début et de fin de la transformation par l'intersection des tangentes menées aux points d'inflexion du pic avec le prolongement de la ligne de base. Du fait que le pic relatif à la transformation est dissymétrique, la fraction transformée au point de début est différente de la fraction non transformée au point de fin de transformation. Notons par ailleurs que la courbe dérivée du signal DSC permet de mieux localiser les points d'inflexion du pic (figure 1.21 a).

En calculant la fraction  $y$  de martensite transformée à chaque instant, on obtient la courbe de fraction transformée en fonction de la température (figure 1.21 b).





**Figure 1.21:** (a) Exemples de diagramme DSC obtenu lors du refroidissement de la phase mère depuis les hautes températures. Les points caractéristiques de la transformation martensitique sont déterminés par la méthode onset.  
 (b) Courbe donnant la fraction de martensite formée en fonction de la température.

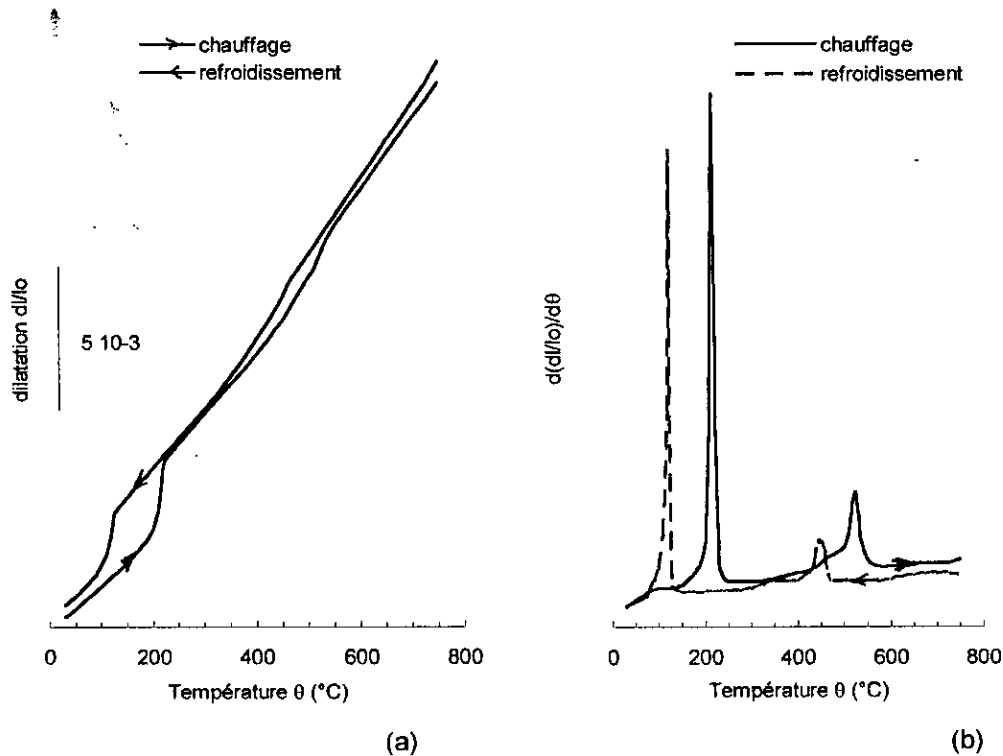
## 4.2 Dilatométrie de temps

### 4.2.1 Principe de fonctionnement [65]

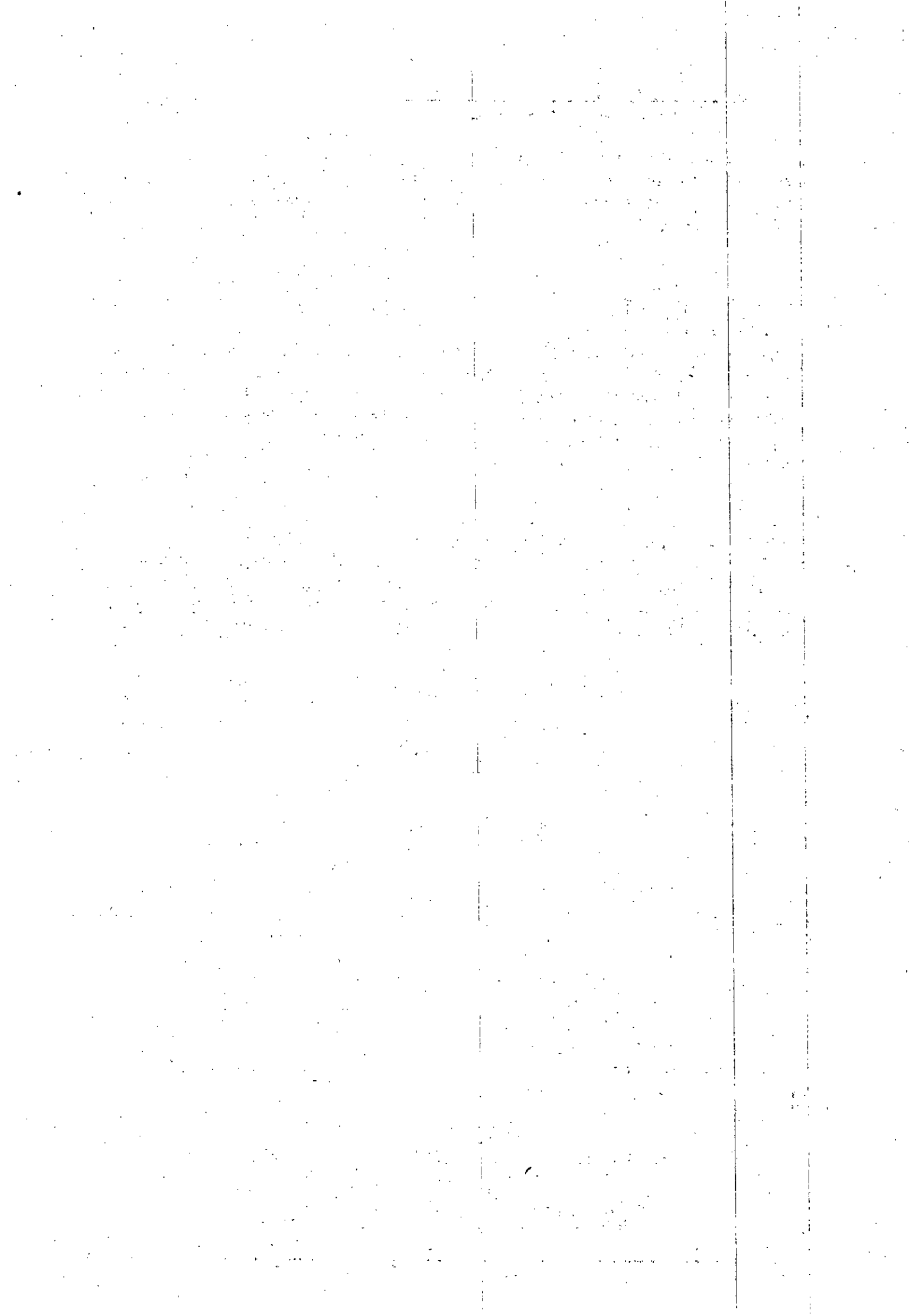
Le dilatomètre DT.1000 utilise comme moyen de chauffage un four à radiateur bi-elliptique. La puissance rayonnée par 2 lampes à filament de tungstène est focalisée sur une éprouvette de petites dimensions (diamètre 2 mm, longueur 12 mm); ce montage permet de réaliser des vitesses de chauffage rapides (200°C/s). Inversement, la trempe est obtenue en soufflant de l'hélium sur l'échantillon au moyen d'une vanne asservie, ce qui permet de réaliser des vitesses de trempe pouvant atteindre jusqu'à 500°C/s. Les variations dimensionnelles de l'éprouvette, transmises par un poussoir en silice, sont mesurées à l'aide d'un capteur de déplacement inductif; le signal correspondant est transmis à un ordinateur qui reçoit également le signal du thermocouple de mesure lui même soudé directement sur l'échantillon. Par ailleurs, l'ordinateur pilote entièrement chaque essai effectué (vitesses de chauffage ou de refroidissement, températures et durées des paliers...).

### 4.2.2 Exploitation

La figure 1.22 donne un exemple de courbes dilatométriques enregistrées à partir d'un échantillon AMF (Cu-Al-Ni). A un changement de structure donné est associé un changement du coefficient apparent de dilatation linéaire qui se traduit sur les courbes dilatométriques par un changement de pente. De ce fait, les points de transformation sont déterminés aux endroits où la courbe change de pente; d'où l'intérêt de pouvoir disposer de la courbe dérivée pour mieux préciser ces points.



**Figure 1.22:** Exemple de courbes dilatométriques au chauffage et au refroidissement d'une structure AMF préalablement trempée.  
 (a) courbe de dilatation  $d(l/l_0)$   
 (b) courbe dérivée  $d(d(l/l_0)/d\theta)$ .



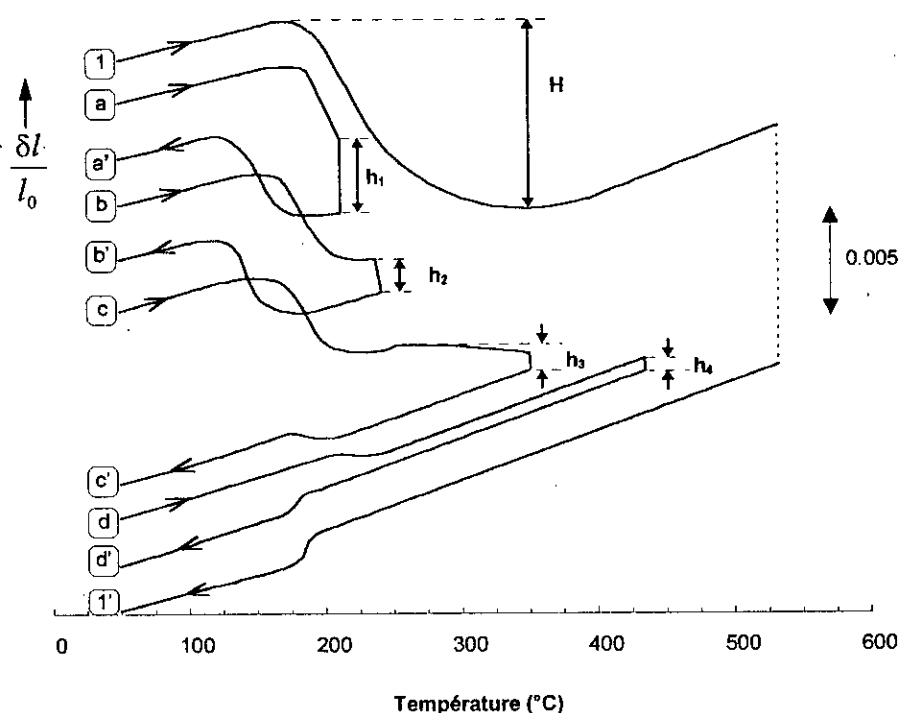
## 1.2 Caractérisation du matériau obtenu

Le matériau étudié avait la composition nominale suivante: 83% Cu, 13% Al et 4% Ni. Les échantillons prélevés ont été soumis à des cycles de chauffage/refroidissement à des vitesses variables (supérieure ou égale à 10 °C/s) dans un dilatomètre de trempe rapide du type ADAMEL DT.1000 (voir chap. I).

### 1.2.1 Effet de mémoire dû à la mise en forme

L'effet mémoire résultant de la mise en forme par filage à chaud (déformation à chaud par superplasticité) se traduit par une nette contraction (H) au cours du premier cycle de chauffage (courbe 1 figure 2.2). En effet, quel que soit le sens suivant lequel a été usinée l'éprouvette dilatométrique, une telle contraction est enregistrée dès que la température  $A_s$  est atteinte. Cet effet mémoire est du type "simple", puisqu'il disparaît complètement si l'éprouvette est portée à une température supérieure à 450°C; dans ce cas, au refroidissement (courbe 1'), on enregistre alors une contraction associée à la transformation martensitique.

Par contre, si l'on procède à des chauffages cumulés ( $\theta_{max} = 220, 250, 350, \text{ et } 450^\circ\text{C}$ ) avec, à chacun des cycles, un maintien isotherme de 1 mn suivi d'un refroidissement final ( $V_c = V_r = 10^\circ\text{C/s}$ ), on constate un comportement partiellement réversible. En effet, au cours du premier cycle de chauffage à 220°C (courbe a), on observe une contraction ( $h_1$ ) qui débute vers 175°C et se poursuit pendant le maintien isotherme. Les amplitudes des contractions enregistrées au cours des cycles suivants (courbes b, c et d) deviennent de plus en plus faibles au fur et à mesure que la température maximale atteinte est plus élevée ( $h_4 < h_3 < h_2 < h_1$ ).



**Figure 2.2:** Courbes dilatométriques mettant en évidence l'effet mémoire engendré par la mise en forme. Les courbes (a), (b), (c), et (d) (trait fort) représentent le chauffage, les courbes (a'), (b'), (c'), et (d') représentent le refroidissement,  $h_1, h_2, h_3$  et  $h_4$  correspondent aux contractions isothermes, les courbes 1 et 1' correspondent à un cycle de chauffage jusqu'à 550°C suivi de refroidissement.

## PREPARATION DES MATERIAUX

### 1. Matériau massif

#### 1.1 Elaboration [53]

Le matériau massif a été élaboré par la société Tréfirmétaux par fusion et coulée. Les éléments d'alliage sont préalablement pesés puis introduits dans le four de fusion sous forme de plaquettes en prenant soin de placer les plaquettes de nickel au milieu du de celles du cuivre; l'ensemble est porté à la température de 1250°C. Afin de limiter les pertes en aluminium, celui ci est introduit à son tour enveloppé dans une feuille de cuivre à la température de 1150°C lorsque le bain est en fusion. Les éléments affinants sont introduits en dernier. Des périodes d'homogénéisation sont prévues à la suite de chaque addition. Afin de protéger le bain, on le charge en surface d'un mélange de charbon et de cryolithe. L'alliage liquide est ensuite coulé, soit dans une lingotière refroidie par une circulation d'eau, soit dans une trémie préchauffée afin de procéder à une coulée semi-continue (figure 2.1). La mise en forme ultérieure s'effectue par filage à chaud. Le matériau est trempé immédiatement à la sortie de la filière.

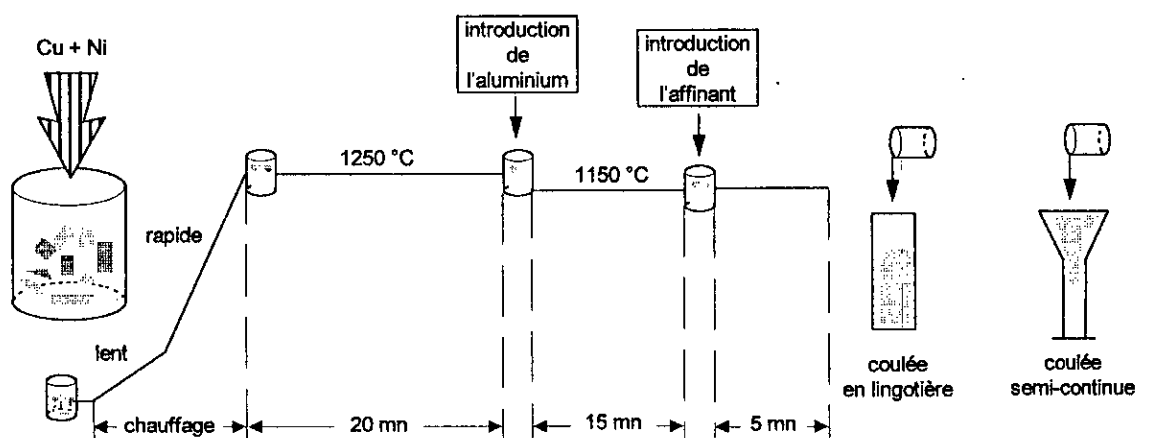
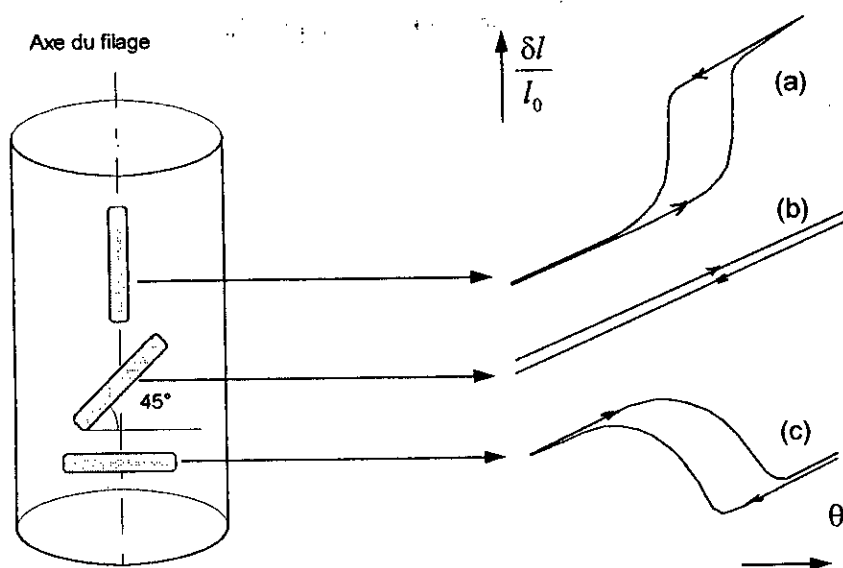


Figure 2.1: Préparation du matériau par fusion.



**Figure 2.4:** Courbes schématiques représentant le comportement dilatométrique lors de la transformation  $\beta_1 \leftrightarrow \beta'_1$ , en fonction du sens de prélèvement de l'éprouvette par rapport à l'axe du filage. Un traitement jusqu'à 650°C a été préalablement appliqué aux éprouvettes pour annuler l'effet mémoire simple. (a) éprouvette usinée parallèlement au sens du filage, (b) éprouvette usinée à 45°. (c) éprouvette usinée dans le sens transversal

## 2. Matériau obtenu par métallurgie des poudres

Parmi les avantages d'un procédé d'élaboration par frittage on peut citer:

- la facilité d'ajuster la composition de l'alliage,
- l'obtention de meilleures caractéristiques mécaniques.

C'est pourquoi, nous nous sommes intéressé à la préparation de nos matériaux par métallurgie des poudres.

### 2.1 Quelques aspects physico-chimiques du frittage

#### 2.1.1 Principales énergie contrôlant le frittage

Thermodynamiquement, sous l'effet d'un traitement thermique approprié, un système constitué de particules évolue vers un état plus stable (plus proche de l'état d'équilibre). Cette évolution peut conduire à un état dit *fritté* lorsque après traitement, on constate certaines évolutions telles que: création d'une cohésion entre particules par formation des ponts de raccordement, augmentation de la densité du système par élimination plus ou moins importante des pores. Au terme du processus, différentes énergies "motrices" indispensables pour provoquer les évolutions précédentes se trouvent réduites, à savoir:

- *L'énergie de surface*: cette dernière diminue par réduction de la surface globale, et déjà lorsque des ponts se forment entre les granules de poudre.

A chaque refroidissement (courbes a', b' et c'), on enregistre une expansion presque identique à celle de la contraction constaté lors du chauffage qui lui succède. Ainsi, les courbes (a' ; b), (b' ; c) et (c' ; d) forment sensiblement des cycles d'hystérésis. L'effet mémoire initial est ainsi atténué après chaque cycle, jusqu'à ce que la contraction maximale atteinte devienne sensiblement égale à celle obtenue après un chauffage direct au-dessus de 450°C (courbe 1 figure 2.2); sur la courbe de refroidissement (d') on enregistre une contraction similaire à celle de la courbe 1' lorsque se produit la transformation martensitique.

### 1.2.2 Effet de texture

En plus de l'effet mémoire, le filage à chaud engendre une texture: ce fait est facilement vérifié sur les diffractogrammes de RX. On constate (figure 2.3) que le pic principal, correspondant à l'empilement des plans compacts (0,0,18) parallèlement à l'axe [001] est très intense lorsque une section perpendiculaire à l'axe du filage est irradiée par le faisceau de R.X. L'axe principal [001] des cristaux de martensite est donc orienté parallèlement à l'axe du filage.

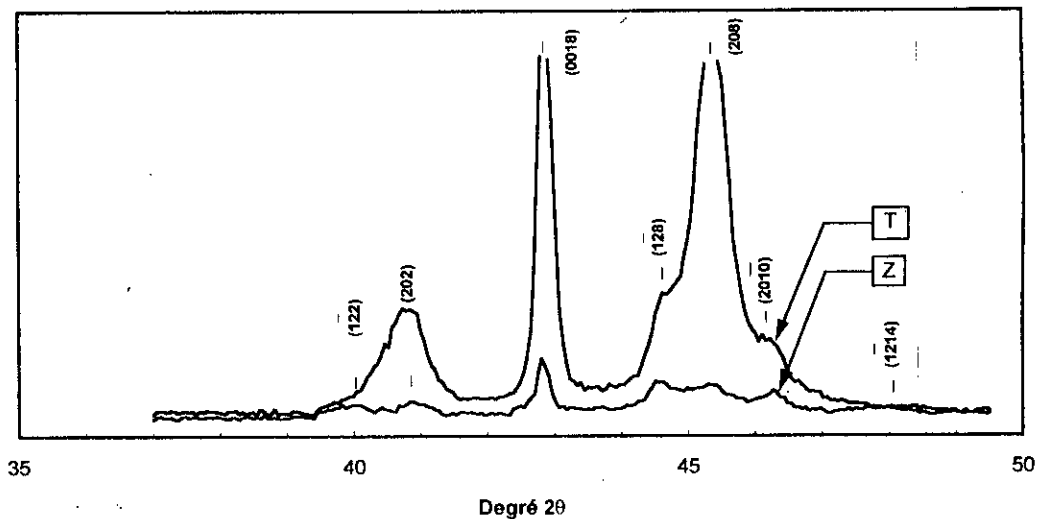
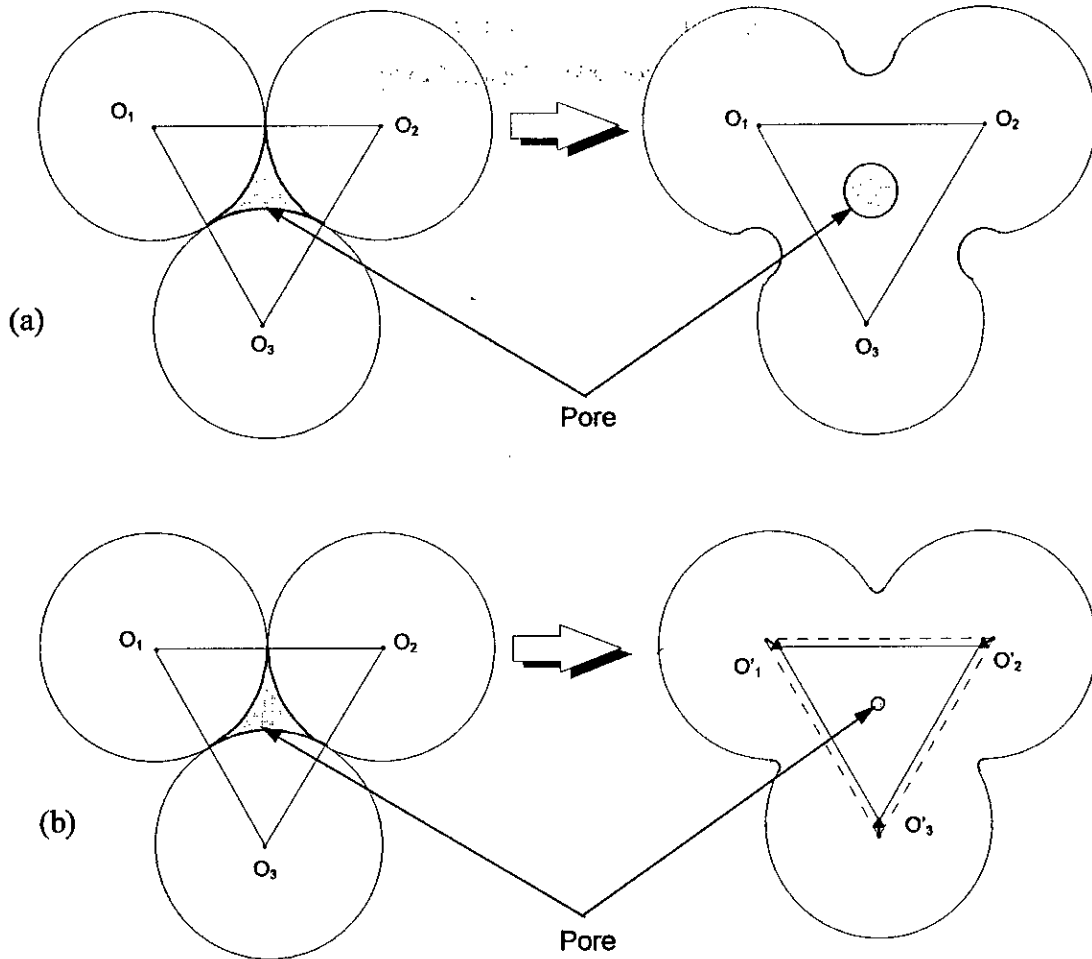


Figure 2.3: Diffractogrammes de RX dans l'état brut de filage. T: face perpendiculaire à l'axe de filage, Z: face en zone avec l'axe du filage.

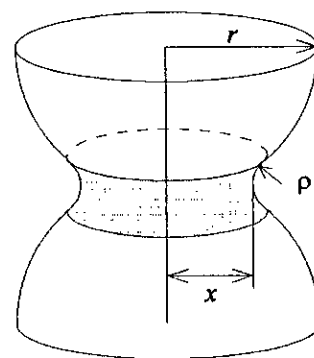
L'effet de texture persiste même après un chauffage à haute température ( $\theta > 650^\circ\text{C}$ ), et se marque également sur les courbes dilatométriques. En effet, après élimination de l'effet mémoire par chauffage au-dessus de 650°C, la transformation martensitique ultérieure s'accompagne d'une expansion au chauffage et d'une contraction au refroidissement lorsque l'éprouvette a été usinée parallèlement à la direction du filage. Ce comportement est inversé lorsque l'éprouvette a été usinée dans le sens transversal (voir courbes (a) et (c) de la figure 2.4). La variation dimensionnelle  $|\delta l/l_0|$  est la même pour une éprouvette usinée dans le sens du filage ou dans le sens transversal: elle est de l'ordre de  $2.10^{-3}$ . Par ailleurs, l'expansion associée à la formation de certaines variantes de martensite au cours de la transformation s'accompagne d'une contraction associée aux variantes orientées perpendiculairement, de sorte que le volume global reste sensiblement constant (transformation sans changement de volume). De ce fait, on constate que si l'éprouvette est usinée à 45° par rapport à l'axe du filage, les transformations ne se marquent ni par une expansion, ni par une contraction (courbe (b) figure 2.4).



**Figure 2.5:** Les deux principaux modèles de frittage de particules sphériques identiques.  
 (a) modèle des sphères tangentes  
 (b) modèle des sphères sécantes.

En considérant deux particules sphériques de rayon  $r$ , le pont de raccordement formé dans la zone de contact est caractérisée par les paramètres  $x$  et  $\rho$  (voir figure 2.6). Les différents modes considérés de transport des atomes vers le pont conduisent à des lois différentes. Les relations établies (voir tableau II.1) relient en particulier le rayon du cou  $x$  au temps  $t$ .

**Figure 2.6:** Forme géométrique d'un cou formé entre deux particules de poudre sphériques.





- *L'énergie des défauts structuraux*: des défauts structuraux tels que des lacunes existent en forte densité dans les grains de poudre; ces lacunes en excès sont dues à l'existence de courbures de surface.
- *L'énergie de contraintes*: généralement, les poudres de base présentent des parties saillantes où les contraintes mécaniques sous forme de dislocations sont accumulées. Ces dislocations sont provoquées en partie par le procédé de fabrication de ces poudres et aussi suite à l'opération de mise en forme (compactage).

### 2.1.2 Mécanismes de formation des ponts

Pour comprendre le mécanisme du frittage en phase solide, il est essentiel de considérer le processus de formation et de croissance des ponts (cous). A cet effet, plusieurs modèles simplifiés ont été élaborés. Les modèles de base ont d'abord été posés par KUCZYNSKI [66]. Plus tard, ces modèles ont été repris et développés en fonction de résultats plus récents par CIZERON [67]. D'autres auteurs ont aussi apporté leur contribution, notamment en évoquant un mécanisme de microfluage [68-70].

Nous présentons ici les deux modèles de base utilisés pour traduire les mécanismes associés aux processus du frittage. L'état final d'un matériau fritté peut avoir soit la même densité que l'état du départ, soit une densité plus élevée. Les deux considérations ont conduit aux deux modèles suivants:

a)- *Modèle des sphères tangentes*: ce modèle correspond au cas d'un frittage non accompagné d'un rapprochement entre centres des particules; pas de retrait. La figure 2.5 (a) montre la formation d'un pont dans cette hypothèse. Par ailleurs, si la morphologie du pore évolue, son volume ne varie guère. Le transport de matière permettant d'édifier le pont peut s'effectuer, soit par un mécanisme d'évaporation à partir de la surface des sphères assez loin de la zone de raccordement puis de condensation sur la surface latérale du pont, soit par un mécanisme de diffusion en surface. Dans ce dernier cas, le transport des atomes vers le pont résulte de l'existence d'un gradient de lacunes; la migration des lacunes depuis la surface du pont vers les surfaces libres voisines s'accompagne d'un transport d'atomes dans le sens inverse.

b)- *Modèles des sphères sécantes*: ce modèle permet d'expliquer le phénomène de retrait observé à savoir le rapprochement des centres de granules au fur et à mesure que les ponts s'édifient (figure 2.5 (b)). L'apport en atomes permettant d'édifier la zone de raccordement peut s'effectuer, soit par un mécanisme d'écoulement visqueux, soit par un mécanisme diffusif (en volume ou aux joints de grains), soit par micro-fluage qui n'est en fait qu'une diffusion de lacunes mais orientée par une contrainte appliquée.

---

66. G.C. KUCZYNSKY: *Trans. AIME*, 185 (1949), 1692)

67. G.CIZERON: *Le frittage sous son aspect physico-chimique*, L'Industrie céramique, 10 (1968) p. 611.

68. F.V. LENEL et G.S. ANSELL: *Modern Developpement in Powd. Met.* vol1, Ed. H. H. Hausner - Plenum Press - N. Y. (1960), 75.

69. F.R.N. NABARRO: *Report on a Conference on the strenght of materials*, The Physical Society, London (1948), 75.

70. C. HERRING: *The Physics of Powder Metallurgy*, ed. W.E. Kingston (1951), Mc. Grw-Hill, N. Y. 143.

---

Quel que soit le mécanisme de transfert des lacunes, ces dernières sont finalement absorbées par les joints de grains qui jouent le rôle de puits « *sinks* »; les lacunes migrent vers les joints de grains par lesquels elles sont absorbées [71-75]. D'autres hypothèses moins probables peuvent être considérés, en particulier l'absorption des lacunes sur les crans « *jogs* » des dislocations.

### 2.1.5 Effet de la présence d'une phase liquide

La formation d'une phase liquide est due soit à la présence d'une poudre de métal à bas point de fusion, soit à la formation d'un eutectique. Parmi les phénomènes qui peuvent intervenir au cours du frittage en phase liquide et en contrôler le développement, nous pouvons citer:

- le phénomène de *mouillage*,
- le remplissage des pores par la phase liquide.
- la diffusion dans la phase liquide,

Sachant qu'après dissolution d'une partie de la phase solide (en particulier au voisinage des surfaces convexes), la diffusion en phase liquide est plus facile qu'en phase solide. Le phénomène de frittage est en général nettement accéléré par la présence de liquide. Cet effet dépend étroitement des valeurs des tensions interfaciales  $\gamma_{LS}$ ,  $\gamma_{SG}$ , et  $\gamma_{LG}$ . La notion de *mouillage* est directement liée au bilan des forces interfaciales (un bon mouillage correspond à une tension interfaciale solide-gaz plus importante que les autres). Le mécanisme du frittage en phase liquide admis actuellement est basé sur les observations de KINGERY [76] selon le schéma suivant:

- *Premier stade*: la pression interne du gaz contenu dans les pores crée une pression hydrostatique dans l'ensemble du matériau, ce qui permet un déplacement des particules solides dans le liquide (phénomène de réarrangement). Ce réarrangement des particules solides conduit à leur tassement optimal.

- *Deuxième stade*: le réarrangement des particules les amène à être localement en contact les unes avec les autres. Thermodynamiquement, les contacts ainsi créés constituent des amorces de ponts à surface latérale concave, très favorables au dépôt d'atomes sur le solide d'où croissance des ponts. Ainsi, on assiste à un phénomène de dissolution dans les régions convexes près des points de contact et une reprécipitation près des ponts dont la forme extérieure est concave. D'autres processus sont ensuite possibles [77,78] qui reposent sur la dissolution graduelle des particules de petite taille dans la phase liquide et un grossissement concomitant des plus grosses particules. Ceci en raison des gradients de potentiel chimique résultant de la différence des rayons des diverses particules.

- 
71. A. L. PRANATIS et L. SEIGLE: *Powd. Met.* Ed. W. Leszynski (1961), pp. 53-71.
  72. J. E. BURKE: *J. Am. Ceram. Soc.* 40 (1957), 80.
  73. R. L. COBLE et J. E. BURKE: *Proc. IV Int. Symp. on reactivity of solids*, Ed. J. H. de Boer Elsevier Pub. (1961), 38.
  74. B. H. ALEXANDER et R. W. BALUFFI: *Acta. Met.* 5 (1957), 666.
  75. G. CIZERON et P. LACOMBE: *Rev. Met.* 11 (1956), 53.
  76. W. D. KINGERY: *J of Appl. Physics*, 30-3 (1959) 301.
  77. H. S. CANNON et F. V. LENEL: *Plansee Proc. Metallwerke Plansee* (1952), 106.
  78. G. H. S. PRICE, C. J. SMITHELLS et S. V. WILLIAMS: *J of Inst. Met.* 62 (1938), 239.
-

**Tableau II.1:** Les principaux modèles simples susceptibles de contrôler la formation des ponts de raccordement entre particules supposées sphériques et isodimensionnelles.

modèle	mécanisme	équation	remarques
modèle des sphères tangentes	évaporation condensation	$\frac{x^3}{r} = \left( 3\pi \frac{\gamma P_0 \Omega}{dkT} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \right) t$	<p><math>P_0</math>: est la pression de vapeur du matériau constituant les granules, au voisinage d'une surface plane.</p> <p><math>\gamma</math>: énergie superficielle spécifique</p> <p><math>\Omega</math>: volume atomique</p> <p><math>M</math>: masse molaire du matériau constituant les particules</p> <p><math>k</math>: constante de Boltzmann</p> <p><math>d</math>: densité du matériau</p>
	diffusion superficielle	$\frac{x^7}{r^3} = \left( 56 \frac{D_s \delta_s \gamma \Omega}{kT} \right) t$	<p>La section traversée par les atomes en direction du cou (et les lacunes dans la direction inverse) est une couronne circulaire de rayon moyen <math>x</math> et d'épaisseur <math>\delta_s</math>.</p> <p><math>D_s</math> est le coefficient de diffusion en surface</p>
	diffusion en volume	$\frac{x^5}{r^2} = \left( \frac{5\pi D_v \gamma \Omega}{2 kT} \right) t$	<p>Ce modèle suppose implicitement que les lacunes émises par la surface latérale du pont et parvenant, par diffusion en volume, à la surface des sphères, s'y éliminent.</p>
modèle des sphères sécantes	écoulement visqueux	$\frac{x^2}{r} = \frac{3\gamma}{\eta} t$	<p>Ce modèle suppose que la formation des cous entre sphères s'effectue par écoulement visqueux de matière, de type newtonien.</p> <p><math>\eta</math> est la viscosité du matériau constituant les granules.</p>
	diffusion en volume	$\frac{x^5}{r^2} = \left( 20\pi \frac{D_v \gamma \Omega}{kT} \right) t$	<p>Les hypothèses sont similaires à celles du modèle des sphères tangentes sauf que la distance entre les centres des granules varie.</p> <p><math>D_v</math> est le coefficient de diffusion en volume</p>
	diffusion intergranulaire	$\frac{x^6}{r^2} = \left( 96 \frac{D_j \delta_j \gamma \Omega}{kT} \right) t$	<p>Ce modèle est basé sur l'existence d'un joint de grain dans la zone de raccordement; les lacunes se trouvant en excès au voisinage de la surface concave du pont, pourront diffuser vers ce joint puis de la périphérie vers le centre du joint assimilé à un disque plat.</p> <p><math>\delta_j</math>: représente l'épaisseur du joint.</p> <p><math>D_s</math>: le coefficient de diffusion aux joints</p>

### 2.1.3 Mécanisme d'élimination des pores

Le modèle des sphères tangentes modifie essentiellement la forme des pores sans beaucoup diminuer leur volume. De ce fait, les processus de frittage associés n'engendrent pas de densification notable. Par contre, le modèle des sphères sécantes peut rendre compte d'une certaine élimination des pores. Le volume d'un pore diminue en fonction du nombre de lacunes qui s'en échappent au cours du temps. Les mécanismes les plus probables d'élimination des lacunes sont la diffusion en volume et la diffusion intergranulaire.

La vitesse de chauffage a été fixée à  $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ , et le refroidissement s'est effectué four coupé. Toutefois, on peut aussi réaliser un chauffage à une vitesse plus grande et non constante (chauffage libre); la vitesse initiale est alors sensiblement égale à  $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  jusqu'à une température de  $600^{\circ}\text{C}$ ; cette vitesse diminue ensuite régulièrement au fur et à mesure que le chauffage est poussé jusqu'à des températures plus élevées.

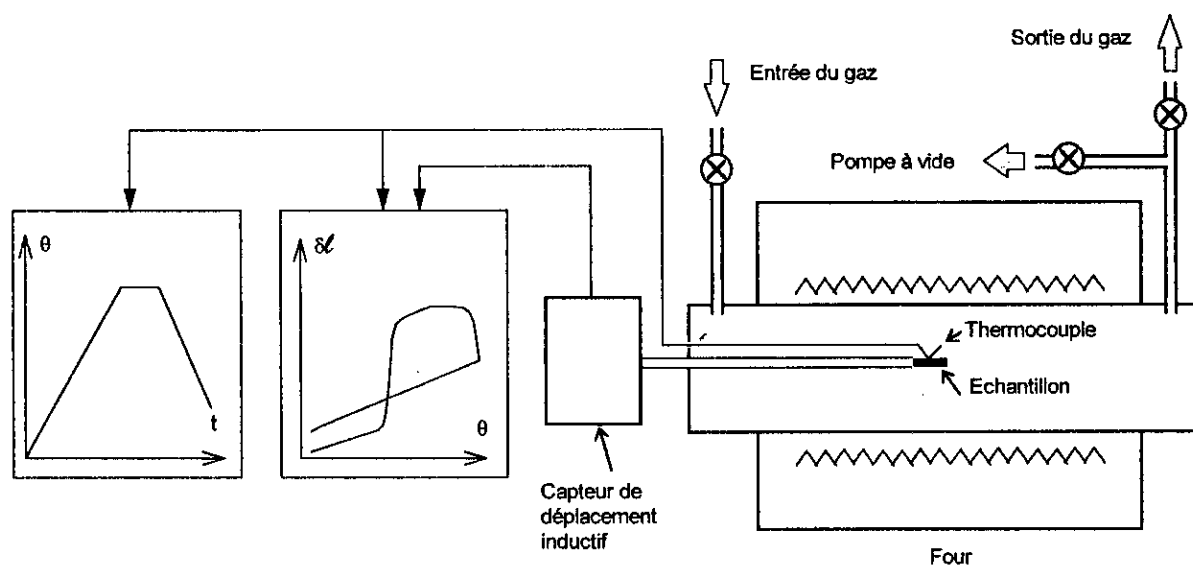


Figure 2.7: Représentation schématique du four de frittage équipant le dilatomètre DC.

### 2.2.3 Densification mécanique

Lorsque la densification est insuffisante au terme du traitement du frittage, on procède à une densification complémentaire par forgeage. Dans notre cas, les éprouvettes frittées ont d'abord été portées à une température de  $950^{\circ}\text{C}$  avant d'être forgées avec un taux de réduction d'environ 40%, et ce en une seule frappe.

## 2.3 Comportement au frittage des poudres Cu-Al-Ni

Les poudres de base (cuivre, aluminium, nickel) ont été fournies par les Ets ECKART - POUDMET. Leurs principales caractéristiques extraites du catalogue de la société, sont regroupées dans le tableau II.2.

## 2.2 Elaboration par métallurgie des poudres

### 2.2.1 Préparation des mélanges

Les poudres sont pesées avec une précision de 0,2 mg puis mélangées pendant 2h dans un appareil Turbula. Notons qu'après cette opération, il faut éviter de donner des chocs brutaux au récipient contenant le mélange de poudres afin d'éviter le phénomène de *sédimentation* des grains de poudre autres que ceux d'aluminium. Avant d'être frittés, les mélanges sont d'abord compactés dans une matrice flottante à l'aide d'une presse hydraulique. On ajuste la masse de mélange afin d'obtenir après compaction, des échantillons parallélépipédiques de  $5 \times 5 \times 20 \text{ mm}^3$ . Le compact ainsi obtenu doit être, non seulement assez rigide pour être manipulé, mais aussi suffisamment dense pour que le contact entre les divers grains de poudre soit bien établi. Toutefois, une densité de départ trop élevée amènerait un contact trop étroit entre les particules; ainsi ses derniers ne pourront alors être mis en suspension dans la phase liquide et de ce fait ne pourront être entraînés par l'écoulement visqueux.

Une série de tests préliminaires a été effectuée pour déterminer la pression de compaction optimale. On constate (figure 2.7) que pour  $P_c > 900 \text{ MPa}$  le paramètre  $D = d_c/d_m$  ( $d_c$  = densité de l'aggloméré et  $d_m$  densité du matériau à l'état massif) n'évolue guère plus ( $d_c = 6.5$ ). Nous avons donc retenu une pression de  $P_c = 700 \text{ MPa}$  qui conduit à une densité  $d_c \approx 6.4$ .

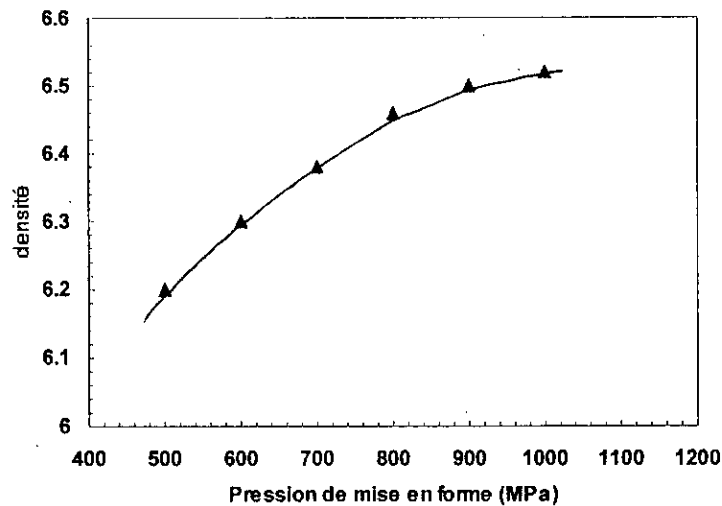
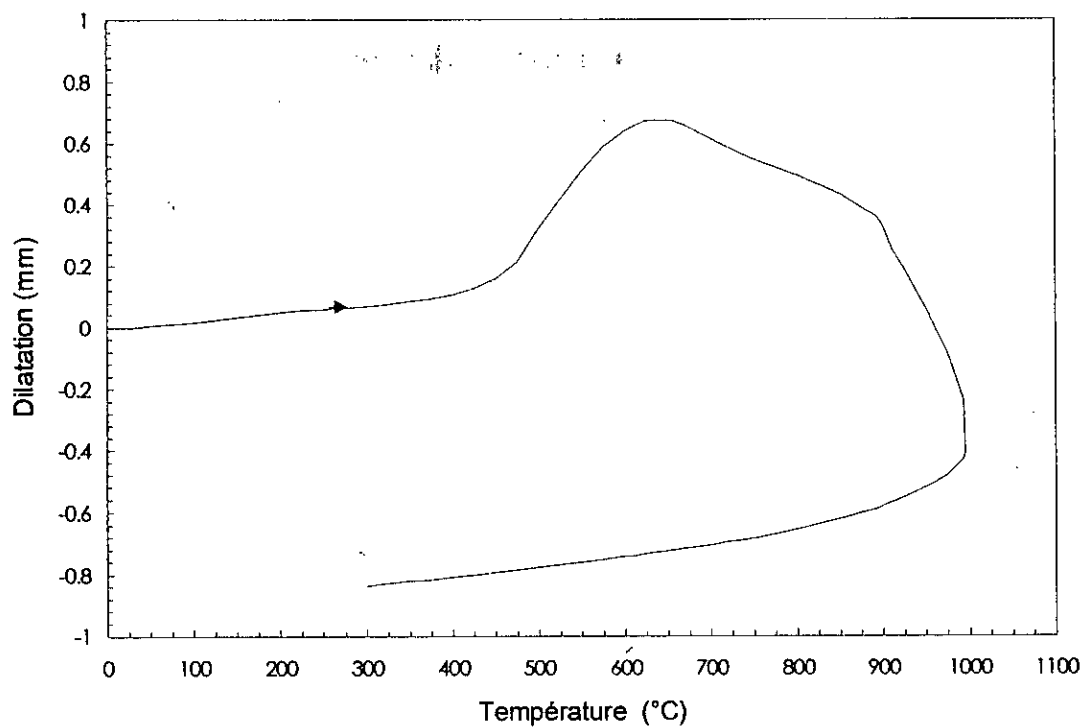


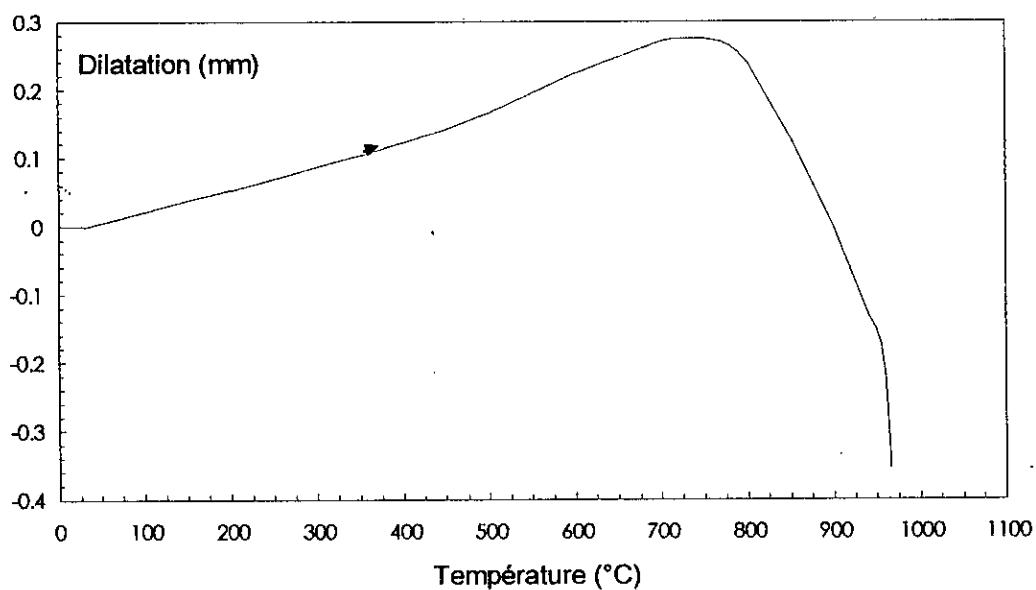
Figure 2.7: Courbe donnant la densité des compacts en fonction de la pression  $P_c$  de mise en forme.

### 2.2.2 Frittage

Les frittages ont été réalisés dans le four d'un dilatomètre à capteur Adamel type DC (figure 2.8) afin de suivre les évolutions dimensionnelles de l'éprouvette pendant le traitement thermique. De plus, il est possible de contrôler l'atmosphère de l'enceinte du four en réalisant le traitement sous vide primaire, ou sous balayage de gaz protecteur. Notons, par ailleurs, qu'un frittage sous vide peut être favorable à la densification car il permet d'éliminer les gaz avant que la phase liquide ne se forme; de ce fait, le liquide n'a aucune difficulté à pénétrer dans les cavités primitives existant après compression, particulièrement lorsque le mouillage est suffisant. Une atmosphère d'hydrogène (atmosphère réductrice) permet surtout de prévenir une oxydation accidentelle par les gaz emprisonnés lors de la compression et de réduire les oxydes superficiels.



**Figure 2.9:** Evolution dimensionnelle d'un aggloméré de cuivre (poudre 22 BB 400) en fonction de la température (atmosphère d' $H_2$ ).



**Figure 2.10:** Evolution dimensionnelle d'un aggloméré de cuivre (poudre 20 OR 400) en fonction de la température (atmosphère d' $H_2$ ).

**Tableau II.2:** Principales caractéristiques des poudres de bases utilisées pour la préparation des matériaux frittés (d'après le catalogue POU-D-MET).

	références			
	cuivre 20 OR 400	cuivre 22 BB 400	aluminium 01 GA 15 $\mu$	nickel 77 NM
forme	spongieuse	pelliculaire	irrégulière	angulaire
facteur d'écoulement	30	$\infty$	$\infty$	$\infty$
densité apparente	2,7	0,8	0,9	0,7
densité à l'état tassé	3,3	1,2	1,4	1,2
granulométrie (microns)	< 44	< 50	< 70	< 40
diamètre moyen (microns)	11	-	20	3
surface spécifique (cm <sup>2</sup> /g)	610	3400	1000	2300

### 2.3.1 Frittage du cuivre pur

Deux types de poudre de cuivre (dont les caractéristiques principales sont regroupées dans le tableau II.2), ont été testées en frittage conventionnel.

#### a)- Frittage de la poudre 22 BB 400:

En raison de la forme pelliculaire allongée des particules de cette poudre (une des dimensions des granules est très petite comparée aux autres), la cohésion entre les grains de cette poudre est presque nulle. En effet, après l'opération de mise en forme, l'échantillon reste très fragile et s'effrite entre les doigts. Vers 400°C, débute un fort gonflement, lequel se poursuit jusqu'à la température de 650°C. La formation des ponts et le frittage proprement dit se poursuivent jusqu'à la température de 920°C (figure 2.9). Ensuite, on observe une forte contraction de l'éprouvette dans le sens de la longueur qui se poursuit même au cours du refroidissement lorsque la température est encore élevée ( $\theta > 700$  °C). Ces processus provoquent un retrait linéaire total égal à 5 %. En contre partie, on observe après refroidissement, un net gonflement dans le sens de l'épaisseur. Par ailleurs, la présence de nombreux pores au sein de l'échantillon montre que le retrait enregistré n'a pas été suivi d'une densification.

#### b)- Frittage de la poudre 20 OR 400

Les grains de ce type de poudre ont une forme spongieuse (particules avec une assez forte porosité interne). Contrairement à la poudre 22 BB 400, la cohésion après mise en forme est satisfaisante. De même, le comportement au frittage est nettement plus favorable que celui observé avec la poudre précédente: on observe seulement sur la courbe dilatométrique de frittage (figure 2.10) un léger gonflement qui débute vers 450°C, et cesse dès que la température de 700°C est atteinte; entre cette température et 980 °C se développe un retrait de 3.5 % environ. Après frittage, la structure est constituée de grains maclés dont la taille est nettement plus importante que celle observée dans le cas de l'aggloméré mis en forme à partir de poudre 22 BB 400; par contre, la porosité est relativement réduite (micrographie 2.1). pour cette raison, cette poudre a été choisie pour la préparation des matériaux frittés.

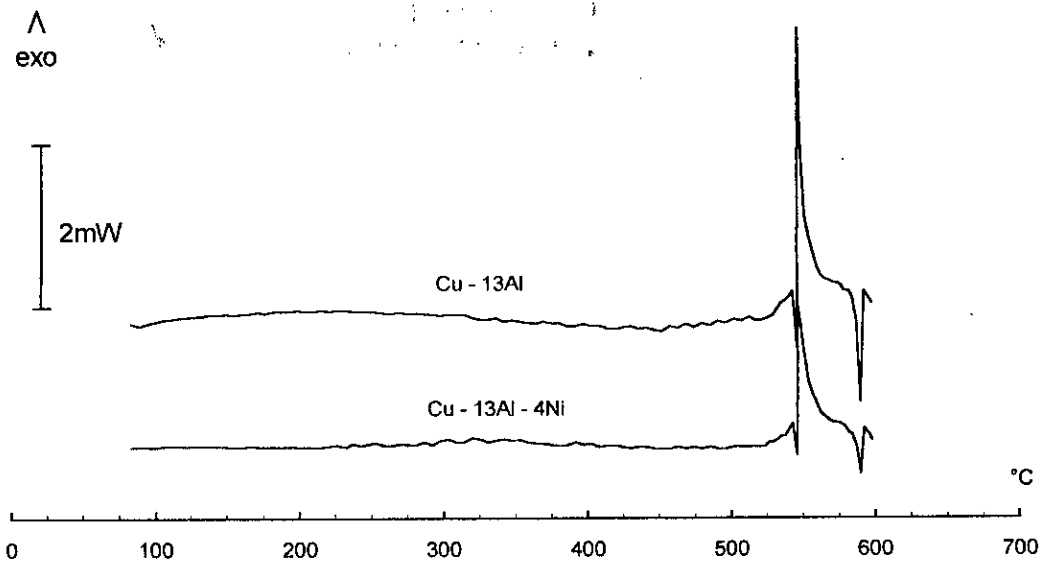


Figure 2.12: Diagrammes DSC au chauffage à 5°C/mn de mélanges de poudres agglomérés à partir d'un mélange binaire Cu-13Al et un mélange ternaire Cu-13Al-4Ni.

Vers 670°C on note une petite évolution due probablement au passage à l'état liquide de la fraction d'aluminium non dissoute dans l'eutectique. La densification proprement dite commence à une température relativement élevée (960°C).

### 2.3.3 Frittage des mélanges ternaires Cu-Al-Ni

L'addition de nickel en petite quantité atténue sensiblement le premier gonflement et améliore, aussi bien la densification que l'homogénéisation du matériau fritté. A titre d'exemple, la figure 2.13 regroupe les courbes dilatométriques de frittage correspondant respectivement à un aggloméré de poudre de cuivre pur, d'un mélange binaire (Cu-13Al) et d'un mélange ternaire (Cu-13Al-4Ni). L'addition de poudre de nickel à un mélange pulvérulent de cuivre et d'aluminium modifie les processus mis en jeu lors du frittage.

#### a)- Action du nickel sur le premier gonflement:

Les figures 2.14 (a) et (b) traduisent les évolutions dilatométriques lors d'un chauffage limité à 520 ou 550°C, soit avant et après le point d'atténuation du gonflement (point E) pour deux compositions (avec et sans ajout de nickel). Nous remarquons qu'en l'absence de nickel le gonflement débute vers 400°C, et il se poursuit au début du refroidissement jusqu'à la température de 350°C environ. Par contre, avec une addition de nickel, le gonflement est atténué au départ mais il devient plus rapide à partir de 500°C. Le nickel atténue donc l'effet Kirkendall durant le chauffage. Au refroidissement, le gonflement s'atténue plus vite, surtout lorsque la température maximale atteinte excède celle du point E ( $H'_2 < H_2$ ).

#### b)- Action sur le processus de diffusion:

L'action du nickel se traduit par une accentuation du processus de diffusion de l'aluminium et particulièrement durant le premier gonflement lors de la formation du liquide eutectique. Sur les courbes dilatométriques de frittage on observe une atténuation du début de gonflement vers 460°C ; par contre, sur les diagrammes DSC enregistrés avec la même vitesse de chauffage (figure 2.12), on n'observe pas de différence notable. L'observation métallographique, de deux échantillons ayant subi un chauffage limité à 520°C, montre que l'état d'avancement du frittage est également plus important dans le cas du mélange ternaire



### 2.3.2 Frittage des mélanges binaires Cu-Al

Le comportement au frittage d'agglomérés mis en forme à partir d'un mélange (Cu + Al) avec 13 % mass. d'aluminium est très différent de celui d'un aggloméré de cuivre pur (voir figure 2.11):

- On observe d'abord un fort gonflement (d'environ 2.5 %) qui intervient entre 400 et 620°C, avec un ralentissement transitoire à 540 °C (point E).
- La densification est très limitée, même à température élevée ( $\theta > 960^\circ\text{C}$ ).
- L'homogénéisation est très insuffisante puisque, après retour à la température ambiante, on observe encore des îlots de cuivre non dissous.

Pour tenter de remédier à ces difficultés, nous avons voulu savoir si un maintien isotherme de 3 h à 1010°C était susceptible de conduire à une densification et une homogénéisation satisfaisantes. De fait, au cours d'un tel traitement, on observe un certain retrait d'environ 1% tandis que la structure finale est un peu plus homogène; mais, la température mise en oeuvre étant proche de celle du solidus, les risques de déformation de l'éprouvette sont non négligeables.

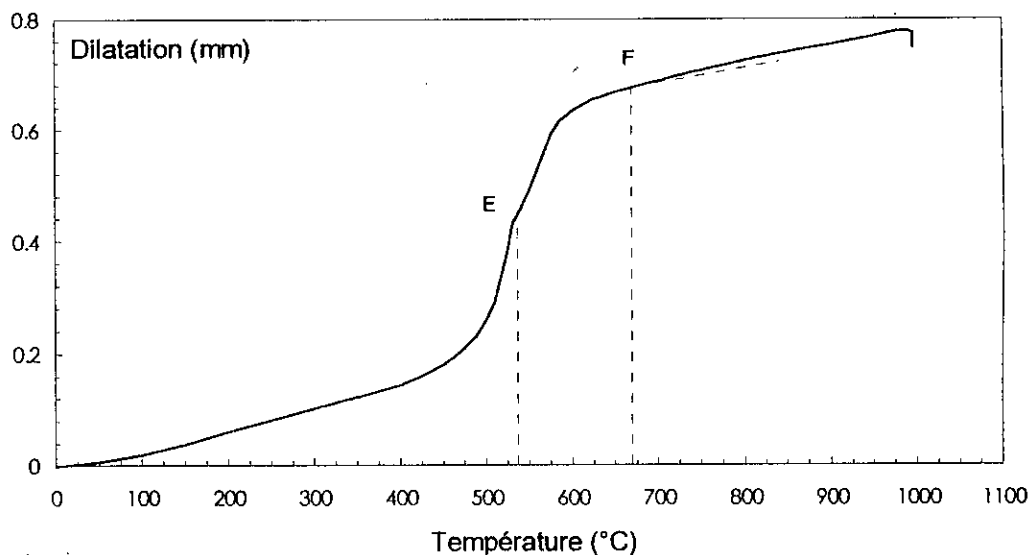


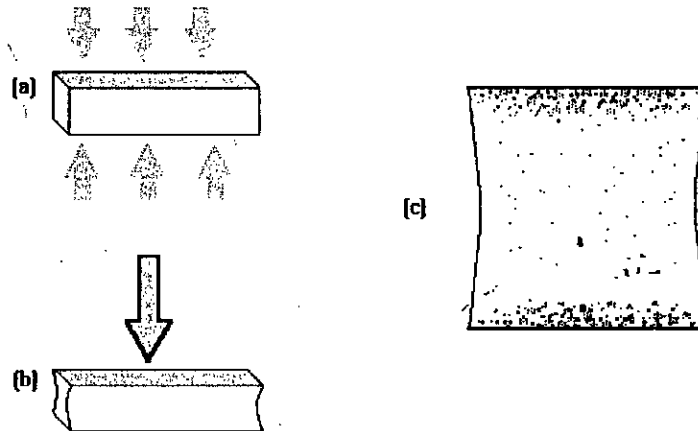
Figure 2.11: Evolution dimensionnelle d'un aggloméré mis en forme à partir d'un mélange binaire Cu + 13 %Al (atmosphère d'H<sub>2</sub>).

La zone de température où se produit le gonflement a particulièrement retenu notre attention. Des courbes enregistrées par DSC (figure 2.12) montrent que dans le domaine de température 530 - 600 °C se manifeste une réaction fortement exothermique (2) le sommet du pic étant situé à 550 °C (point de cinétique maximum). Cette évolution est quasiment identique à celle observée dans un alliage ternaire (Cu-Al-Ni). De part et d'autre du pic principal, on observe deux « anomalies » endothermiques (1 et 3) qui apparaissent toujours aux mêmes températures (545 et 590 respectivement). La température 550 °C est proche de celle du point E observé sur les courbes dilatométriques et correspond en toute probabilité à la fusion de l'eutectique (Al - Cu) formé par diffusion au cours du chauffage.

Le gonflement débute dès 400°C sous l'action d'un effet Kirkendall et il se poursuit jusqu'à la température de 540°C (point E). A cette température, les particules de poudre encore solides se réorganisent par écoulement visqueux et occupent une partie des pores. Cette action atténue momentanément le gonflement, lequel se poursuit ensuite plus modérément jusqu'à une température de 620°C environ.

*c)- Action sur la densification:*

L'ajout de poudre de nickel améliore légèrement la densification qui commence plus tôt que dans le cas du mélange binaire. Elle est de ce fait plus rapide que dans le cas du mélange binaire (Cu-Al), mais reste toujours incomplète, car la porosité ne peut être totalement éliminée; après 1h de maintien à 1000°C, puis retour à l'ambiante; la longueur de l'échantillon, au terme d'un tel traitement est supérieure à sa longueur initiale. Par contre, sur les faces latérales perpendiculaires aux faces soumises à l'action des poinçons, un retrait est observé (figure 2.15).



**Figure 2.15:** Représentation schématique d'une éprouvette dilatométrique avant et après frittage.

- (a) Avant frittage
- (b) après frittage(
- c) section transversale

#### 2.3.4 Influence des conditions de frittage

Les expériences de frittage sur les mélanges binaires Cu-Al et ternaires Cu-Al-Ni, ont été réalisées dans les conditions suivantes:

- pression de mise en forme: 700 MPa
- atmosphère: hydrogène
- vitesses de chauffage: 5°C/mn.

Si l'une des conditions précédentes est modifiée, nous avons remarqué que le comportement au frittage change.

*a)- Action de la vitesse de chauffage:*

Nous avons constaté que le comportement au gonflement est très différent selon que la vitesse de chauffage est lente ou plus rapide (10°C/mn environ). Tout d'abord, le début du gonflement est repoussé jusqu'à une température plus élevée (520°C) et il se poursuit très rapidement. Immédiatement après, un retrait presque aussi rapide est enregistré mais dont l'amplitude est toujours inférieure à celle du gonflement antérieur (0,5 % contre 1,1 %). Une vitesse rapide de chauffage réduit le temps de diffusion et par conséquent le gonflement dû à l'effet Kirkendall s'en trouve aussi réduit. D'autre part, la quantité d'eutectique formé au moment de la fusion est aussi réduite, de sorte qu'une fraction importante d'aluminium atteint la température de 660°C; température à laquelle débute un nouveau gonflement dû probablement au passage à l'état liquide de l'aluminium non dissout (voir figure 2.16).

(micrographies 2.2 et 2.3). Notons par ailleurs que des cavités se forment essentiellement au sein des ex-grains de la poudre d'aluminium.

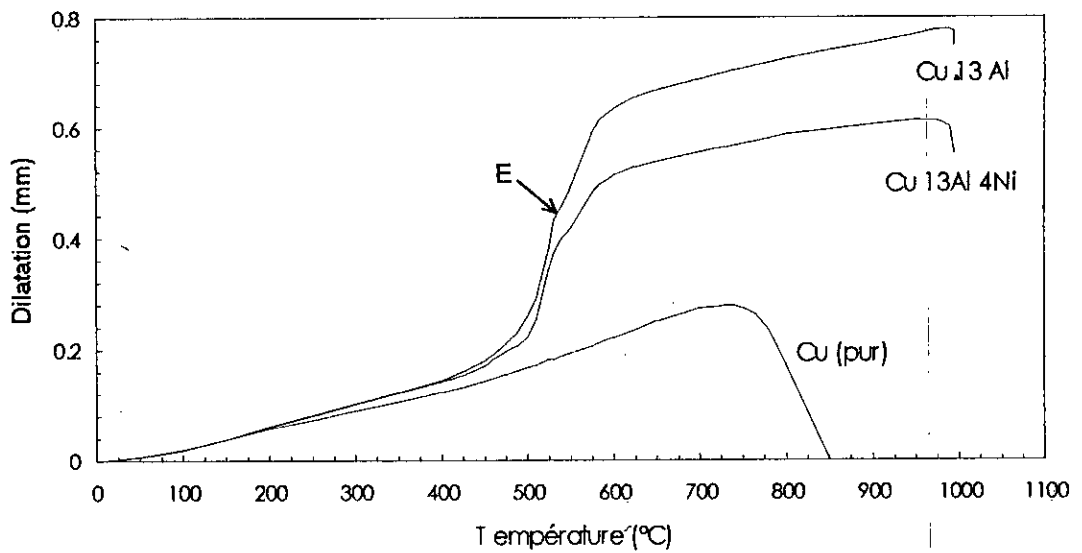


Figure 2.13: Courbes dilatométriques de chauffage sous atmosphère d'hydrogène d'un mélange binaire Cu - 13Al et d'un mélange ternaire Cu - 13Al - 2Ni.

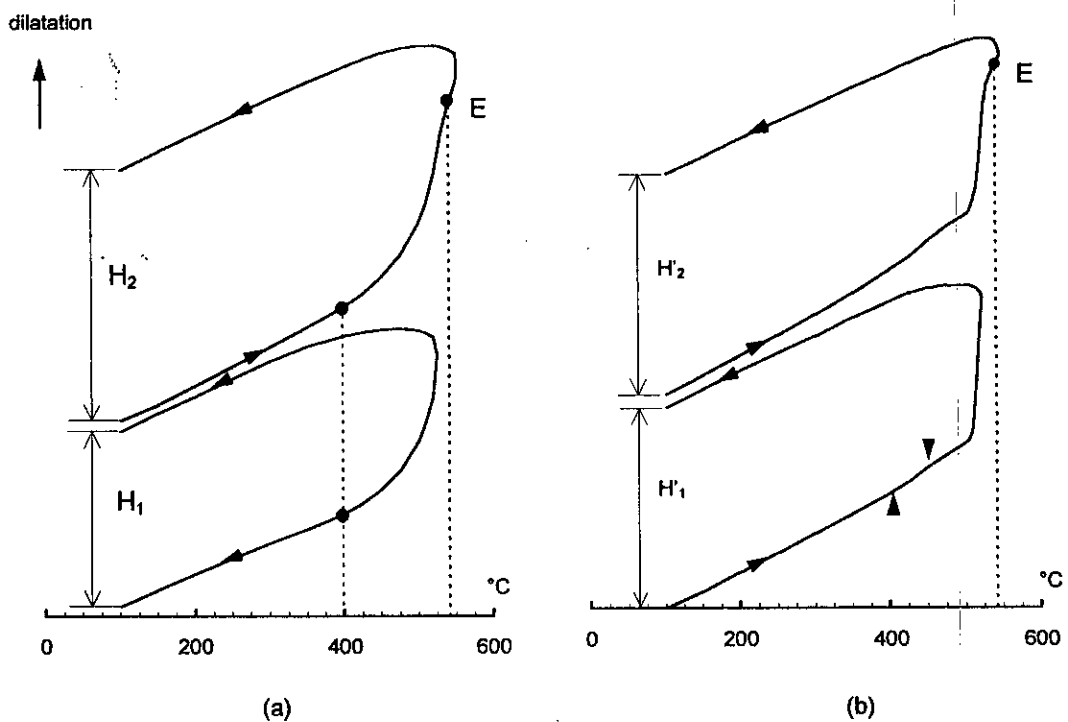


Figure 2.14: Courbes dilatométriques de chauffage limité au dessus et au dessous du point E, soit à 520 et 550°C suivi de refroidissement; cas de mélanges Cu - 13Al (a), et Cu - 13Al - 4Ni (b).

### 3. Etat structural du matériau de base à l'état trempé

#### 3.1 Evolution de la taille moyenne des grains

Les matériaux élaborés par fusion classique ont une forte tendance au grossissement du grain. Afin de limiter ce phénomène il est préconisé de ne pas traiter à trop haute température et de restreindre la durée du traitement de mise en solution en phase  $\beta$ . La connaissance des conditions optimales de traitement en phase  $\beta$  est donc nécessaire pour une mise en oeuvre efficace de ses matériaux. A cet effet, nous avons effectué des traitements d'une durée de 15 mn à des températures échelonnées entre 650 et 850°C. L'observation métallographique des échantillons ainsi traités montre en effet, que le grossissement des grains devient très prononcé lorsque le traitement est effectué à haute température (voir micrographie 2.4).

La taille des grains dans le matériau préparé par frittage est nettement inférieure à celle du matériau massif; d'autre part, la tendance au grossissement des grains  $\gamma$  est aussi moins marquée. En effet, après un traitement de 48 h à 950 °C (voir micrographie 2.5), on constate que la taille des grains reste encore inférieure à celle du matériau massif traité pendant 15 mn à 850°C.

#### 3.2 Comportement de l'état trempé

Par contre, le comportement au revenu des deux matériaux est très similaire. A titre d'exemple, la figure 2.17 représente le diagramme DSC enregistré au cours d'un cycle de chauffage - refroidissement appliqué à un échantillon fritté (contenant 13.3% Al et 4.2% Ni) puis trempé. On constate que la transformation de la martensite au chauffage ( $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$ ) est endothermique, par contre, la transformation inverse ( $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ ) est exothermique. On constate aussi que la transformation ( $\beta'_1 \leftrightarrow \beta_1$ ) est bien thermoélastique (du type II). L'hystérésis entre la transformation au chauffage et la transformation inverse (définie par la différence des températures entre les sommets des pics) est de 21°C. L'enthalpie de transformation au chauffage est voisine de 8.3 J/g et au refroidissement, elle est de l'ordre de 8.8 J/g. Une étude plus détaillée sera présentée dans les chapitres qui suivent.

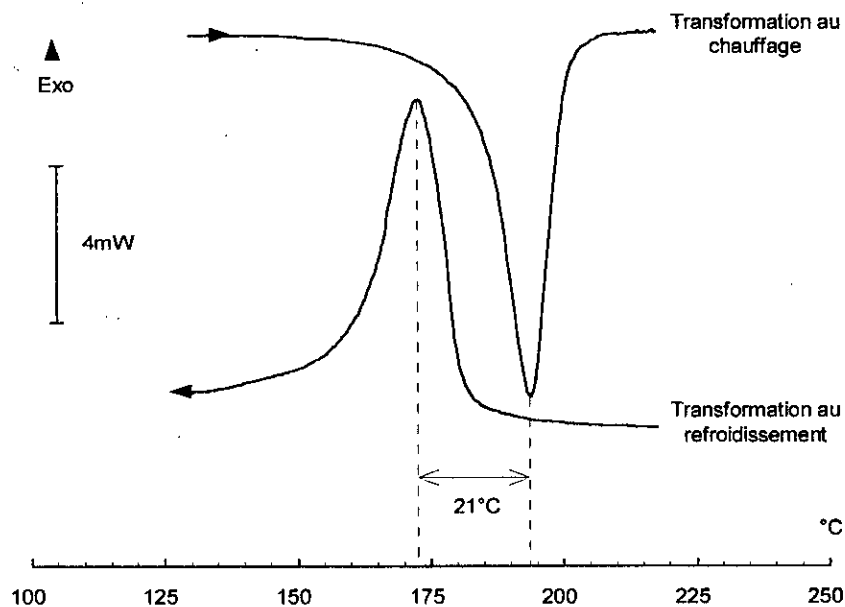
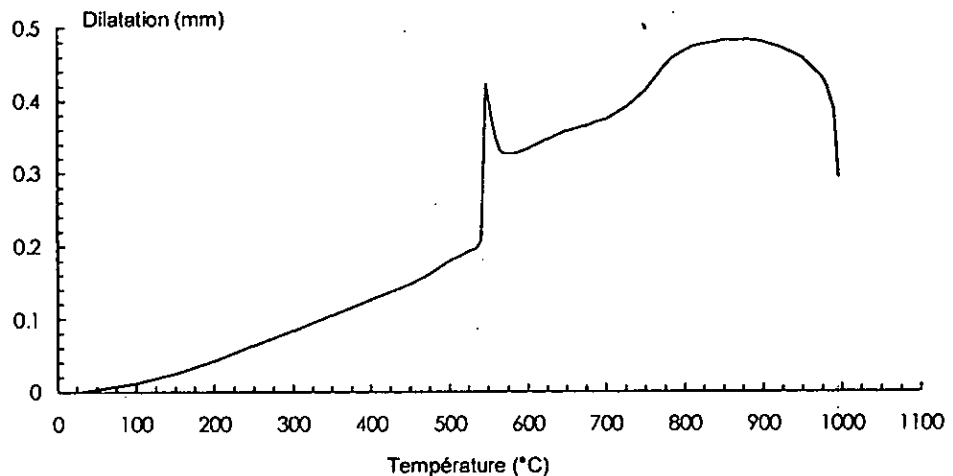


Figure 2.17: Diagramme DSC obtenu au cours d'un cycle de chauffage - refroidissement appliqué à un échantillon fritté et préalablement trempé à l'eau depuis la température de 950 °C.



**Figure 2.16:** Courbe dilatométrique enregistrée lors du chauffage d'un mélange ternaire Cu-Al-Ni avec une vitesse de chauffage de  $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  jusqu'à  $650^{\circ}\text{C}$ , et ensuite graduellement moindre.

De ces considérations, on déduit qu'une vitesse de chauffage encore plus rapide pourrait éventuellement supprimer la formation de l'eutectique responsable du premier gonflement. Par contre, on doit enregistrer un autre gonflement plus ou moins important (en relation avec la quantité de liquide formé) lorsque la température de fusion de l'Al est atteinte. A cette température, la contraction lors de la réorganisation des particules peut être aussi importante. Etant donné que l'aluminium liquide est plus fluide que l'eutectique, l'amplitude de la contraction qui suit le gonflement serait plus importante. Un chauffage rapide est de ce fait plus favorable au frittage.

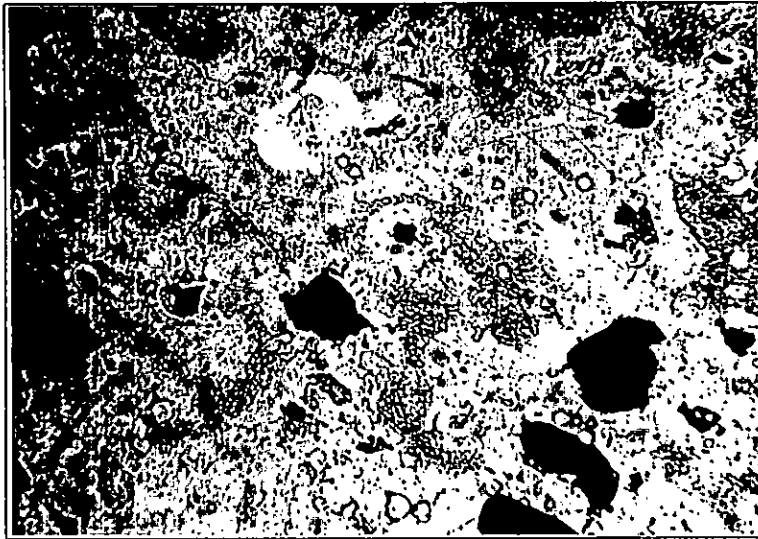
*b)- Action de la pression de mise en forme*

Dans certains cas de frittage en phase liquide, il est préférable d'opérer avec une faible pression de compaction. Le mouvement des particules au moment de l'apparition du liquide s'en trouve ainsi facilité, ce qui permet une densification plus poussée.

A cet effet, un échantillon mis en forme sous une pression de 1Mpa a été traité sous vide à la vitesse de  $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  (le traitement sous vide devrait permettre d'évacuer les gaz vers la surface plus facilement). En fait, nous avons constaté que l'apparition du liquide eutectique était repoussée comme dans le cas d'un chauffage rapide vers une température plus élevée ( $530^{\circ}\text{C}$ ), que le gonflement était aussi rapide, de même que le retrait qui le suit. Par contre, on enregistre un faible gonflement lors de l'apparition de l'aluminium liquide.

*c)- Action du forgeage à chaud*

Nous avons constaté que dans l'ensemble des essais de frittage effectués soit sur les mélanges binaires soit sur les mélanges ternaires de poudre, la densification n'est pas atteinte quel qu'ait été le temps de maintien à haute température. Une densification par déformation mécanique devrait permettre de réduire une partie de la porosité résiduelle. En effet, les éprouvettes dilatométriques soumises à un forgeage à chaud sont mieux densifiées.



x 300

**Micrographie 2.3:** Mélange binaire Cu - 13Al - 4Ni ayant subi un frittage limité ( $\theta_{max} = 520 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Micrographie obtenue sans attaque chimique. Les plages claires sont constituées d'aluminium, les plages grises foncées sont constituées de cuivre, et le reste de la matrice est une solution solide  $\alpha$  (Cu - Al).



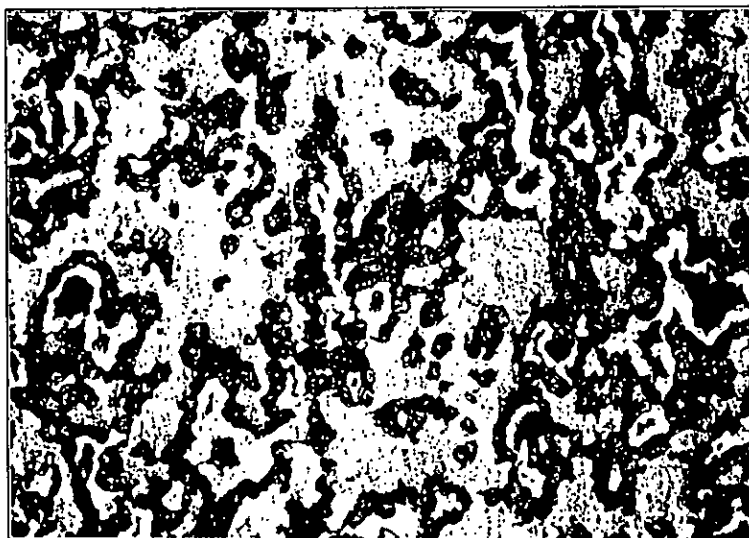
x50

**Micrographie 2.4:** Structure obtenue au terme d'un traitement de 15 mn à  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  suivi d'une trempe à l'eau ( $20^\circ\text{C}$ ) : matériau élaboré par fusion.



x 300

**Micrographie 2.1:** Structure maclée de cuivre pur (20 OR 400) après frittage.



x200

**Micrographie 2.2:** Structure obtenue au terme d'un frittage limité ( $\theta_{\max} = 520 \text{ °C}$ ) d'un mélange de poudre Cu - 13Al. Les flots de cuivre sont entourés de phase  $\alpha$ ; on note une auréole de phase eutectique, et enfin, les grains d'Al non dissous.



x500

**Micrographie 2.5:** Structure obtenue au terme d'un traitement de 50h à 950 °C suivi d'une trempe à l'eau (20 °C), dans le cas d'un échantillon élaboré par métallurgie des poudres.

### Conclusion partielle

Des essais décrits dans ce chapitre nous retiendrons les points essentiels suivants:

- 1) L'effet mémoire engendré par le filage à chaud peut être complètement supprimé par un simple chauffage à 400°C.
- 2) Par contre, la texture conférée lors du filage persiste, même après traitement en phase  $\beta$ ; elle entraîne, au cours de la transformation martensitique, des comportements différents selon que l'éprouvette a été usinée parallèlement ou perpendiculairement à la direction du filage et ce, quel que soit le traitement initial.
- 3) L'addition de nickel à un mélange binaire Cu-Al améliore sensiblement la diffusion des atomes d'aluminium lors du frittage. Cette influence se traduit aussi bien par une diminution du gonflement dû à l'effet Kirkendall que par une légère augmentation du retrait. La structure finale se trouve ainsi plus homogène.
- 4) Du fait de l'affinité de l'aluminium pour l'oxygène, le frittage des poudres Cu-Al-Ni doit être réalisé dans une atmosphère neutre (exempte d'oxygène) ou mieux une atmosphère réductrice (atmosphère d'hydrogène).
- 5) La densification étant insuffisante au terme du traitement de frittage classique, une densification mécanique supplémentaire est nécessaire. Le filage à chaud donnerait de meilleurs résultats qu'un forgeage (déformation unidirectionnelle). On pourrait éventuellement améliorer la densification en procédant par chauffage extrusion.



## ETUDES DES EVOLUTIONS STRUCTURALES

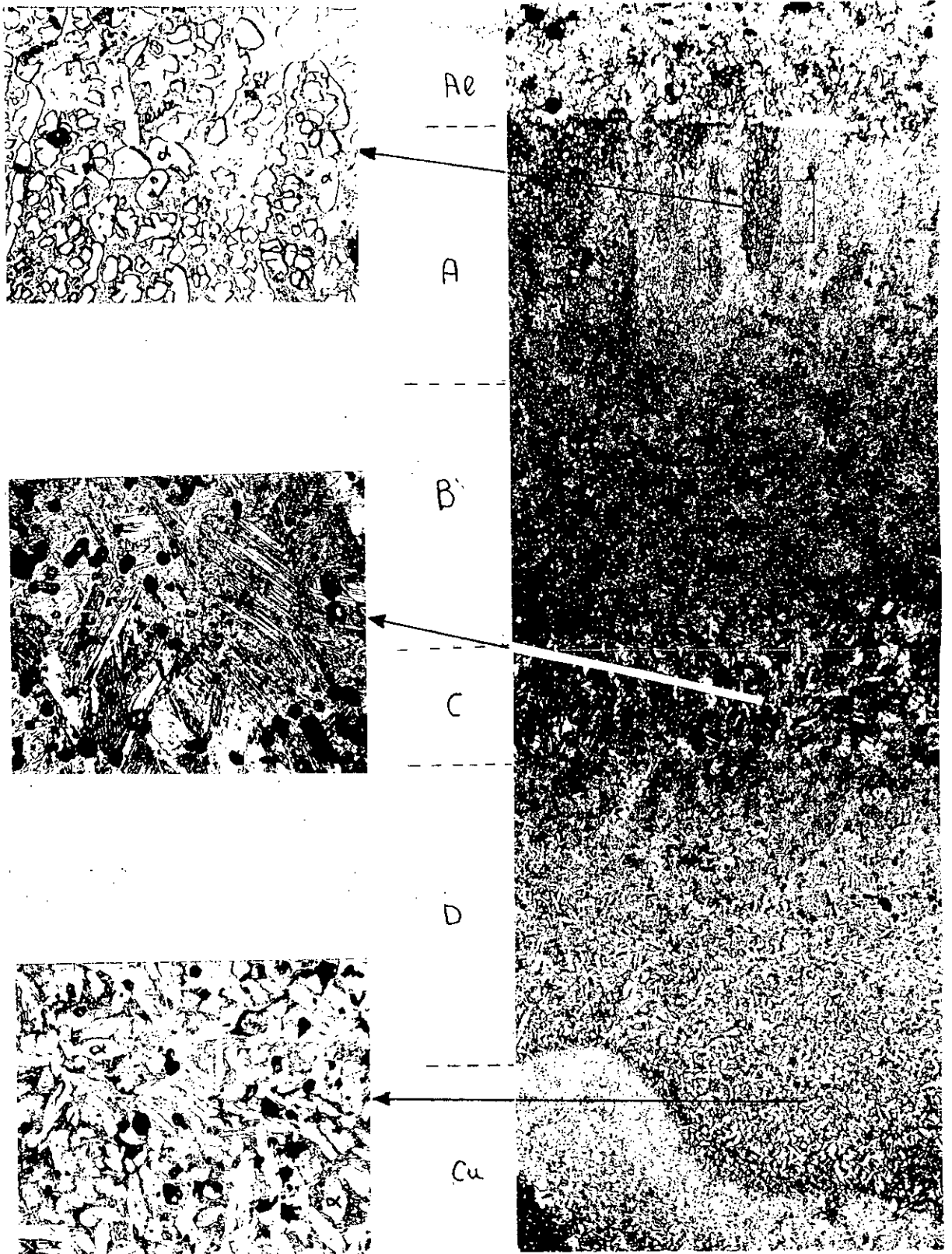
### 1 Choix de la composition

Le but recherché lors du choix d'une composition d'alliage est l'obtention d'une martensite thermoélastique. Les alliages Cu-Al à mémoire de forme - susceptibles de former après trempe une martensite thermoélastique - ont, à haute température, une structure monophasée  $\beta$ , ce qui restreint quelque peu le choix de la composition. En effet, la micrographie 3.1, obtenue à partir d'un couple de diffusion réalisé à partir d'un aggloméré mis en forme par compaction des poudres des métaux purs de base, montre les différentes phases formées au terme d'un traitement de 24 h à 680 °C, puis de 18 h à 800 °C. Nous constatons de haut (Al) en bas (Cu), que quatre zones se sont principalement formées:

- Dans la première zone (A) coexistent un mélange de phase eutectique (Cu-Al) de couleur grise et de phase  $\alpha$  riche en aluminium.
- Dans la deuxième zone (B), on constate que les grains de solution solide d'Al  $\alpha$  sont de plus en plus rares, et plus fins. Ils se rassemblent préférentiellement aux joints des grains de la phase eutectique. A la limite de cette zone, on note la présence de nombreux pores. De ce fait, les phases en présence dans cette région sont difficilement discernables.
- La zone C, constituée de martensite thermoélastique, est très étroite (voir figure agrandie). Elle correspond donc à un domaine restreint en composition (la teneur en Al doit être proche de celle de l'eutectoïde c'est à dire de 11 - 12 % mass. Al).
- La zone D est constituée essentiellement de phase  $\alpha$  du cuivre et de phase  $\gamma_2$ .

Par ailleurs, différentes études antérieurement effectuées montrent que les teneurs en Al et en Ni doivent être choisies de sorte que la composition finale soit aussi proche que possible de celle du point eutectoïde [3,4,10,35,53]. Ceci en raison du fait que, d'après le diagramme d'équilibre (voir figure 1.2), une telle composition éviterait la formation de phase  $\gamma_2$  (composition hypereutectoïde) et de phase NiAl (composition hypoeutectoïde). Généralement, le choix de la teneur en Al est conditionné par la température du point  $M_s$  recherché, par contre, le Ni sert à ajuster la composition de sorte qu'elle soit proche de celle de l'eutectoïde. Toutefois, il est possible, par un traitement de refroidissement approprié, d'éviter la formation des phases  $\gamma_2$  et NiAl.

- 
3. J. YE, M.TOKONAMI, and K. OTSUKA, *Metal. Trans. A*, 1990, Vol.21A, pp.2669,2678.
  4. K. MUKUNTHAN and L.C. BROWEN: *Metal. Trans.* 1988, Vol. 19A, P. 2921-2929.
  10. J.W. KIM, D.W. ROH, E.S. LEE, and Y.G. KIM: *Metall. Trans.A*, 1990, Vol.21A, pp.741,744.
  35. K. SUGIMOTO, K. KAMEI, H. MATSUMOTO, S. KOMATSU, K. AKAMATSU and T. SUGIMOTO: *Journal de Physique*, colloque C4, supplément au n° 12, T 43, 1982, pp. C4-761-766.
  53. P. RODRIGUEZ: *Etude de la fatigue thermique est thermomécanique d'un alliage à mémoire de forme haute température type CuAlNi*, 1989, INSA, LYON.
-



**Micrographies 3.1:** Couple de diffusion Cu-Al mettant en évidence les différentes structures du diagramme d'équilibre, ainsi que le domaine de présence de la martensite.

## 2. Effets des traitements appliqués à la structure trempée

Le matériau utilisé pour cette étude avait la composition nominale suivante: 83%Cu, 13%Al et 4%Ni. Il a été élaboré par fusion classique suivie d'un filage à chaud et d'une trempe à l'eau dès la sortie de la filière (voir chap. II). Ensuite, les échantillons ont été traités pendant 15 mn à 750°C puis trempés à l'eau, ensuite, ils ont subi un revenu à 220°C.

### 2.1 Comportement lors de traitements à vitesse rapide

Pour étudier les évolutions structurales qui se manifestent, soit lors d'un refroidissement depuis le domaine monophasé  $\beta$ , soit lors d'un chauffage, deux types de traitement ont été réalisés:

- chauffage à vitesse constante (10°C/s) jusqu'à une température du domaine monophasé  $\beta$  (750°C) suivi de refroidissements à des vitesses variant de 1 à 200°C/s
- Chauffage à vitesses variant entre 10 et 100°C/s jusqu'à 750°C, suivi d'un refroidissement à vitesse constante 10°C/s.

Après que l'effet mémoire dû à la mise en forme ait été effacé, les courbes dilatométriques de trempé mettent en évidence la transition désordre - ordre ( $\beta \rightarrow \beta_1$ ), ainsi que la transformation martensitique  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ . La figure 3.1 donne un exemple de courbes dilatométriques enregistrées au chauffage et au refroidissement: les points de début et de fin de transformation sont mieux précisés sur les courbes dérivées.

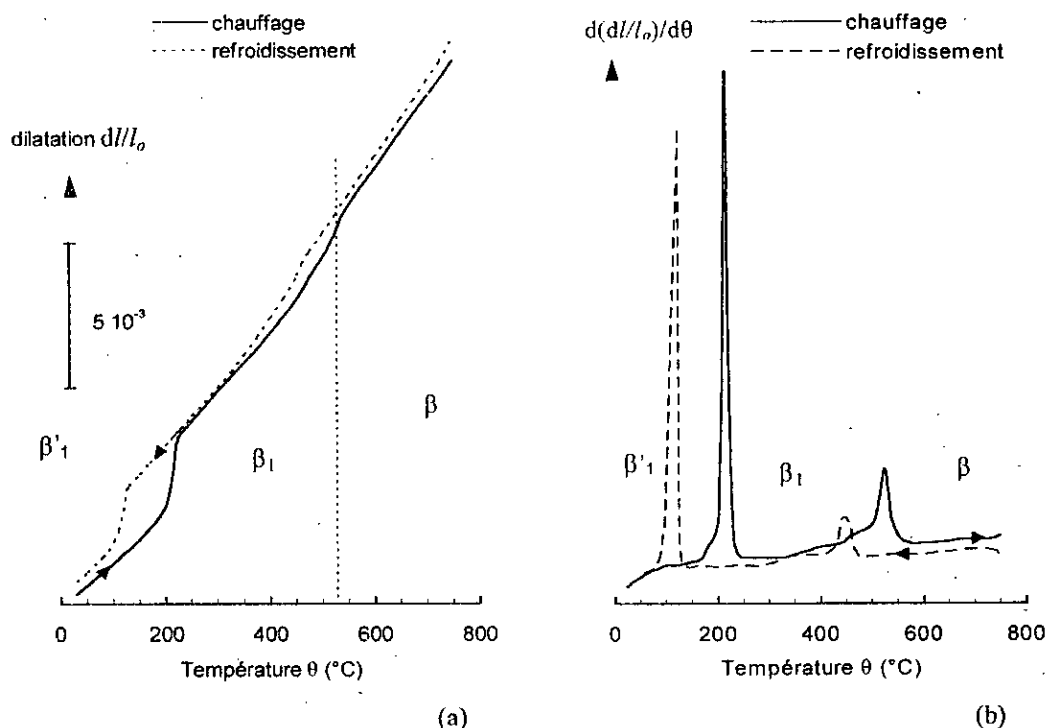


Figure 3.1: Exemple de courbes dilatométriques au chauffage et au refroidissement ( $V_c = V_r = 10^\circ\text{C/s}$ ) d'une structure AMF préalablement trempée et revenue, mettant en évidence les transformations quasi réversibles:  $\beta \rightleftharpoons \beta_1$  et  $\beta_1 \rightleftharpoons \beta'_1$ .

(a) courbe de dilatation  $dl/l_0 = f(\theta)$

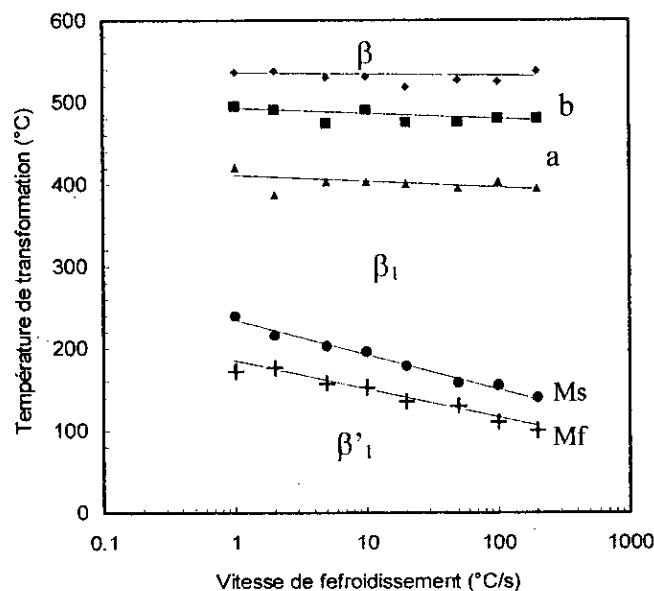
(b) courbe dérivée  $d(dl/l_0)/d\theta = f(\theta)$ .

### 2.1.1 Transition $\beta \rightarrow \beta_1$

Aussi bien au chauffage qu'au refroidissement, les courbes dilatométriques (enregistrées à partir d'un échantillon préalablement chauffé à 750°C et trempé à l'eau) montrent que la transition ordre-désordre s'effectue en deux étapes successives (a,b) la première étant la moins étalée en température (figure 3.2). La transformation ( $\beta \rightarrow \beta_1$ ) se manifeste par une contraction au refroidissement et la transformation inverse s'accompagne d'une expansion. Notons par ailleurs, que cette transformation ne semble être que peu affectée par la vitesse de chauffage ou la vitesse de refroidissement et ce, même pour des vitesses élevées (200°C/s au refroidissement et 100°C/s au chauffage). Par contre, il existe toujours une hystérésis entre la transformation au chauffage est la transformation au refroidissement:  $\beta \rightarrow \beta_1$  débute vers 530°C et se termine vers 400°C, tandis que  $\beta_1 \rightarrow \beta$  commence vers 450 °C et se termine à 575°C. D'après Nakata et al [8], au refroidissement depuis le domaine monophasé  $\beta$ , on observe deux transitions d'ordre successives, d'abord en structure B2 (ordre à courte distance), puis en structure L2<sub>1</sub> (ordre à plus grande distance): D'après HURTADO et al [79], les températures de transition d'ordre des alliages AMF à base Cu-Al-Ni mesurées par DSC sont respectivement de 450 et 500°C, et sont de ce fait voisines des températures de transition d'ordre mesurées par dilatométrie.

### 2.1.2 Transformation $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$

La température Ms du début de la transformation martensitique tend à s'abaisser à mesure que la vitesse de refroidissement croit: à 1°C/s Ms est de l'ordre de 240°C, et à 200°C/s il devient égale à 140°C (figure 3.2). Par contre, l'étalement de la transformation varie peu lorsque la vitesse de refroidissement croit. Une tendance similaire, mais moins importante, a été enregistrée au cour de chauffages à différentes vitesses; lorsque la vitesse de chauffage croit, le point As se déplace vers les températures plus élevées.



**Figure 3.2:** Evolutions des températures associées aux transformations  $\beta \rightarrow \beta_1$  et  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  en fonction de la vitesse de refroidissement.

8. Y. NAKATA, T. TADAKI and K. SHIMIZU, *Materials Science forum*, 56-58, 429 (1990).

79. I. HURTADO, D. SEGERS, J. VAN HUMBEECK, L. DORIKENS-VANPRAET and C. DAUWE: *Scripta Metall. et Mater.* Vol. 33, No 5, pp. 741-747, 1995.

## 2.2 Comportement lors de traitements à vitesse lente

Des cycles thermiques par DSC ont été effectués à la vitesse de 2°C/mn afin de mettre en évidence les différentes transitions qui se manifestent entre la température ambiante et 650°C. L'état de départ était une structure martensitique  $\beta'_1$  résultant d'un traitement de 15 mn à 750°C, suivi d'une trempe à l'eau (20°C).

Sur la courbe 1 de la figure 3.3, on observe au chauffage cinq évolutions successives notées (A,B,C,D et E); par contre, au refroidissement, la transformation principalement constatée est E' (courbe e' figure 3.3). Par ailleurs, un échantillon a été traité ( $V_c = 2^\circ \text{C/mn}$ ) jusqu'au seuil de chacune des évolutions précédentes, soit successivement à 200,350,440,520 et 650 °C, puis refroidi à la même vitesse. Les températures de début et de fin de transformation martensitique ont été mesurées par la méthode "onset" (à l'intersection de la tangente à la ligne de base et des tangentes aux points d'inflexions du pic). Les énergies (absorbée ou dégagée) ont été déterminées à partir des aires sous - tendues entre les pics et la ligne de base (voir chap I).

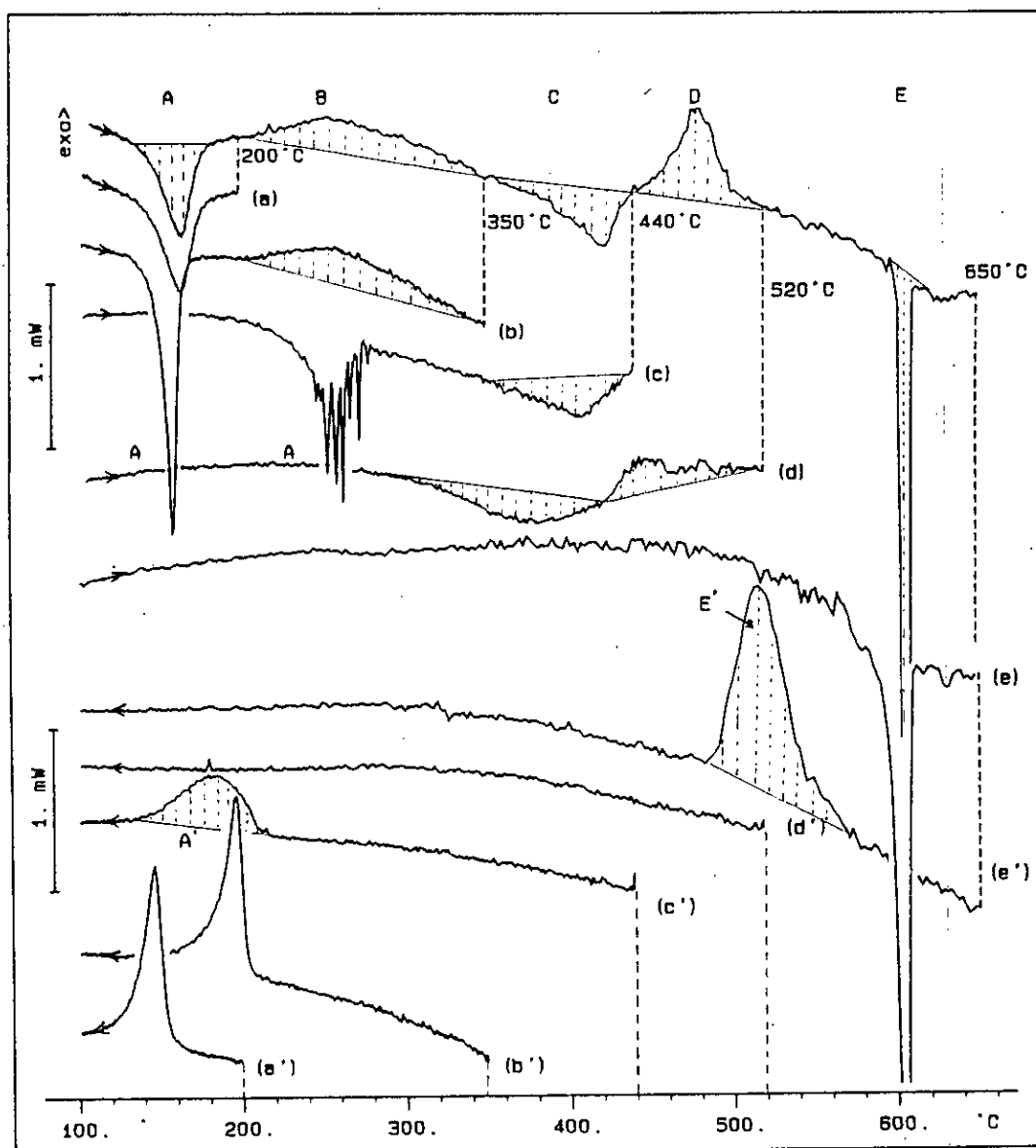
Les résultats relatifs à chacune des évolutions enregistrées au cours d'un cycle unique de chauffage - refroidissement ( $\theta_{\max} = 650^\circ\text{C}$ ) sont portés dans le tableau III.1, tandis que les résultats relatifs à la transformation  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  et ceux de la transformation inverse sont reportés dans le tableau III.2 (les points de transformation au refroidissement sont comparés à ceux mesurés lors du chauffage qui lui succède). Les diagrammes DSC relatifs aux traitements appliqués sont également reportés sur la figure 3.3: les courbes enregistrées au chauffage sont notées (a), (b), (c), (d), (e), et au refroidissement, (a'), (b'), (c'), (d'), (e').

**Tableau III.1:** Caractéristiques des transformations de phase au cours d'un cycle chauffage - refroidissement ( $V_c = V_r = 2^\circ\text{C/mn}$ ). La température maximale  $\theta_{\max}$  atteinte a été de 650°C.

réaction	limites d'intégration (°C)	sommet du pic (°C)	amplitude (mW)	enthalpie (J/g)	description
A	134 - 176	161,2	- 2,3	5,9	Transformation au chauffage $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$
B	200 - 350	253,9	+ 0,1	- 5,0	Formation de précipités cohérents responsables de l'apparition des phénomènes de vieillissements
C	350 - 445	423,3	- 0,3	2,8	Redissolution des précipités cohérents
D	445 - 532	480,5	+ 0,5	5,2	Décomposition plus ou moins complète de phase $\beta_1$ en constituants d'équilibre
E	597 - 619	605,4	- 7,3	17,2	Evolution conduisant à la formation de la phase mère $\beta$ ( $\alpha + \gamma_2 \rightarrow \beta$ )
E'	485-583	523,5	+ 1,2	17,4	Transformation eutectoïde au refroidissement $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$

**Tableau III.2:** Points de transformation et variation d'enthalpies de réaction mesurés lors d'une succession de traitements en DSC à  $V_r = V_c$  2°C/mn. TM et TA sont les températures mesurées aux sommets des pics.

traitement	Transformation au refroidissement				Transformation au chauffage			
	Ms (°C)	Mf (°C)	TM (°C)	$\Delta H^{\Lambda \rightarrow M}$ (J/g)	As (°C)	Af (°C)	TA (°C)	$\Delta H^{M \rightarrow \Lambda}$ (J/g)
1er chauffage à 200°C après trempe	/	/	/	/	142	177	165	+ 5,9
1er cycle: refroidissement depuis 200°C et réchauffage à 350°C	154	132	147	- 8,3	148	166	159	+ 8,1
2eme cycle: refroidissement depuis 350°C et réchauffage à 440°C	204	182	196	- 8,2	241	277	263	+ 7,7
3eme cycle: refroidissement depuis 440°C et réchauffage à 520°C	212	143	187	- 6,6	300	415	/	/



**Figure 3.3:** Evolution des changements de phase au cours des traitements en DSC à 2°C/mn.

### 2.2.1 Transformation $\beta_1 \leftrightarrow \beta'_1$

Sur les diagrammes DSC, la transformation au chauffage ( $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$ ) se manifeste par un pic endothermique et au refroidissement ( $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ ) par un pic exothermique (évolutions A et A'). On constate une évolution importante du pic associé à cette transformation au cours du premier cycle de chauffage; de fait, la variation d'enthalpie lors du chauffage (1<sup>er</sup> cycle) est plus faible ( $\Delta H^{M \rightarrow A} = 6 \text{ J/g}$ ) que celle ( $\Delta H^{A \rightarrow M} = -8,3 \text{ J/g}$ ) mesurée lors du refroidissement (toujours au cours de ce premier cycle). Ce comportement résulte de la libération de l'énergie associée aux contraintes de trempe initialement présentes qui compense partiellement l'effet endothermique associé à la transformation  $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$ ; lors d'un deuxième cycle,  $\Delta H^{M \rightarrow A}$  et  $\Delta H^{A \rightarrow M}$  se stabilisent à environ +8 et -8 J/g respectivement (tableau III.2) pour les cycles suivants (tableau 3.1). L'hystérésis mesurée entre le sommet du pic relatif à la transformation  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  et celui de la transformation inverse, est de l'ordre de 12 °C. La mesure des points Ms et Mf lors d'un refroidissement, puis celles des points As et Af lors du chauffage qui lui succède, montre que le comportement est du type thermoélastique communément appelé: type II [21]; il correspond à la séquence suivante: Mf < As < Ms < Af (voir chap. I).

### 2.2.2 Effet de l'évolution B

Si l'on applique un chauffage jusqu'à une température supérieure à celle du point Af, le point correspondant au début de la transformation inverse s'élève. Cette élévation est d'autant plus importante que la température atteinte est plus élevée. Par exemple, lorsque la température atteinte est égale à 350 °C (courbe b), on constate que:

- le point Ms se déplace d'environ + 50 °C (courbe b' comparée à la courbe a'),
- l'hystérésis passe de 12 °C à 67 °C (comparaison des courbes b' et c).

Ce phénomène est à l'évidence lié à l'évolution exothermique B très étalée, qui se développe dès que la température dépasse 200 °C et se poursuit jusqu'à 350 °C. L'évolution B correspond essentiellement à la formation de précipités probablement cohérents riches en nickel et en aluminium. En effet, dans ce domaine de température de vieillissement, une phase riche en ces deux éléments a été identifiée par [80], qui provoque un durcissement important de l'alliage. Par ailleurs, l'appauvrissement de la matrice en Al et en Ni explique l'élévation des points de transformation. De plus, les précipités formés lors d'un traitement dans ce domaine de température gênent le déplacement des interfaces  $\beta'_1/\beta_1$  au cours du passage au chauffage de l'une à l'autre phase; ceci a pour effet d'augmenter l'hystérésis et de provoquer une évolution par « saccades » (courbe c).

Les phénomènes qui interviennent dans cet intervalle de température jouent donc un rôle essentiel en ce qui concerne le vieillissement susceptible d'affecter ce type d'alliage; l'état de vieillissement dépend, d'une part de la température maximale atteinte, d'autre part de la durée de maintien à cette température.

### 2.2.3 Influence de l'évolution C

Lorsque la température maximale atteinte est portée à 440°C; on observe alors un pic endothermique C (voir courbe c) qui correspond à une redissolution des précipités formés

21. J. PERKINS, G.R. EDWARDS, C. R. SUCH, J. M. JOHNSON and R. R. ALLEN: *Shape Memory Effect in Alloys*, Edit. by J. PERKINS, 1975, pp. 173-203.

80. W. H. ZOU, H. Y. PENG, R. WANG, J. GUI and D. Z. HANG: *Acta Metall. Mater.* 1995, Vol. 43, No 8, pp. 3009-3016.

antérieurement. Cette redissolution n'est que partielle (du moins pendant le chauffage anisotherme), car l'énergie qui lui est associée (2,8 J/g) est nettement inférieure à celle de la formation de ces mêmes précipités (5,3 J/g).

Notons par ailleurs que ce phénomène n'est que transitoire, car un traitement prolongé dans ce domaine de température a tendance à déstabiliser la phase  $\beta_1$ ; il y a chevauchement de l'évolution C avec celle qui lui succède (D). Cependant, certains auteurs [53] affirment qu'une structure se trouvant dans un état de vieillissement avancé peut retrouver son état initial (état trempé) après un bref chauffage à 500 °C suivi d'un refroidissement rapide. Dans le cas présent, lors du refroidissement depuis 440 °C, on note (courbe c') un pic exothermique (A') correspondant à une transformation de type bainitique et ce, en raison de la vitesse de refroidissement lente appliquée. Au cours du chauffage suivant (courbe d), on enregistre une transformation très étalée qui se manifeste à partir d'une température élevée (300 °C). Cette transformation correspond probablement à une évolution du type C, les précipités se dissolvant alors étant ceux formés lors de la transformation bainitique précédente.

#### 2.2.4 Effet de l'évolution D

La transformation D (exothermique), qui se manifeste immédiatement après les évolutions précédentes, dépend de l'état structural de l'alliage au début de la réaction et donc des traitements préalablement subis; elle est la mieux marquée au cours d'un chauffage direct jusqu'à 650 °C.

Cette évolution (D) entraîne la disparition complète de la phase  $\beta_1$  car, au refroidissement suivant (courbe d'), on n'observe aucune évolution. Les phases d'équilibre se forment d'abord aux anciens joints des grains, puis la transformation progresse vers le centre de ces ex-grains.

Dans le but de s'affranchir des effets secondaires possibles des traitements cumulés, nous avons imposé à la structure martensitique  $\beta'_1$  (résultant d'une trempe depuis 750 °C), un chauffage jusqu'à 450°C suivi d'un maintien isotherme de 15 mn et d'un refroidissement à l'air jusqu'à 20 °C. La structure alors obtenue est donnée par la micrographie 3.2. On constate qu'un début de décomposition de la phase  $\beta_1$  s'est produit en particulier aux ex-joints de grains  $\beta$ : des précipités  $\gamma_2$  se sont formés dans certains de ces joints avec localement, la formation partielle de phase  $\alpha$ ; le reste de la structure est constitué de martensite reformée lors du refroidissement final à partir de la structure  $\beta_1$  quelque peu appauvrie qui existait à 450 °C. Un traitement similaire a été effectué, sur un autre échantillon de même structure initiale ( $\beta'_1$ ), la température maximum atteinte étant cette fois égale à 580 °C. La micrographie 3.3 donne la structure observée au terme de ce traitement. elle révèle que là encore la décomposition de la phase  $\beta_1$  s'est généralisée à la quasi totalité de la matrice: cette dernière est désormais constituée de phase  $\alpha$  tandis que les précipités  $\gamma_2$  sont aussi bien localisés dans les ex-grains  $\beta$  que dans la matrice sous forme de « rosettes ». En outre, on peut constater la présence - au voisinage de certains joints ou de points triples - d'une phase du type bainitique formée lors du refroidissement final, à partir de la fraction de phase  $\beta_1$  n'ayant pas subi la décomposition ( $\alpha + \gamma_2$ ) à la température de 580 °C.





x 500

Micrographie 3.2: Précipitation de phase  $\gamma_2$  aux joints des ex-grains de phase  $\beta$ . Structure obtenue après un traitement de 15 mn à 450 °C ( $V_r = V_c = 10^\circ\text{C}/\text{mn}$ ).



x 500

Micrographie 3.3: Précipitation de la phase  $\gamma_2$  sous forme de rosettes au sein de la matrice devenue  $\alpha$ ; la phase  $\gamma_2$  précipite également aux anciens joints de grains de phase  $\beta$ . Par endroits, au voisinage des joints de grains, on observe quelques aiguilles de bainite formée au cours du refroidissement. Structure résultant d'un traitement de 1 mn à 580 °C. ( $V_r = V_c = 10^\circ\text{C}/\text{mn}$ )

### 2.2.5 Influence de l'évolution E

Si la température maximale atteinte est supérieure à 580 °C, les constituants d'équilibre ( $\alpha + \gamma_2$ ) formés précédemment se recombinent pour former la phase  $\beta$  stable à haute température. Cette transformation est fortement énergétique et très peu étalée en température: sur le diagramme DSC, elle se traduit par un pic (E) endothermique très fin; elle débute vers 595 °C et se termine vers 615 °C, et la variation d'enthalpie associée est d'environ 17 J/g.

Au refroidissement depuis 650 °C, on enregistre une seule évolution E' qui débute à 570 °C et se termine vers 480 °C. Le refroidissement étant lent, cette réaction correspond à la transformation eutectoïde de la phase  $\beta$  qui conduit à la formation des phases  $\alpha$  et  $\gamma_2$ . Cette dernière transformation est beaucoup plus étalée et elle se manifeste à une température plus basse que la transformation E au chauffage; par contre, la variation d'enthalpie associée à E' est similaire à celle correspondant à l'évolution E.

### 2.2.6 Effet d'une vitesse de traitement plus élevée

Les évolutions structurales précédemment décrites, et en particulier les évolutions B, C et D, sont sensibles à la vitesse de chauffage. A titre de comparaison, des traitements à  $V_r = V_c = 4^\circ \text{C/mn}$  ont été effectués; les divers diagrammes DSC obtenus sont regroupés dans la figure 3.4.

Au cours d'un cycle de chauffage jusqu'à 650°C (courbe 1), on constate que les transformations B et C sont légèrement plus étalées en température. De plus, la fin de ces transformations est déplacée vers des températures plus élevées (375 et 500 °C respectivement contre 350 et 440 °C lors d'un traitement à  $V_c = V_r = 2^\circ \text{C/mn}$ ). Par contre, l'intervalle de température dans lequel se développe l'évolution D devient plus étroit lorsque la vitesse de chauffage augmente.

Sur la courbe de chauffage jusqu'à 500°C (courbe c), on n'observe que le début de la transformation C. En fait, au refroidissement suivant (courbe c'), le diagramme DSC correspondant s'écarte de la ligne de base ce qui pourrait correspondre à la fin d'une transformation du type C et, probablement, au fait que la transformation du type D s'est amorcée pendant le court maintien à 500 °C. On enregistre aussi durant ce refroidissement, une faible transformation bainitique (A'). Au chauffage suivant (courbe d), on observe aussi une évolution du type C correspondant à la dissolution des précipités formés lors de la transformation bainitique précédente; par contre, l'évolution D n'est plus observée. Lors du refroidissement depuis 560 °C (courbe d'), aucune évolution n'est observée. De même, au chauffage suivant, (courbe e), on n'enregistre que le pic (E) relatif à la transformation  $\alpha + \gamma_2 \rightarrow \beta$ . Au refroidissement depuis 650 °C à  $V_r = 4^\circ \text{C/mn}$  (courbe e'), il apparaît clairement qu'une fraction de phase mère  $\beta$  redonne l'eutectoïde  $\alpha + \gamma_2$  (pic E'), tandis que la fraction restante de  $\beta$  passe à l'état ordonné  $\beta_1$ . De ce fait, le pic de phase  $\beta_1$  formée redonne de la bainite (pic A').

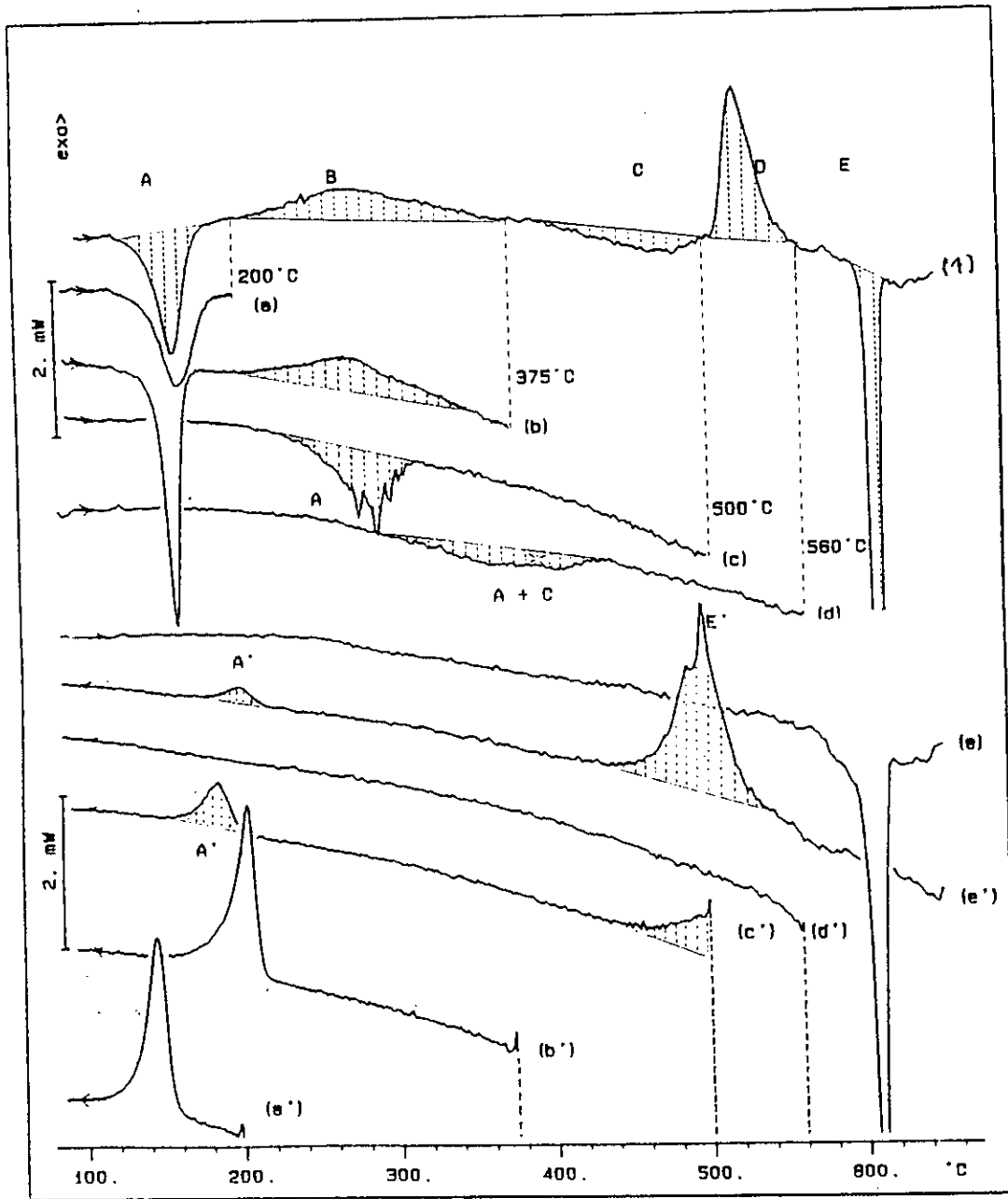


Figure 3.4: Evolution des changements de phase au cours de traitements à 4°C/mn.

### 3. Evolution de la structure en fonction de la composition

Afin de déterminer les intervalles de composition permettant d'obtenir telle ou telle structure, nous avons élaboré par métallurgie des poudres, plusieurs nuances d'alliage AMF (Cu-Al-Ni). Tout d'abord, nous avons choisi des compositions eutectoïdes en faisant varier simultanément les teneurs en Al et en Ni; puis, nous avons préparé une série d'alliages en maintenant constante la teneur en Ni.

#### 3.1 Alliages de composition eutectoïde

La combinaison optimale des teneurs respectives en aluminium et en nickel, conduisant à un eutectoïde ternaire, est donnée par la relation suivante:

$$(\text{at \% Al}) = 23,7 + 0,73 (\text{at \% Ni}) [5]$$

Les alliages ayant des compositions eutectoïdes ont été réalisés par frittage. La teneur en Al varie entre 12,13 et 13,3 % mass. Pour cet intervalle de composition en Al, la teneur en Ni correspondante varie entre 1,18 et 4,30 % mass. (voir tableau III.3).

Tableau III.3: Les différentes compositions d'alliages eutectoïdes élaborés par frittage.

Alliage	Pourcentage massique		
	Cu	Al	Ni
1	86,69	12,13	1,18
2	85,66	12,42	1,92
3	84,63	12,70	2,67
4	83,60	13,00	3,40
5	82,40	13,30	4,30

#### 3.1.1 Structures de l'état d'équilibre

Les structures dans l'état d'équilibre se forment au refroidissement succédant à un traitement d'homogénéisation dans le domaine  $\beta$  suivi d'un refroidissement lent (four coupé). Les phases d'équilibre ( $\alpha$  et  $\gamma_2$ ) sont facilement reconnaissables en microscopie optique: La phase  $\alpha$  a une couleur jaunâtre rappelant la couleur du cuivre; par contre, la phase  $\gamma_2$  a une couleur gris métallique. Du fait de sa structure cubique complexe, la phase  $\gamma_2$  prend souvent une forme tourmentée ou en rosettes ressemblant parfois à une structure de solidification. L'apparition de la phase  $\alpha_2$  nécessite un refroidissement encore plus lent.

Les alliages ternaires contenant les plus faibles teneurs en nickel (alliages 1, 2 et 3) présentent, après un refroidissement lent, une structure eutectoïde en lamelles alternées des phases  $\alpha$  et  $\gamma_2$  (voir micrographies 3.4 (a) et (b)). Lorsque les teneurs en nickel et en aluminium augmentent (alliages 4 et 5), la morphologie de l'eutectoïde évolue: on observe en effet une diminution de l'espacement interlamellaire. Cette diminution entraîne une forme du grain eutectoïde de moins en moins bien définie; ce dernier devient finalement très déchiqueté (micrographies 3.4 (c) et (d)).



(a) alliage 1

x1000



(b) alliage 3

x1000



(c) alliage 4

x1000



(d) alliage 5

x1000

**Micrographies 3.4:** Structure métallographique des alliages 1, 3, 4 et 5 obtenues après un traitement de 1h à 1000°C, suivi d'un refroidissement lent.

### 3.1.2 Structures hors équilibre

Les échantillons ont par ailleurs été traités à 950 °C pendant 1h puis trempés à l'eau (20 °C). On obtient ainsi une structure hors équilibre, qui dépend essentiellement de la composition des alliages.

En effet, on constate que, pour des faibles teneurs en aluminium et en nickel (alliage 1), la martensite obtenue est du type  $\beta'$  (voir diffractogramme de la figure 3.5). Par contre, pour des teneurs plus élevées en Al et en Ni, la structure de la martensite est essentiellement du type  $\beta'_1$  (figure 3.6); certaines raies du diffractogramme peuvent être aussi indexées à partir de la structure  $\gamma'_1$ ; mais en comparant les intensités des pics principaux pour les deux phases, il apparaît que la présence de la martensite  $\gamma'_1$  est moins importante (le pic principal de la martensite  $\gamma'_1$  (200) coïncide avec le pic (202) de la martensite  $\beta'_1$ , mais son intensité est relativement faible). Notons, par ailleurs, que le passage de la structure  $\beta'$  à la structure  $\beta'_1$  s'effectue graduellement. Nous constatons (figure 3.7) que l'intensité du pic principal (2 0 8) de la martensite  $\beta'$  (observée dans le cas de l'alliage 1), diminue notablement lorsque les teneurs en Al et en Ni augmentent. En même temps, l'intensité du pic (1 2 10) de la martensite  $\beta'_1$  augmente. Nous constatons aussi que le pic (1 2 2) de la martensite  $\beta'$  se scinde en deux pics (1 2 2) et (2 0 2) propres à la structure  $\beta'_1$ .

De ces constatations on peut conclure que, pour les alliages élaborés, il existe un domaine commun où les deux types de martensite ( $\beta'$  et  $\beta'_1$ ) peuvent coexister. En effet, la martensite  $\beta'_1$  apparaît dès que la composition en Al et en Ni atteint celle de l'alliage 2, tandis que la martensite  $\beta'$  disparaît entièrement quand cette composition atteint celle de l'alliage 5.

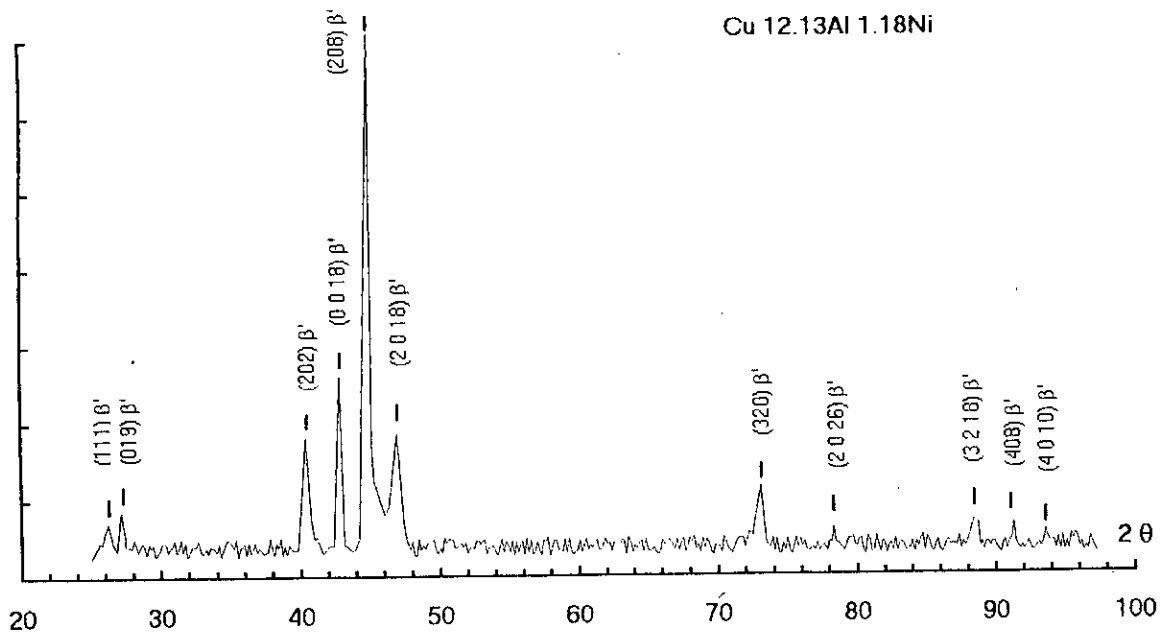


Figure 3.5: Diffractogramme de l'alliage 1 à l'état trempé montrant une structure  $\beta'$

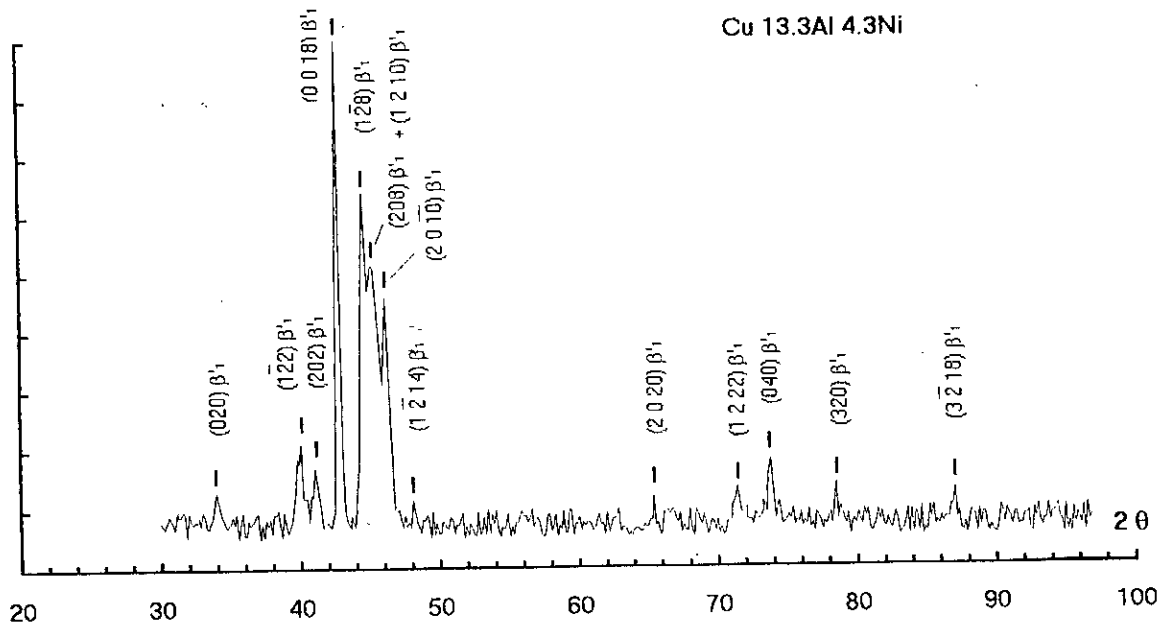
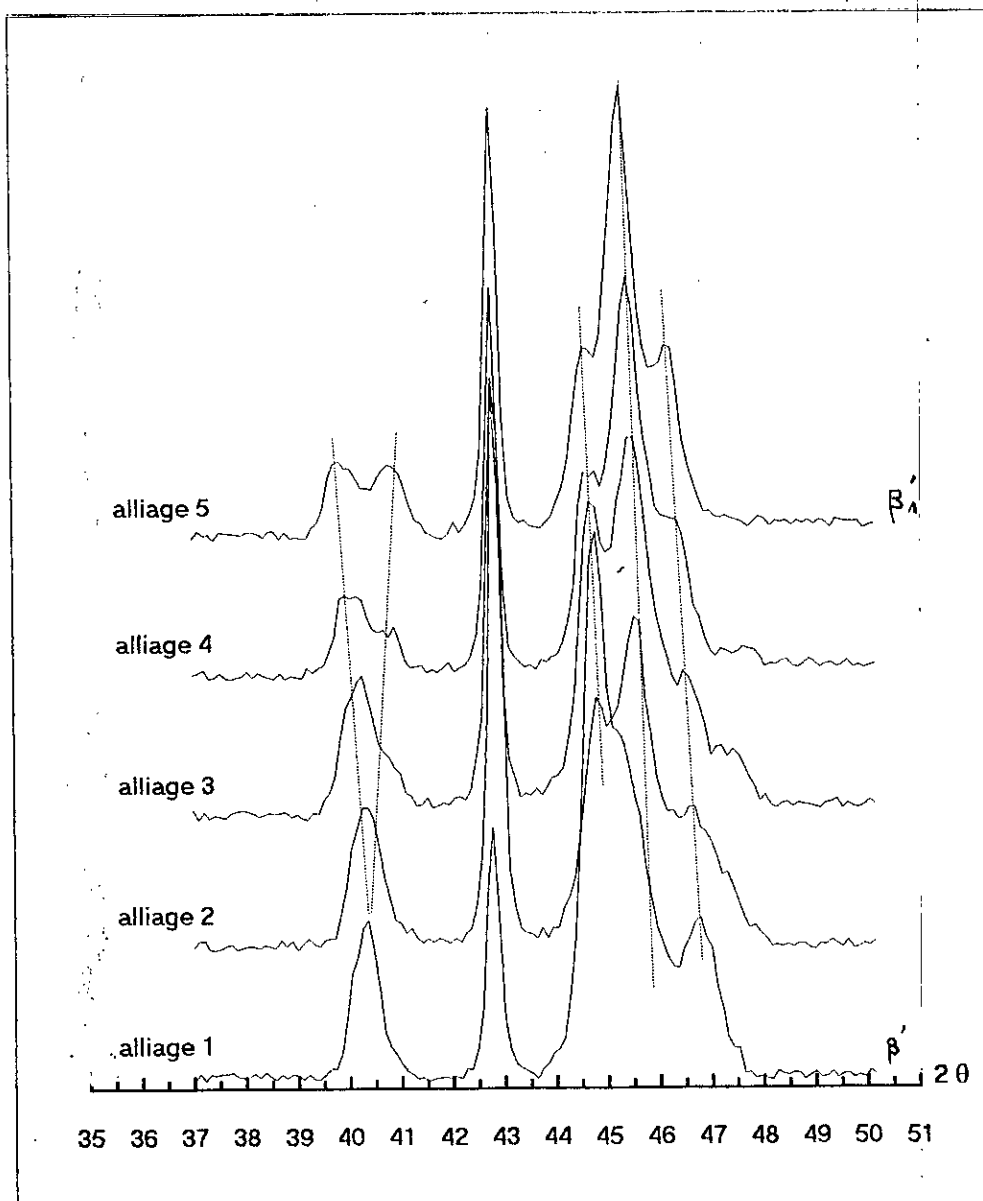


Figure 3.6: Diffractogramme de l'alliage 5 à l'état trempé montrant une structure  $\beta'$



**Figure 3.7:** Diffractogrammes de cinq alliages à teneurs diverses en Al et en Ni, montrant l'évolution de la structure  $\beta'$  vers la structure  $\beta$ .



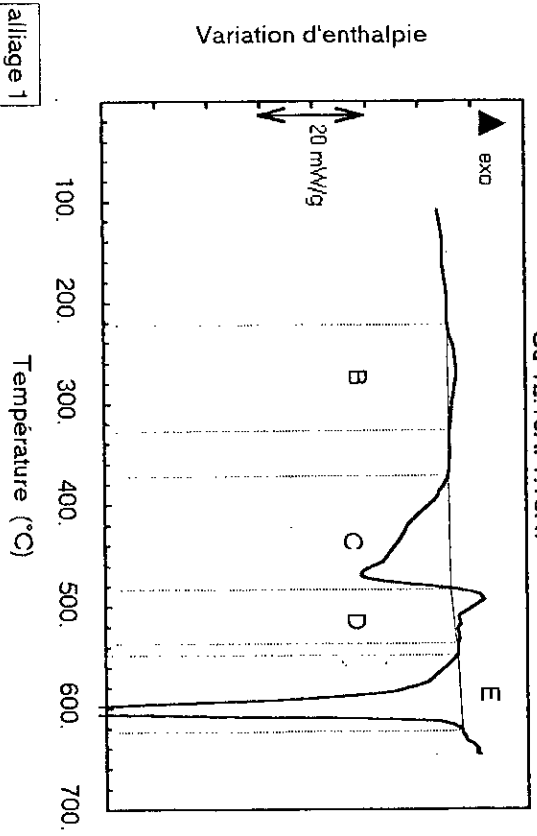
### 3.1.3 Evolution de la structure au cours d'un réchauffage lent

Les échantillons qui ont été soumis à des traitements de réchauffage à vitesse lente ont d'abord été trempés à l'eau puis revenus à 220°C. Les traitements ont été effectués dans l'appareil de DSC, depuis la température ambiante jusqu'à 640 °C avec une vitesse de chauffage ( $V_c$ ) égale à 5 °C/mn. Les différentes évolutions (notées respectivement A, B, C, D et E) enregistrées au cours de ce traitement, sont représentées dans la figure 3.8.

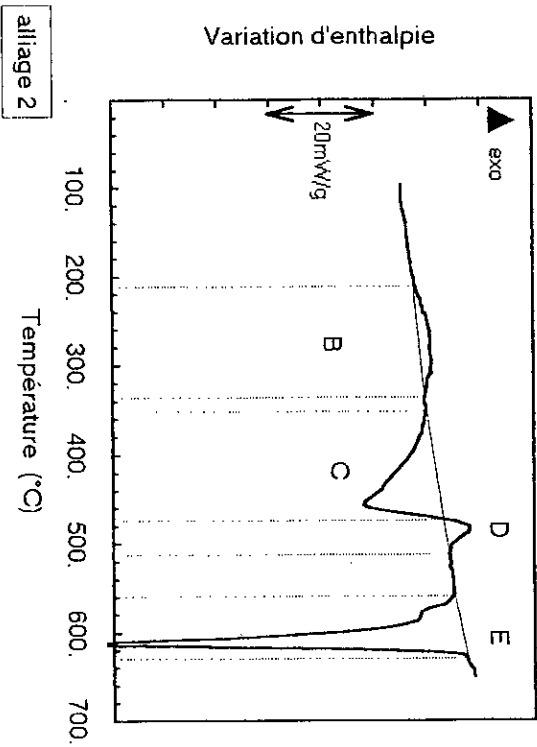
On constate que les courbes relatives aux alliages 4 et 5 sont similaires à celles observées lors du traitement de chauffage à vitesse lente de l'alliage élaboré par fusion (voir courbe 1, figures 3.3 et 3.4). En effet, les différentes évolutions rencontrées précédemment (§ 2.2) sont toutes présentes. Toutefois, la position du pic relatif à l'évolution A (transformation de la martensite au chauffage) dépend de la composition; sur la courbe de l'alliage 4 le sommet du pic est centré sur la température de 243 °C; par contre, sur la courbe de l'alliage 5, le pic similaire est centré sur la température de 179°C. Pour des teneurs en Al et en Ni plus basses (alliages 1, 2), le pic relatif à la transformation martensite → phase mère se confond avec l'évolution C: en effet, la dissymétrie du pic suggère la possibilité de deux évolutions proches l'une de l'autre (voir les courbes des alliages 1 et 2).

Notons enfin que, pour les alliages à faibles teneurs en Al et en Ni (alliages 1, 2 et 3), le passage à l'état monophasé  $\beta$  s'effectue en deux étapes successives. La première étape présente une très faible amplitude de sorte que le pic correspondant se confond avec le pied du pic principal de l'évolution E. Ceci suggère qu'il y a une redissolution prématurée de l'un des constituants formés antérieurement.

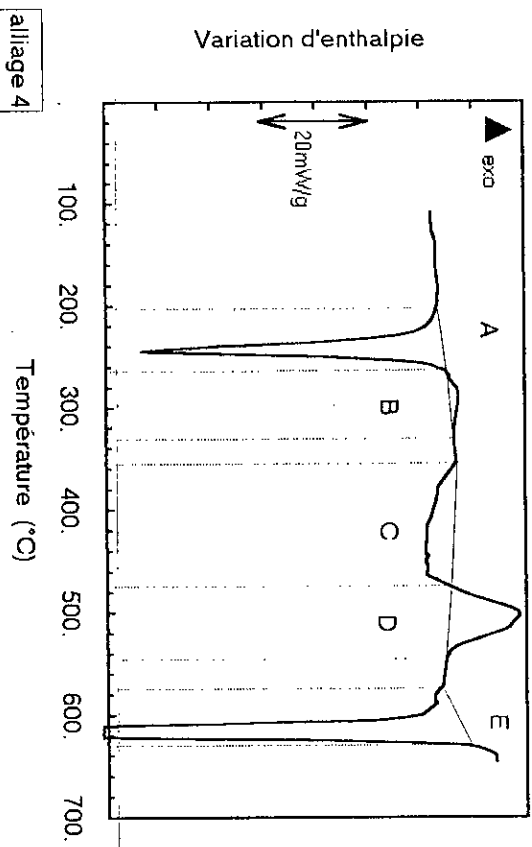
Cu 12.13Al 1.18Ni



Cu 12.42 Al 1.92Ni



Cu 13 Al 3.4Ni



Cu 13.3Al 4.3Ni

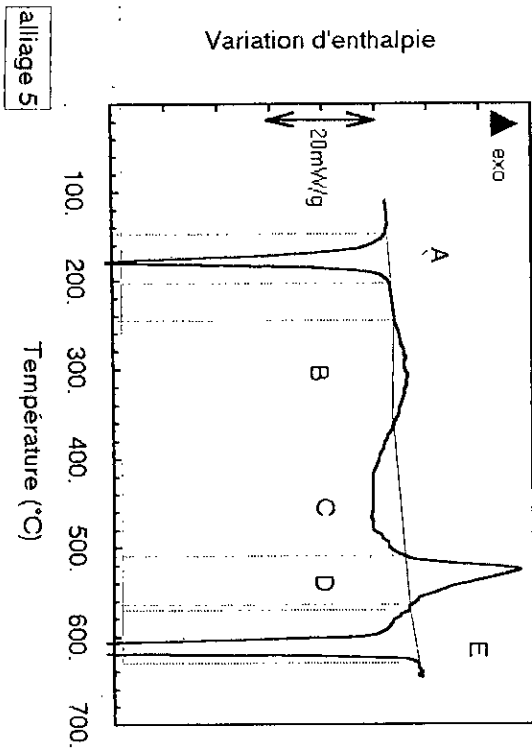


Figure 3.8: Séquences de transformation de la structure trempée au cours d'un chauffage lent en DSC

### 3.2 Alliages à diverses teneurs en aluminium

Pour mieux comprendre l'influence exercée par la composition sur les évolutions structurales des alliages AMF à base de Cu-Al-Ni, nous avons considéré différentes compositions. La teneur en aluminium a été choisie entre 12,5 et 14,5 % (masse), tandis que la teneur en nickel a été maintenue constante et égale à 4,3 % (voir tableau III. 4).

**Tableau III.4:** Alliages à différentes teneurs en Al élaborés par métallurgie des poudres. La teneur en Ni étant maintenue constante et égale à 4.3 % mass.

Alliage	Pourcentage massique	
	Cu	Al
1	83,2	12,5
2	82,9	12,8
3	82,4	13,3
4	81,7	14,0
5	81,2	14,5

#### 3.2.1 Structures dans l'état d'équilibre

La structure obtenue après un refroidissement lent (four coupé) est présentée sur les micrographies 3.3.

Nous constatons que, pour une teneur en aluminium inférieure à 13.3 % mass. (composition eutectoïde), la structure est constituée de phase  $\alpha$  et d'eutectoïde ( $\alpha + \gamma_2$ ). La phase  $\alpha$ , se forme essentiellement à partir des anciens joints des grains de la phase mère  $\beta$  (voir micrographie 3.5 a). De couleur rougeâtre, elle se caractérise par sa forme aciculaire et les aiguilles correspondantes traversent souvent le grain. La structure dans son ensemble est très fine, de sorte que les lamelles de l'eutectoïde sont difficilement résolues. Dès que la teneur en aluminium atteint 13.3 % mass., la phase  $\gamma_2$  apparaît, soit aux joints des ex-grains  $\beta$ , soit en leur sein. Elle est souvent entourée d'une auréole de phase  $\alpha$ . On constate aussi que la proportion de phase  $\gamma_2$  devient de plus en plus importante (voir micrographie b). La taille et la forme des grains de la phase  $\gamma_2$  évoluent aussi en fonction de la teneur en Al. En effet, les grains de cette phase évoluent d'une forme en rosettes vers une forme globulaire de plus en plus arrondie.

L'analyse diffractométrique de trois échantillons (hypoeutectoïde, eutectoïde et hypereutectoïde) montre que, pour une composition hypoeutectoïde contenant 12.5 % d'aluminium, le pic (111) relatif à la phase  $\alpha$  est plus intense que le pic (300) relatif à la phase  $\gamma_2$  (figure 3.9 a). Lorsque la teneur en aluminium atteint 13.3 % (alliage eutectoïde), les intensités de ces deux pics deviennent sensiblement identiques. Le phénomène s'inverse pour une teneur en aluminium égale à 14 % et l'on constate que l'intensité du pic (300) de la phase  $\gamma_2$  devient plus importante que celle du pic (111) relatif à la phase  $\alpha$ . On note aussi que, globalement, l'ensemble des pics relatifs à chacune des deux phases évolue en fonction de la teneur en aluminium.

Le diagramme d'équilibre prévoit aussi la formation de la phase NiAl au cours du refroidissement lent. Mais étant donné que sa fraction volumique est relativement faible, les pics de cette phase n'apparaissent pas sur les diagrammes de diffraction des RX. De plus, ses raies de diffraction se confondent souvent, soit avec celles de la phase  $\alpha$ , soit avec celles de la phase  $\gamma_2$ .



(a) alliage 1

x500



(b) Alliage 3

x500



(c) Alliage 4

x500



(d) Alliage 5

x500

Micrographies 3.5: Structures des alliages 1,3,4 et 5, obtenues après un traitement de 1h à 1000°C suivie d'un refroidissement lent (four coupé).

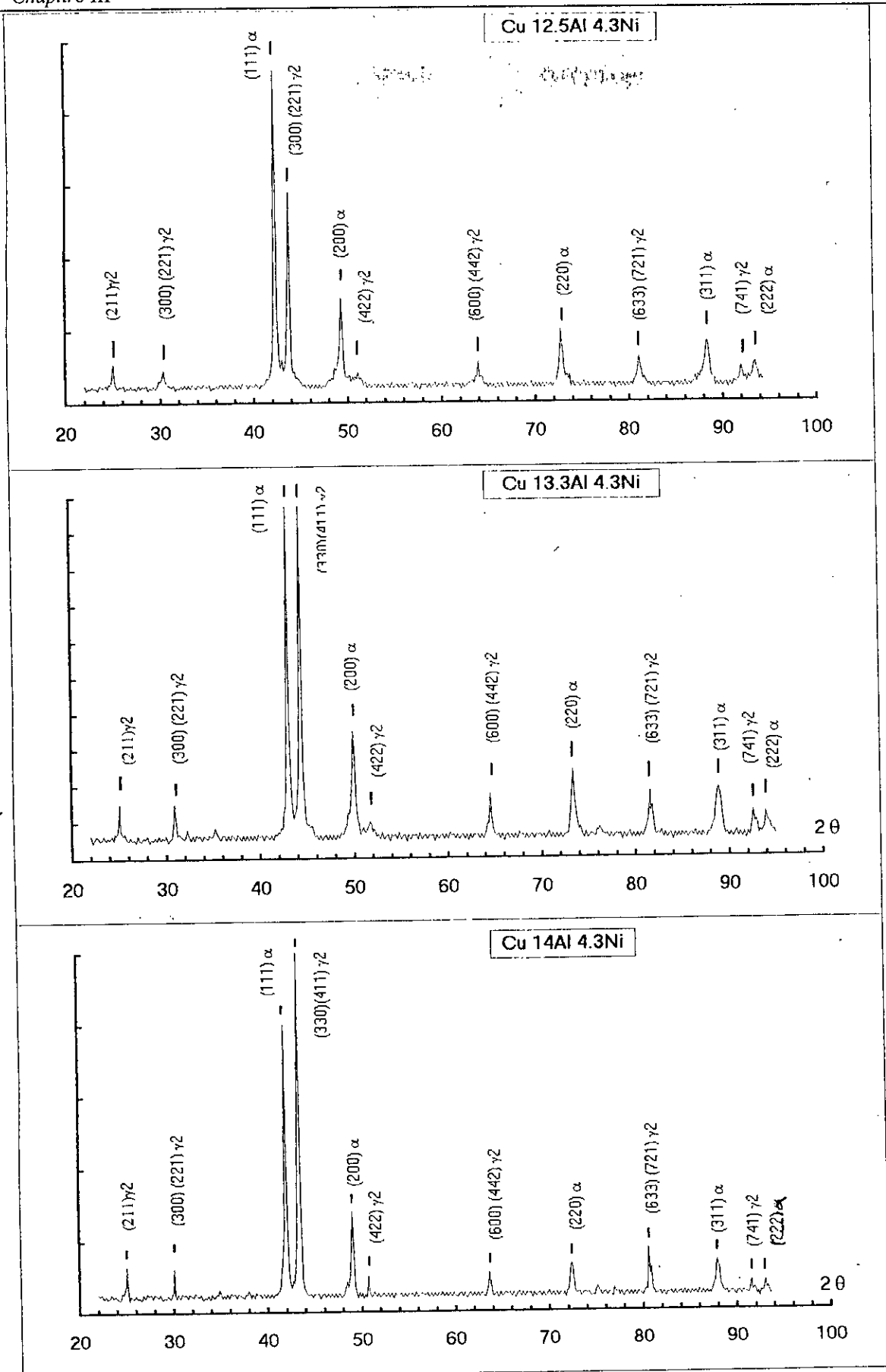
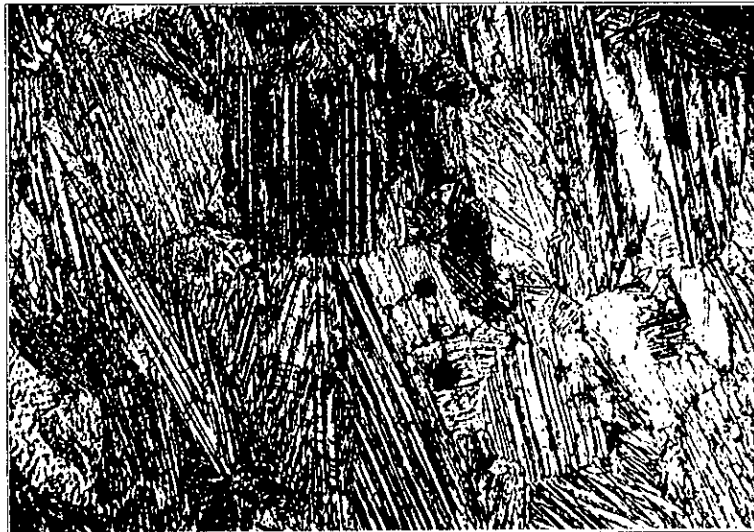


Figure 3.9: Diffractogrammes de la structure d'équilibre obtenue par refroidissement lent des alliages 1,3 et 4.

### 3.2.2 Structure dans l'état trempé.

D'après l'observation micrographique, la trempe à l'eau est suffisante pour former de la martensite dans les divers alliages élaborés, contenant une teneur en Al inférieure ou égale à 14 % mass. (voir micrographie 3.6).

L'analyse diffractométrique des échantillons trempés montre une évolution de la structure martensitique similaire à celle constatée avec les alliages contenant diverses proportions d'Al et de Ni (§ 3.1.2). Nous constatons ici que, pour une teneur en Ni fixée à 4.3 %, la structure trempée d'un alliage contenant 12.8 % d'Al, est formée d'un mélange de martensite du type  $\beta'$  et de martensite du type  $\beta'_1$  (voir figure 3.10). Par contre, après trempe d'un alliage contenant 13.3 % Al, on aboutit à une structure essentiellement du type  $\beta'_1$ . Ce résultat confirme bien que le domaine d'existence de la martensite  $\beta'$  se déplace vers des teneurs plus élevées en Al lorsque la teneur en Ni augmente (entre 0 et 4.3 %). Pour une teneur nulle en Ni (binaire Cu-Al) le domaine d'existence des deux types de martensites ( $\beta'$  et  $\beta'_1$ ) se situe entre 10 et 11,5 % Al. Lorsque on ajoute du nickel, on constate que cet intervalle est déplacé vers des teneurs plus élevées en aluminium. Le nickel agit donc simultanément sur la composition du point eutectoïde et sur l'étendue des domaines d'existence des différents types de martensite. Sur la base de ces résultats, nous proposons un diagramme de phases en condition hors équilibre, illustré par la figure 3.11 .



x 500

**Micrographie 3.6:** Structure métallographique de l'alliage 4 (Cu - 14Al - 4.3Ni) obtenue après un traitement de 1h à 1000°C, suivie d'une trempe à l'eau (20 °C).

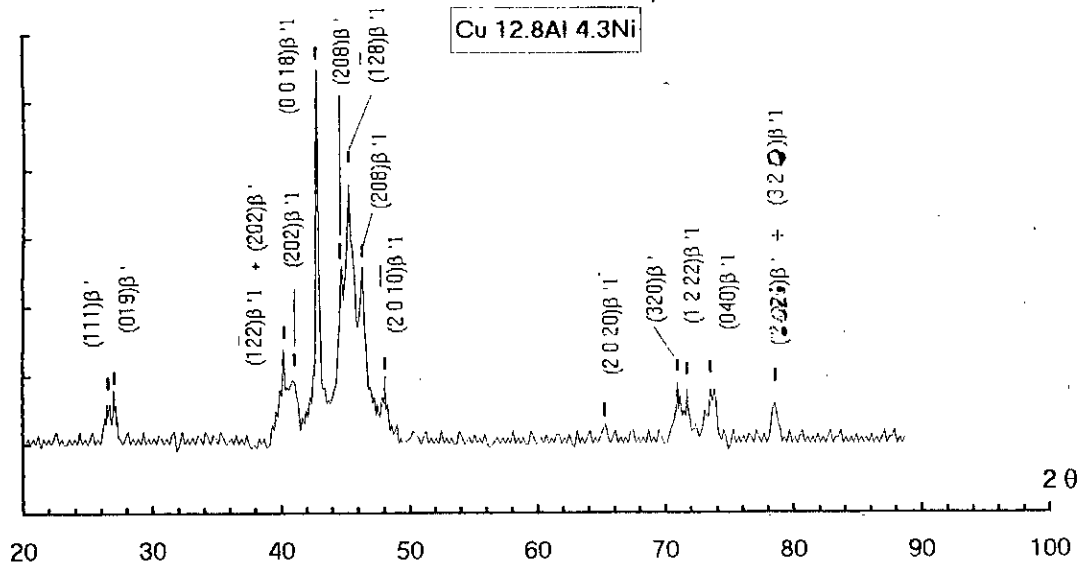


Figure 3.10: Diagramme de diffraction de l'alliage 2 contenant 12.8% mass. d'Al trempé à l'eau (20°C) depuis la température de 1000°C.

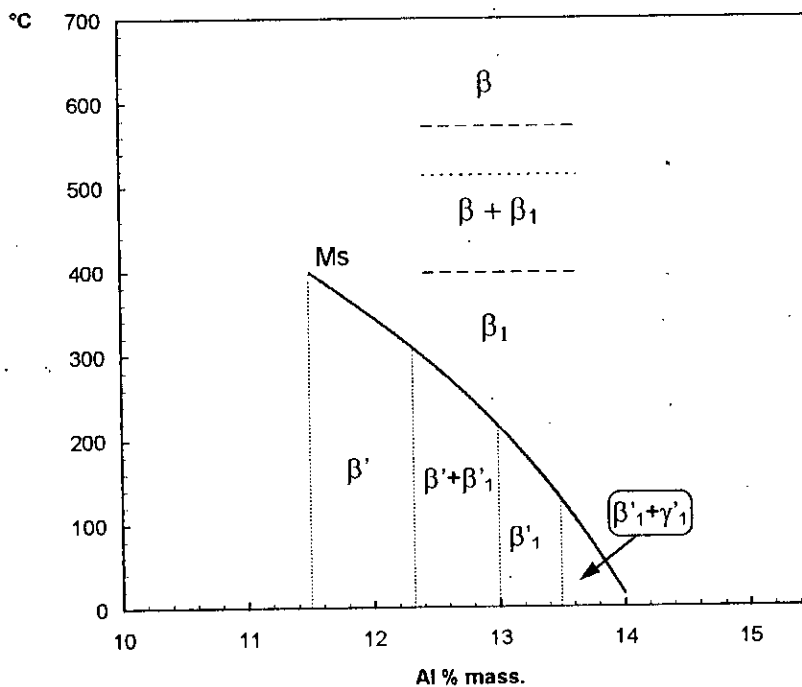


Figure 3.11: Portion du diagramme de phases hors équilibre des alliages à base de Cu + Al contenant une teneur de 4.3 % mass. en Ni.

Quand le point Ms est situé au dessous de l'ambiante (comme c'est le cas pour l'alliage contenant 14.5 % Al), la structure obtenue après trempe est du type  $\beta_1$ , à l'état métastable à 25°C (micrographie 3.7). Du fait que la transformation  $\beta \rightarrow \beta_1$  s'effectue uniquement par une remise en ordre, la forme des grains obtenus après trempe est la même que ceux de la phase mère  $\beta$ .

Le diagramme de diffraction d'une telle structure confirme qu'on a affaire à la phase  $\beta_1$  (figure 3.12), confirmant ainsi l'observation micrographique.



Micrographie 3.7: Structure  $\beta_1$  obtenue après la trempe de l'alliage 5 contenant 14.5 % Al.

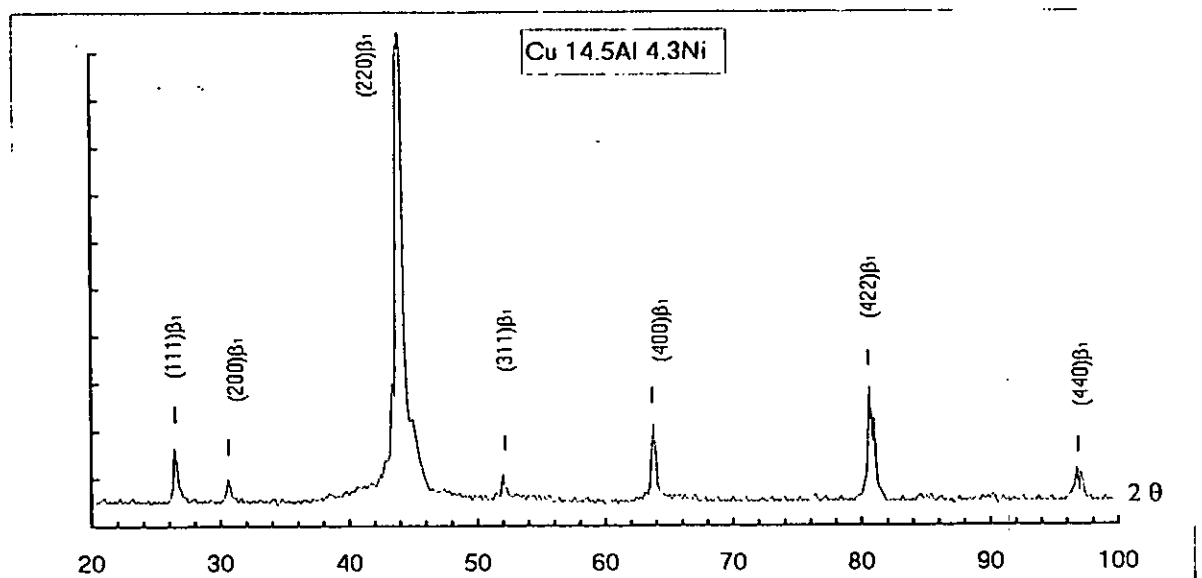


Figure 3.12: Diffractogramme de la structure  $\beta_1$  obtenu à partir de l'alliage 5 contenant 14.5 % Al.



### 3.2.3 Evolution des structures de trempe au cours du chauffage.

Les échantillons préalablement trempés ont été traités en DSC par un chauffage lent (5 °C/mn) jusqu'à une température juste située au - dessus de Af; ils ont ensuite subi un refroidissement à la même vitesse (traitement a). Dans ces conditions, nous avons pu observer la transformation martensitique (et la transformation inverse quand elle existe). Pour mettre en évidence l'ensemble des évolutions structurales se développant jusqu'au domaine monophasé  $\beta$ , le traitement a été poursuivi jusqu'à la température de 640°C (traitement b).

Après avoir appliqué le traitement a aux divers échantillons préparés, nous avons constaté que les points de transformation martensite  $\leftrightarrow$  phase mère sont d'autant plus élevés que la teneur en Al est basse. En effet, on constate (figure 3.13) qu'une variation de 1.2% d'aluminium accroît le point As de plus de 150 °C au chauffage et déplace le point Ms d'environ 130 °C au refroidissement. L'hystérésis mesurée entre la transformation martensitique directe et la transformation inverse évolue aussi. Dans ce cas, la plus faible hystérésis (15 °C) est observée lorsque la teneur en Al est fixée à 13.3 %. Une teneur en Al plus faible ou plus élevée élargit l'hystérésis qui passe à environ 50 °C pour un alliage contenant 12.8 % Al. Notons que pour cette dernière composition, la transformation au chauffage s'effectue par saccades (*burst*). De ce fait, que soit au chauffage ou au refroidissement, la transformation se caractérise par un pic très étalé en température.

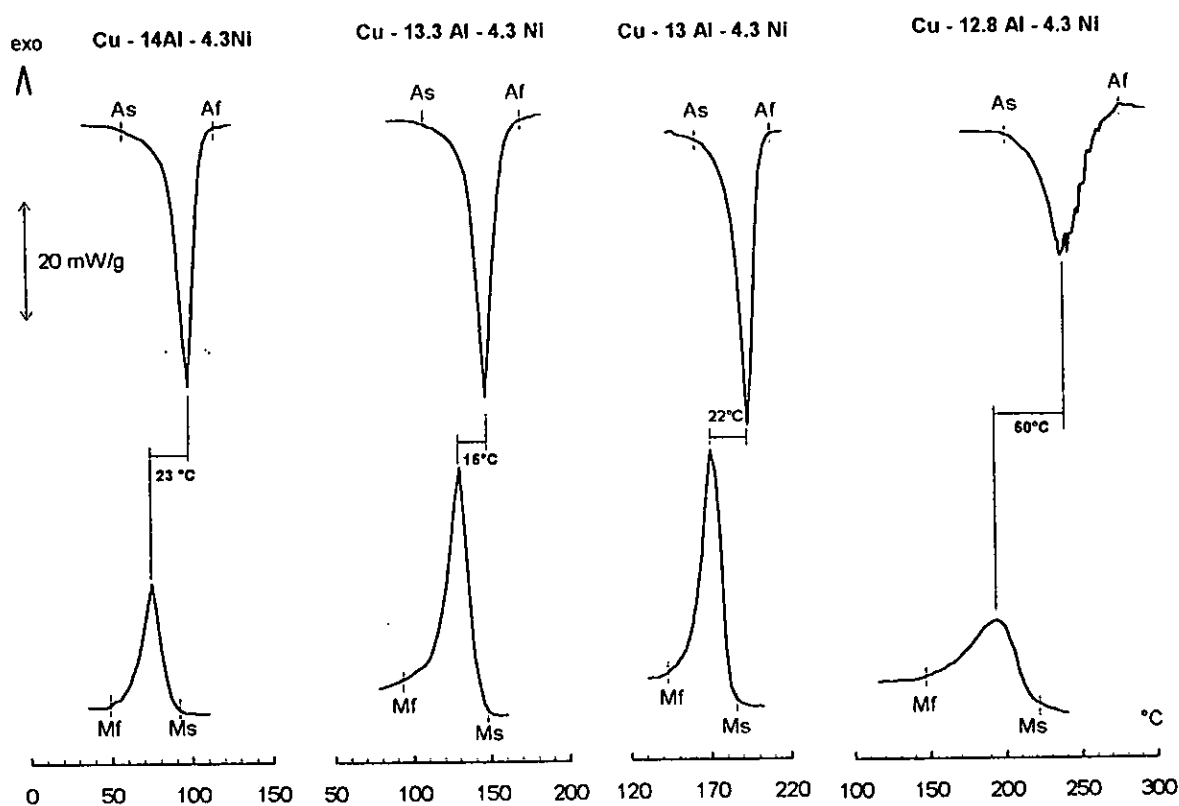


Figure 3.13: Diagrammes DSC représentant l'évolution des caractéristiques de la transformation martensitique et ceux de la transformation inverse dans des alliages AMF à différentes teneurs en aluminium.

Le comportement de la structure trempée, lors d'un chauffage lent (5 °C/mn) jusqu'à la température de 640°C est assez semblable à celui des alliages à différentes teneurs en Al et en Ni. Les différentes évolutions enregistrées auparavant (B, C, D, et E) se manifestent sensiblement dans

les mêmes intervalles de température ( voir figures 3.14 et 3.15). Cependant, l'alliage contenant 14.5 % Al présente un comportement assez particulier du fait que la transformation au cours de la trempe n'a pas eu lieu (le point Ms est inférieur à l'ambiante). Dans le cas de cet alliage, la phase b1 reste à l'état métastable et elle peut subir un vieillissement à la température ambiante. De ce fait, en générale, les évolutions structurales observées dépendent de la cinétique du vieillissement et de la durée de maintien à une température donnée. Dans le cas présent, la cinétique de vieillissement est très lente à la température de 20 °C, de sorte qu'une durée de quelques heures est insuffisante pour provoquer une variation notable dans la structure. Cependant, au cours du chauffage, on enregistre toujours un phénomène exothermique entre 210 et 320 °C (évolution B) semblable à celui observé dans les autres alliages. On note également, un changement de la ligne de base assez significatif à partir d'une température de l'ordre de 400 °C. Cette dérive, liée à une variation du  $C_p$  de l'échantillon sans changement de structure, correspond probablement à la transition ordre - désordre ( $\beta_1 \rightarrow \beta$ ). Par ailleurs, l'évolution C est apparemment absente dans le diagramme DSC mais cela ne prouve pas qu'elle est totalement inopérante. L'évolution D dans l'alliage contenant 14.5 % Al se distingue aussi de celle constatée avec les autres alliages par le fait que la forme du pic correspondant est beaucoup plus intense et plus étroite.

Notons enfin que, comme pour les alliages à différentes teneurs en Al et en Ni, les alliages à teneur en Ni égale 4.3 % et à teneur en Al inférieure à 13% (alliages 1 et 2), le passage à l'état monphasé  $\beta$  s'effectue également en deux étapes successives. La première étape présente une très faible amplitude de sorte que le pic correspondant se confond avec le pied du pic principal de l'évolution E. Nous pouvons donc faire la même remarque que précédemment (§ 3.1.3).

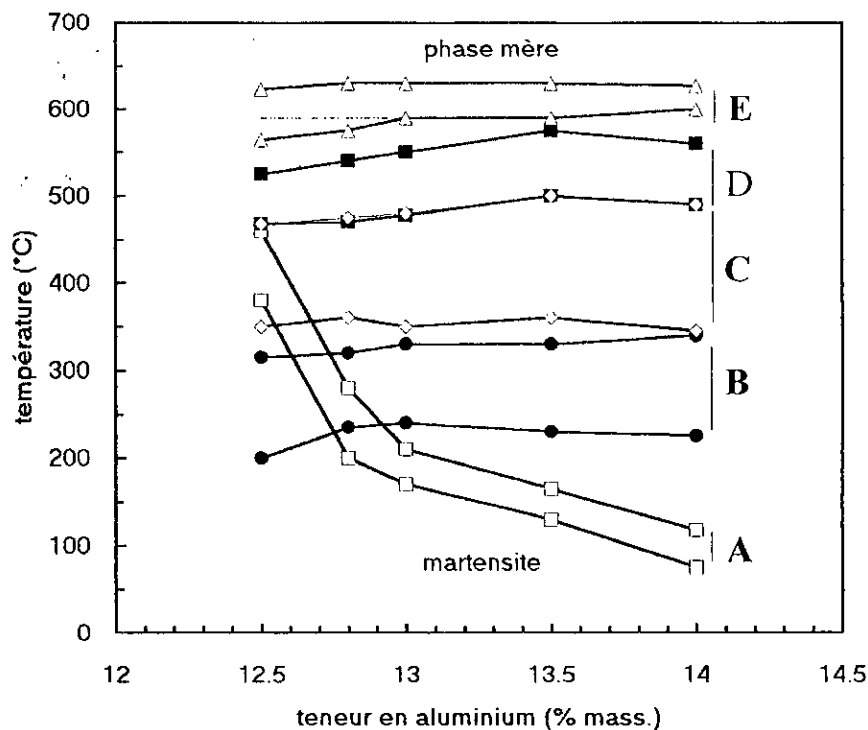


Figure 3.14: Evolution des points de transformation au cours d'un réchauffage lent après trempe.

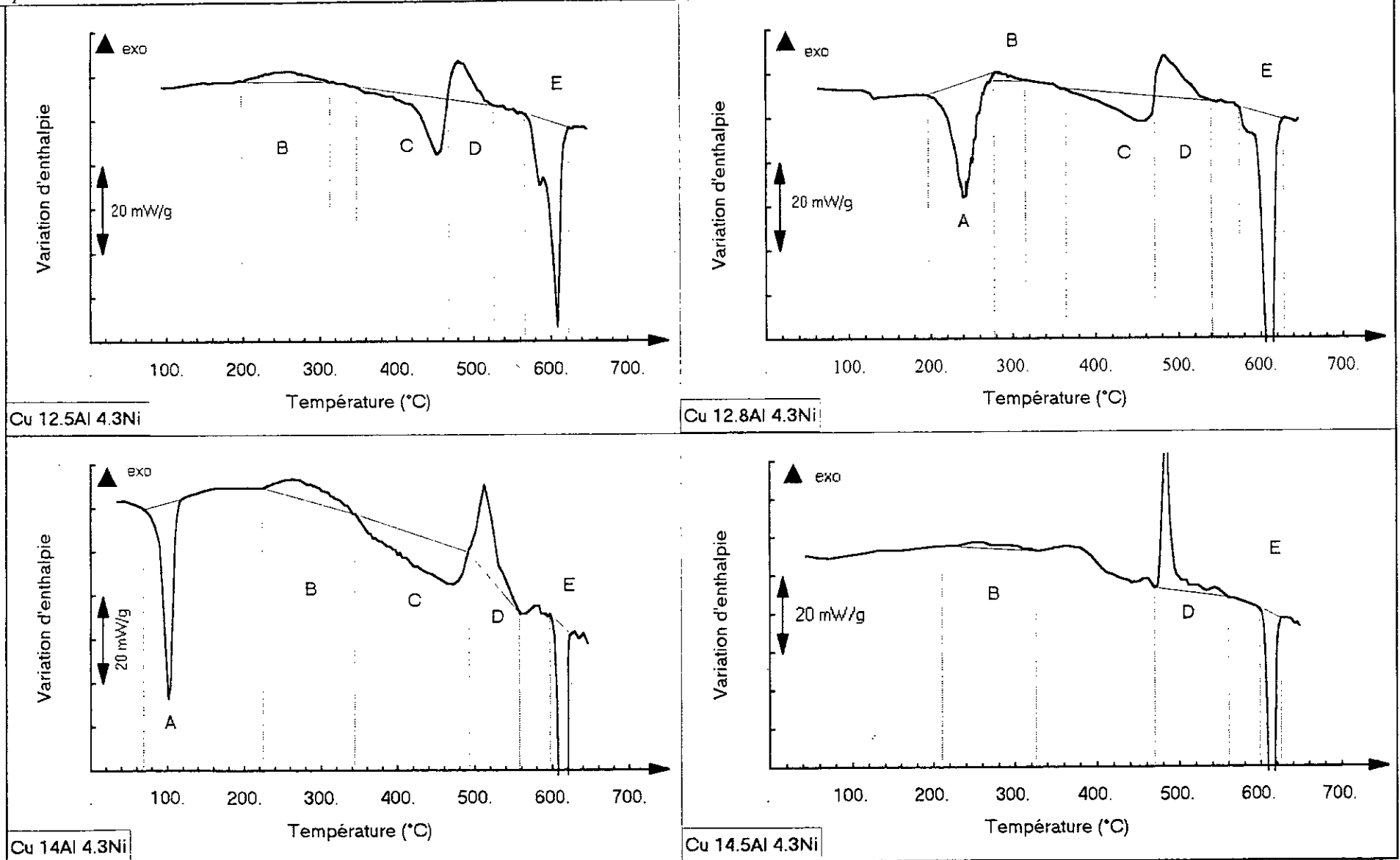


Figure 3.15: Evolution des caractéristiques de transformation de la structure trempée au cours d'un chauffage lent (5°C/mn) en DSC jusque dans le domaine monophasé  $\beta$ .

### Conclusion partielle

Les compositions des alliages AMF élaborés pour cette étude ont été choisies dans un but bien précis: obtenir un comportement du type *mémoire de forme*, en l'occurrence à partir d'une martensite thermoélastique dont le point  $M_s$  soit situé au-dessus de l'ambiante. Les évolutions structurales qui se manifestent, soit au cours du refroidissement, soit au cours du chauffage, sont relativement complexes. A cet effet, les traitements appliqués ont été choisis selon le type de transformation étudiée (transformation d'équilibre ou hors équilibre). Les points essentiels relevés au cours de cette partie de l'étude peuvent être résumés comme suit:

- a) La température d'évolution de la structure  $\beta$  (c.f.c.) désordonnée en structure  $\beta_1$  ordonnée ( $L2_1$ ), est pratiquement indépendante de la vitesse de trempe; cette évolution continue d'être observée, même si  $V_r$  est élevée ( $200^\circ\text{C/s}$ ).
- b) Par contre, les points  $M_s$  et  $M_f$  sont sensibles à la vitesse de trempe et ils se déplacent vers les basses températures lorsque  $V_r$  augmente ( $M_s = 240^\circ\text{C}$  quand  $V_r = 1^\circ\text{C/s}$  et  $140^\circ\text{C}$  quand  $V_r = 200^\circ\text{C/s}$ ).
- c) Lorsque la teneur en nickel est fixée à 4.3%, la martensite dont le caractère thermoélastique est acceptable (faible hystérésis) se forme pour une teneur en aluminium assez précise (comprise entre 13 et 14% Al). Une teneur en Al plus faible ou plus élevée augmente l'hystérésis qui passe à environ  $50^\circ\text{C}$  pour un alliage contenant 12.8 % Al. Notons que pour cette dernière composition, la transformation au chauffage s'effectue par saccades (*bursts*).
- d) Quand le point  $M_s$  est situé au-dessous de l'ambiante - comme c'est le cas pour l'alliage contenant 14.5 % Al - la structure obtenue après trempe est du type  $\beta_1$ , maintenue à l'état métastable à  $25^\circ\text{C}$ .
- e) Dans les alliages AMF à base de (Cu+Al), une addition de Nickel exerce une influence notable sur les domaines d'existence des différents types de martensite. En effet on constate que, pour une variation de la teneur en nickel de 0 et 4.3 %, les domaines d'existence de la martensite  $\beta'$  et la martensite  $\beta'_1$  sont déplacés vers les teneurs plus élevées en aluminium. Notons, par ailleurs, que le passage de la structure  $\beta'$  à la structure  $\beta'_1$  s'effectue graduellement en fonction de la composition des alliages.
- f) Le domaine de température dans lequel les alliages AMF subissent un vieillissement s'étale entre  $200$  et  $350^\circ\text{C}$ ; la cinétique de vieillissement dépend à la fois de la température et de la durée du maintien isotherme.
- g) Il existe un domaine de température assez restreint - entre  $380$  et  $440^\circ\text{C}$  - où il se produit une redissolution partielle des précipités cohérents préalablement formés au cours du chauffage antérieur.
- h) La décomposition globale de la phase  $\beta_1$  en phases d'équilibre, au cours d'un chauffage à vitesse lente ( $2^\circ\text{C/mn}$ ) commence à partir d'une température de l'ordre de  $450^\circ\text{C}$ .

## ETUDE DU COMPORTEMENT AU VIEILLISSEMENT

### 1. Introduction

Le comportement au vieillissement des alliages AMF influe directement sur leur durée de vie util lors de leur utilisation. En effet, la décomposition de la martensite au cours du temps, et la précipitation des constituants d'équilibre s'accompagne d'une perte graduelle de l'effet mémoire. Cette perte peut avoir des conséquences fâcheuses, surtout si elle intervient soudainement après une surchauffe accidentelle. Il est donc important de connaître parfaitement le domaine de température où la cinétique de vieillissement devient trop rapide. D'autre part, les alliages AMF étant souvent utilisés en effet mémoire double sens (EMDS), il est utile de connaître leur cinétique de vieillissement dans les conditions d'utilisation, puisque l'alliage est aléatoirement porté dans les domaines de température où se forment successivement les phases  $\beta'_1$  et  $\gamma_1$ . Pour cela, il est nécessaire de réaliser des expériences de cyclage thermique se rapprochant le mieux aux conditions d'emploi.

Le vieillissement d'une structure hors équilibre, provoque une modification graduelle des caractéristiques d'une transformation thermoélastique, responsable de l'effet mémoire de forme. Les phénomènes mis en jeu sont différents, selon que le vieillissement a été effectué en phase martensitique ou en phase mère (voir Chap. I § 3.3.1 et § 3.3.2). Pour cette raison, nous avons effectué deux types de vieillissement; un vieillissement en phase martensitique et un vieillissement en phase mère.

La composition retenue pour cette étude a été celle d'un alliage élaboré par fusion, suivie de coulée puis d'un filage, contenant 13% masse d'aluminium et 4% masse de nickel. L'état initial dépend des traitements thermiques ou thermomécaniques subis par les échantillons:

- Dans le cas où le vieillissement a été effectué en phase martensitique  $\beta'_1$ , les échantillons avaient au préalable subi une trempe depuis la température de 750°C.
- Dans le cas où le vieillissement a été effectué en phase mère  $\beta_1$ , les échantillons ont subi le même traitement que précédemment, lequel a ensuite été suivi d'un revenu à 220°C.

Les traitements de vieillissement ont été suivis, soit par microanalyse calorimétrique (DSC), soit par mesures de microdureté.

## 2. Vieillessement en phase martensitique

### 2.1 Conditions expérimentales

La phase martensitique étant hors équilibre, la formation de précipités constitués de la phase d'équilibre (en fonction du temps) est un phénomène irréversible. La cinétique de cette réaction doit être très lente car elle est contrôlée par les processus de diffusion, qui sont eux-mêmes fonction de la température. Dans le cas présent, la température de vieillissement en phase martensitique a été choisie proche de celle du point  $A_s$ , soit  $125^\circ\text{C}$ . Après un traitement de vieillissement pendant une durée déterminée, l'échantillon est soumis à un cycle de chauffage - refroidissement à une vitesse constante ( $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ ) dans l'appareil de DSC. La température maximale atteinte est de  $200^\circ\text{C}$  de sorte que le séjour de l'échantillon à cette température n'influe pas sur la transformation martensitique au refroidissement.

### 2.2 Evolution des caractéristiques des transformations $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$ et $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$

Le phénomène de vieillissement en phase martensitique des alliages AMF à base de Cu-Al-Ni est très lent; il se traduit par une évolution progressive des caractéristiques des transformations au chauffage et au refroidissement. La forme générale des pics de transformation est très peu modifiée par le vieillissement à  $125^\circ\text{C}$ . En effet, d'après les résultats obtenus (tableau VI.1), nous constatons que les variations d'enthalpie respectivement associées aux transformations  $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$  et  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  restent sensiblement invariantes quelle qu'ait été la durée du vieillissement appliqué. La même remarque peut être faite en ce qui concerne les amplitudes  $I_M$  et  $I_A$  des pics sur les diagrammes DSC enregistrés.

De même, l'étalement en température de la transformation au chauffage ( $\Delta T_c = M_s - M_f$ ) et celui de la transformation au refroidissement ( $\Delta T_r = A_f - A_s$ ), restent sensiblement constants. Après 1000h de traitement à  $125^\circ\text{C}$ , les seules évolutions constatées sont celles des points  $A_s$  et  $A_f$  vers des températures plus élevées (voir figure 4.1). Par contre, les points  $M_s$  et  $M_f$  restent sensiblement invariants quelle que soit la durée de maintien. Ceci a pour effet d'augmenter l'hystérésis défini par la différence entre la température au sommet du pic de la transformation  $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$  et celle de la transformation  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  ( $\Delta T_c = T_A - T_M$ );  $\Delta T$  passe de  $12^\circ\text{C}$  à  $20^\circ\text{C}$  après 1000 h de maintien à  $125^\circ\text{C}$ .

Tableau VI.1 : Caractéristiques des transformations  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  et  $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$  en fonction de la durée de vieillissement à la température de  $125^\circ\text{C}$ .

Durée de maintien (h)	$M_s$ ( $^\circ\text{C}$ )	$M_f$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_M$ ( $^\circ\text{C}$ )	$I_M$ (mW)	$\Delta H^{\Lambda \rightarrow M}$ (J/g)	$A_s$ ( $^\circ\text{C}$ )	$A_f$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_A$ ( $^\circ\text{C}$ )	$I_A$ (mW)	$\Delta H^{M \rightarrow \Lambda}$ (J/g)
0	155.8	137.1	149.7	1.2	-7.3	150.3	179.7	161.4	0.7	+5.2
30	153.7	130	146.3	1	-7.4	152.2	179	167.3	0.7	+5.3
150	154.6	131.7	149.7	1.1	-7.9	163.3	187.8	178.1	0.8	+6.9
1000	154.5	136.6	150.1	1.1	-7.5	163.5	189.6	178.9	0.8	+6.2

Les faibles changements des points de transformation enregistrés après vieillissement en phase martensitique doivent résulter d'une évolution de la structure de la martensite. Etant donné que la température de 125°C n'est pas favorable à la formation de précipités par diffusion, les seules évolutions possibles sont les suivantes:

- remise en ordre aux proches voisins,
- élimination des contraintes de trempé par montée des dislocations,
- ségrégation des lacunes de trempé au voisinage des interfaces.

De tels phénomènes sont donc à l'origine de la stabilisation *très limitée* de la martensite qui se traduit par une élévation des points de transformation au chauffage. En effet, les lacunes en se concentrant au voisinage immédiat des interfaces bloquent momentanément le mouvement de ces derniers lors d'un chauffage ultérieur au dessus de  $A_s$ . En l'occurrence, la transformation de la martensite passe d'une évolution du type II à une évolution du type I (voir Chap. I § 2.2.3), à partir d'une durée de vieillissement de 50h à 125°C.

Les phénomènes de stabilisation de la martensite ont été mis en évidence en particulier dans le cas des alliages AMF à base Cu-Zn-Al et étudiés par différents auteurs en utilisant diverses méthodes [81-84]. Les explications données à ce phénomène sont concordantes.

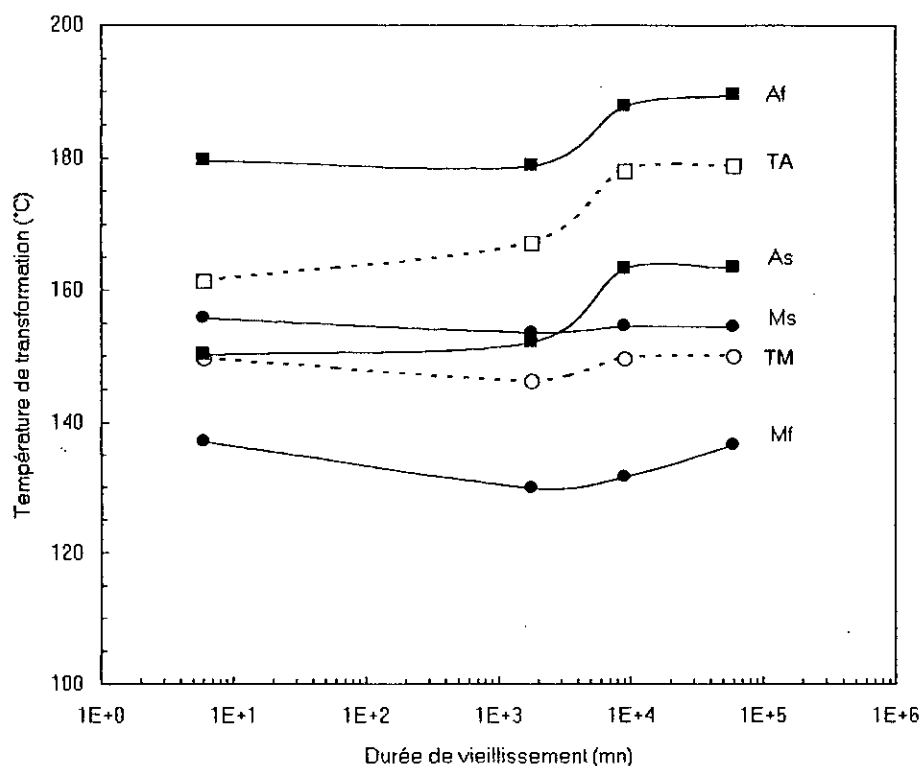


Figure 4.1 : Evolution des point de transformation martensitique directe et inverse en fonction de la durée de vieillissement isotherme à 125 °C.

81. M. MANTEL, *Influence de l'ordre atomique et des défauts ponctuels sur la stabilisation de la martensite dans un alliage à mémoire de forme Cu-Zn-Al*. Thèse de docteur-ingénieur, INSA, Lyon, 1985, 144 p.
82. M. MANTEL, R. RAPIACIOLI, G. GUENIN, *Revue de Métallurgie*, 1984, p. 893-898.
83. J. VAN HUMBEECK, J. JANSSEN, MWAMBA-NGOIE, L. DELAEY, *Scripta Met.*, Vol. 18, 1984, p. 893-898.
84. L. DELAEY, T. SUZUKI, J. VAN HUMBEECK, *Scripta Met.*, Vol. 18, 1984, p. 899-903.

### 3. Vieillissement en phase mère

#### 3.1 Introduction

Nous avons déjà montré (voir Chap. III § 2.2.2) que le domaine de température où se développe le processus de précipitation se situe entre 220 et 350°C (évolution B). Dans cet intervalle de température, nous avons enregistré - au moyen de la DSC - un phénomène exothermique qui se manifeste au cours d'un premier cycle de chauffage après trempe. Les propriétés de la martensite d'un échantillon trempé puis réchauffé au dessus de 350°C, évoluent considérablement. En effet, le bref séjour à cette température conduit à un déplacement des points Ms et Mf vers des températures plus basses au refroidissement, tandis qu'au second cycle de chauffage, les points As et Af se déplacent vers des températures plus élevées. De plus, lors du chauffage, la transformation de la martensite présente des propriétés de thermoélasticité moins bonnes (transformation par saccades).

#### 3.2 Conditions expérimentales

De ce qui précède, il en résulte que les températures de vieillissement en phase mère ont été choisies en tenant compte des résultats des évolutions structurales observées sur un diagramme DSC correspondant à un premier cycle de chauffage au dessus de Af (voir figure 4.2).

Dans le cas d'une cinétique de vieillissement lente, les échantillons sont traités dans un four tubulaire où la température est maintenue fixe (cas de  $\theta_{\max} = 225$  °C). Au terme de chaque durée de traitement, l'échantillon subit un cycle de chauffage - refroidissement dans l'appareil de DSC (figure 4.3 a). La vitesse de chauffage ( $V_c$ ) et de refroidissement ( $V_r$ ) adoptées dans ce cas sont égales à 5 °C/mn.

Dans le cas où la cinétique de vieillissement est plus rapide, l'échantillon est directement cyclé dans l'appareil de DSC avec un maintien isotherme de 10 mn à chaque cycle (figure 4.3 b) avec  $V_c = V_r = 10$  °C/mn (cas de  $\theta_{\max} = 300$  et 350 °C).

Enfin, pour une cinétique encore plus rapide (cas de  $\theta_{\max} = 400$ °C), l'échantillon subit un cyclage sans maintien isotherme (figure 4.3 c). Comme dans le cas précédent, les vitesses de chauffage et de refroidissement sont:  $V_c = V_r = 10$  °C/mn.



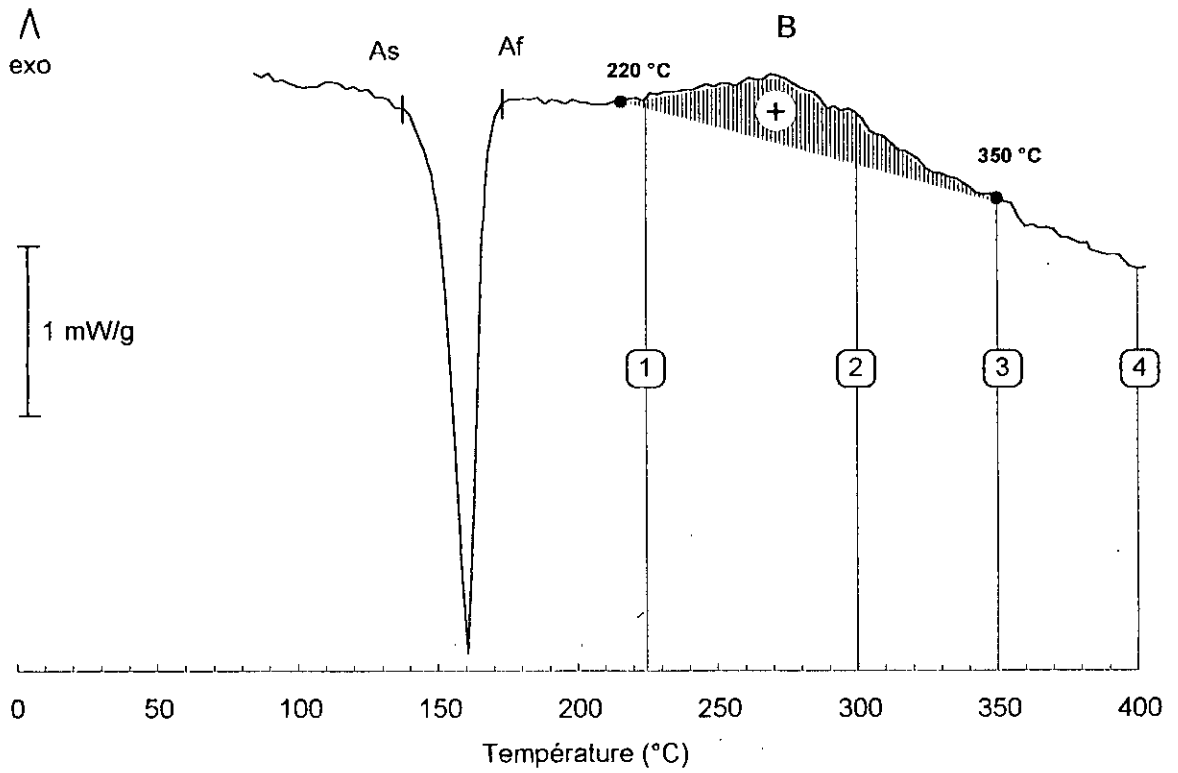


Figure 4.2 : Choix des températures maximales de vieillissement en phase mère :

- (1)  $\theta_{max} = 225\text{ }^{\circ}\text{C}$ , situé au début du phénomène marqué par le pic exothermique (B).
- (2)  $\theta_{max} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , située sensiblement au milieu du même pic.
- (3)  $\theta_{max} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , située pratiquement à la fin du pic B.
- (4)  $\theta_{max} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , située au delà de l'intervalle dans lequel se développe l'évolution B.

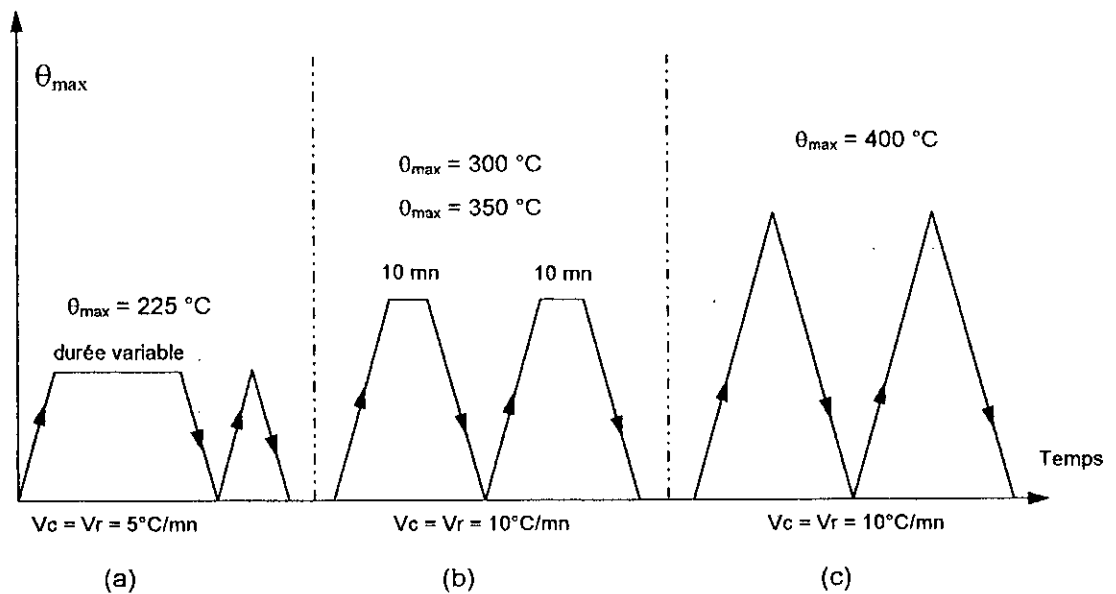


Figure 4.3 : Schéma représentant les différents modes de traitement en fonction de la température  $\theta_{max}$  de vieillissement choisie.

### 3.3 Vieillissement à 225°C

La température de vieillissement de 225°C a été choisie au seuil du pic B qui correspond à l'évolution exothermique étudiée. Un vieillissement à une température comprise entre  $A_f$  et 225°C aurait un comportement similaire mais les cinétiques régissant les phénomènes impliqués auraient été beaucoup trop lentes.

#### 3.3.1 Evolution des caractéristiques de la transformation

Les évolutions respectives des points de transformation ( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$ ), des températures  $T_M$  et  $T_A$  correspondant respectivement à la vitesse maximum de la transformation  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  ou de celle de la transformation  $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$ , et enfin des amplitudes  $I_M$  et  $I_A$  des pics ainsi que les variations d'enthalpie de ces mêmes transformations en fonction de la durée de vieillissement, sont regroupées dans le tableau VI.2

Les diagrammes DSC des transformations  $\beta'_1 \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta'_1$  observées après chaque durée de maintien à 225 °C sont traduites par la figure 4.4.

**Tableau VI.2 :** Tableau récapitulatif des caractéristiques des transformations  $\beta'_1 \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta'_1$  en fonction de la durée de vieillissement à 225°C.

Durée de vieillissement	$M_s$ (°C)	$M_f$ (°C)	$T_M$ (°C)	$I_M$ (mW)	$\Delta H^{\Lambda \rightarrow M}$ (J/g)	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)	$T_A$ (°C)	$I_A$ (mW)	$\Delta H^{M \rightarrow \Lambda}$ (J/g)
2 mn	155.4	134.0	148.8	4.4	+4.9	161.3	175.3	168.4	7.3	-5.8
10 mn	153.8	133.2	147.8	4.5	+4.7	159.8	173.8	166.9	7.8	-6.4
32 mn	153.9	133.9	142.3	4.5	+4.8	159.3	174.1	167.0	7.8	-6.4
72 mn	154.4	134.0	148.8	4.7	+4.9	159.0	174.3	166.5	7.7	-6.3
2 h	154.5	133.8	148.4	4.7	+5.1	158.8	174.6	166.6	7.7	-6.1
12 h	164.9	144.9	159.3	4.9	+5.6	171.8	186.7	179.1	8.4	-6.2
36 h	174.1	154.1	169.4	5.1	+5.9	185.5	197.1	191.1	9.2	-6.1
99 h	184.0	155.9	177.5	3.3	+5.3	199.5	212.3	206.6	6.6	-4.9
170 h	182.9	147.5	172.0	2.6	+5.0	201.5	216.3	211.3	4.9	-5.5
273 h	176.8	138.2	164.5	2.0	+5.2	189.0	216.3	207.0	3.0	-4.4
368 h	174.0	130.4	162.9	1.5	+3.4	194.3	211.8	204.9	3.5	-3.8
550 h	174.8	133.5	162.3	1.3	+3.1	195.7	211.8	202.9	3.1	-3.4

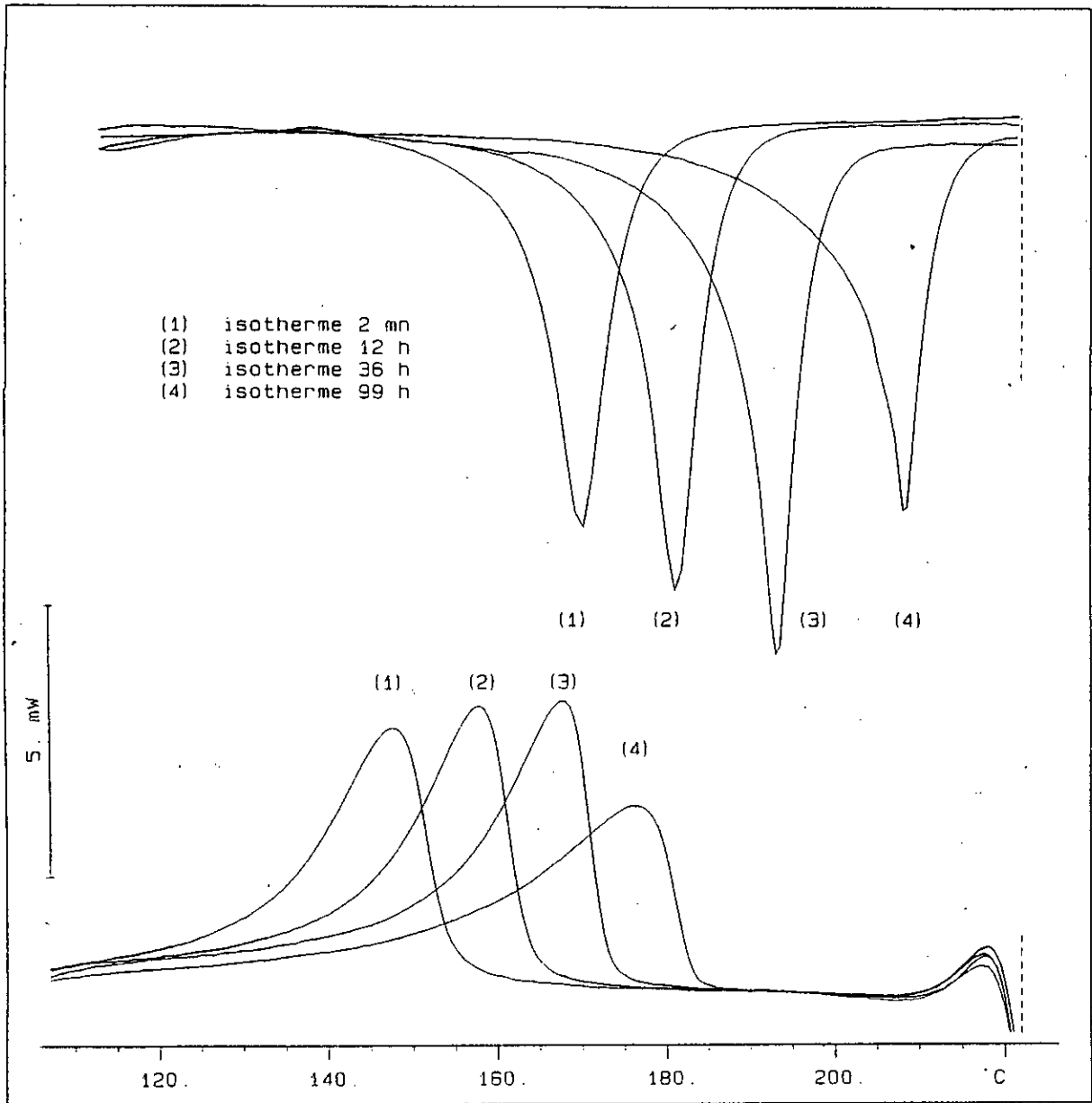


Figure 4.4: Diagrammes DSC de l'alliage ayant subi des traitements de vieillissement à 225°C.

En observant les figures 4.5 et 4.6, on peut distinguer 4 stades successifs de vieillissement:

*Le stade I :* Ce stade concerne les 200 premières minutes du vieillissement. Dans cet intervalle de temps, les températures de transformation n'évoluent pratiquement pas. En effet, toutes les caractéristiques de la transformation (variation d'enthalpie, étalement, hystérésis et amplitude des pics sur les diagrammes DSC correspondants) restent pratiquement inchangées. Les propriétés de mémoire de forme restent donc stables tout au long de ce stade.

*Le stade II :* Ce stade est beaucoup plus long que le premier car il se développe entre 2 et 36h environ. Durant ce stade, nous constatons une évolution sensiblement linéaire dans le système de coordonnées utilisé (semi logarithmique). Toutefois, l'évolution des points  $A_s$  et  $A_f$  est relativement plus rapide créant ainsi une hystérésis ( $T_M - T_A$ ) progressivement croissante entre la transformation au chauffage et au refroidissement; l'hystérésis passe de 18 °C environ à la fin du stade (I) à 20°C environ à la fin du stade (II). Au cours de ce stade, on enregistre aussi une évolution notable de la forme du pic du diagramme DSC relatif à la transformation de la martensite au chauffage (voir figure 4.6). En effet, on constate que l'amplitude du pic de la transformation  $I_A$  augmente régulièrement de 7.7 mW après 2 h de vieillissement, à 9.2 mW après 36 h de maintien à 225 °C. De même, l'amplitude  $I_M$  de la transformation martensitique évolue au cours de ce stade, mais à un degré nettement moindre.

*Le stade III :* Ce stade se caractérise surtout par une diminution régulière de l'amplitude des pics sur les diagrammes DSC (figure 4.6). Parallèlement, les autres caractéristiques de la transformation  $\beta'_1 \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta'_1$  continuent d'évoluer. En particulier, l'étalement des pics et l'hystérésis deviennent plus importants. On observe aussi la valeur la plus élevée du point  $A_f$  (216 °C). Au cours de ce stade, on note également que la forme du pic de transformation présente quelques irrégularités: En effet, la transformation au chauffage ( $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$ ) présente des signes de transformation par saccades sur le flan gauche du pic du diagramme DSC quoique très peu visible (indiqué par une flèche sur la figure 4.4).

*Le stade IV :* Ce stade débute au moment où le phénomène de transformation par saccades disparaît. Mais, à la température de vieillissement de 225°C, le stade IV ne se distingue pas facilement du stade précédent car l'évolution du caractère « transformation par saccades » n'est pas très prononcé. Par contre, on peut le mettre en évidence en observant les courbes traduisant les variations d'amplitude des pics du diagramme DSC. En effet, au cours de ce dernier stade, l'amplitude des pics a tendance à se stabiliser (voir figure 4.6).

Durant ce stade, on enregistre également:

- une tendance à la stabilisation de l'hystérésis,
- une tendance à la stabilisation de l'étalement,
- et une diminution de l'enthalpie des transformations, aussi bien au chauffage qu'au refroidissement. Notons, par ailleurs, qu'en moyenne la variation d'enthalpie de transformation varie peu durant les deux premiers stades de vieillissement (figure 4.7)

Tous ces symptômes concourent à prouver qu'il y a dégradation progressive de la transformation  $\beta'_1 \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta'_1$ . Donc, au cours de ce dernier stade, l'alliage perd l'essentiel de ses propriétés de mémoire de forme.

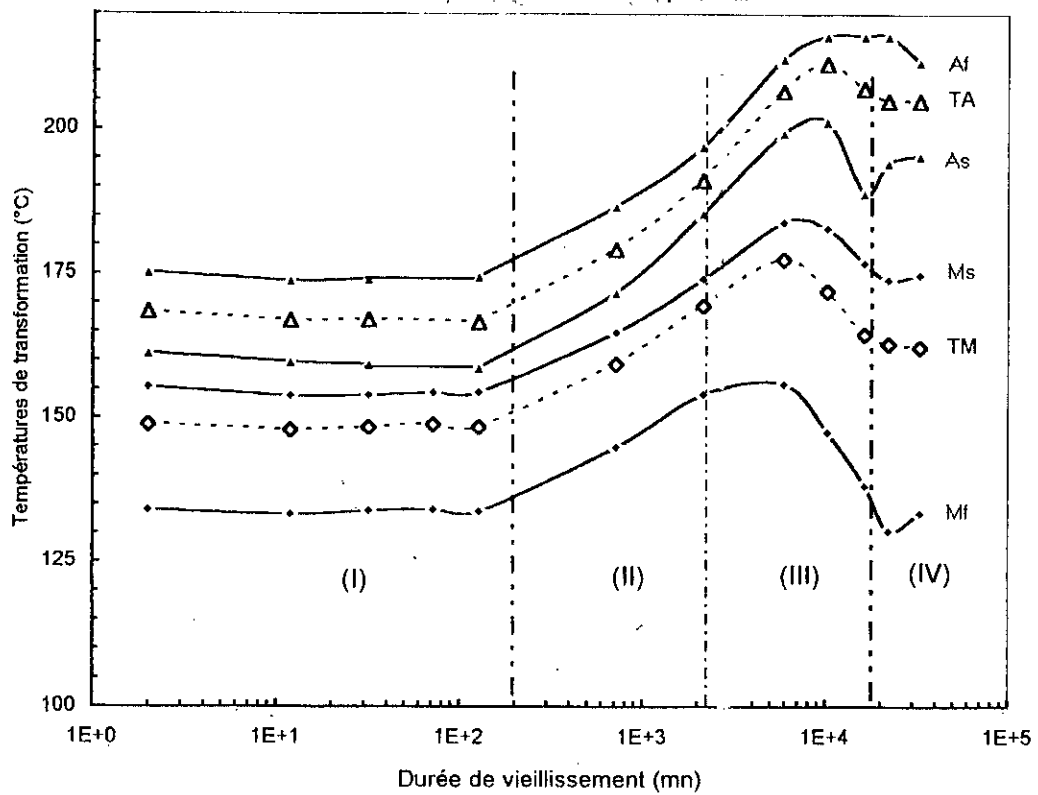


Figure 4.5 : Evolution des points de transformation martensitique  $\beta'_1 \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta'_1$  en fonction de la durée de vieillissement à 225°C.

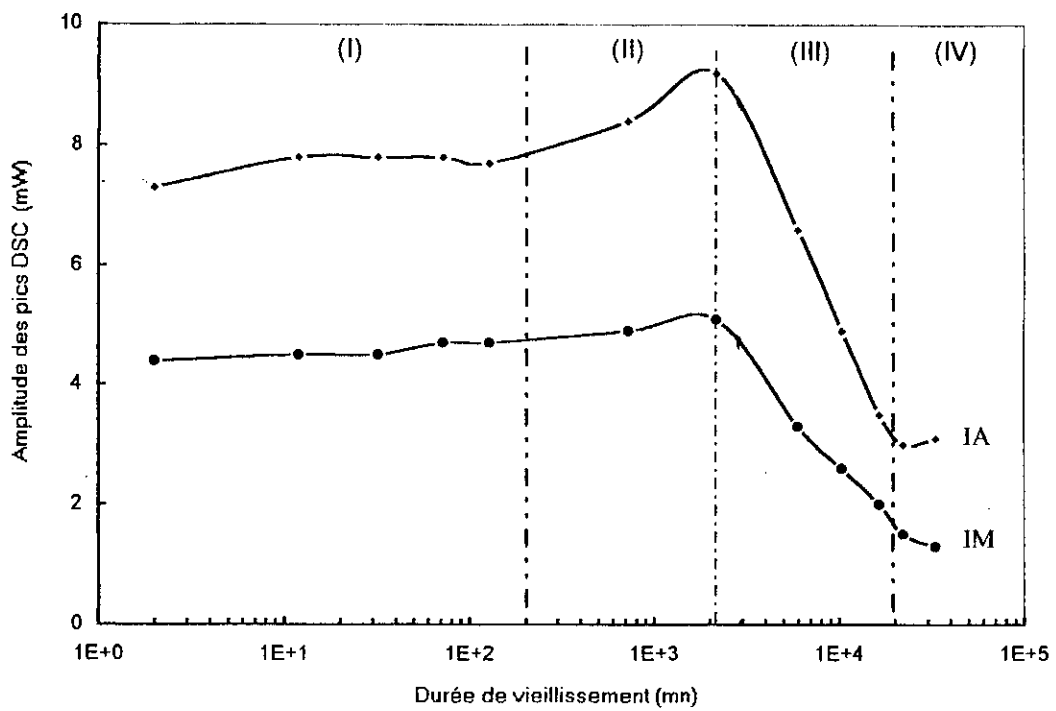


Figure 4.6 : Evolution des amplitudes (IM et IA en valeur absolue) des pics du diagramme DSC respectivement relatifs à la transformation martensitique et à la transformation au chauffage, en fonction de la durée de vieillissement à 225°C.

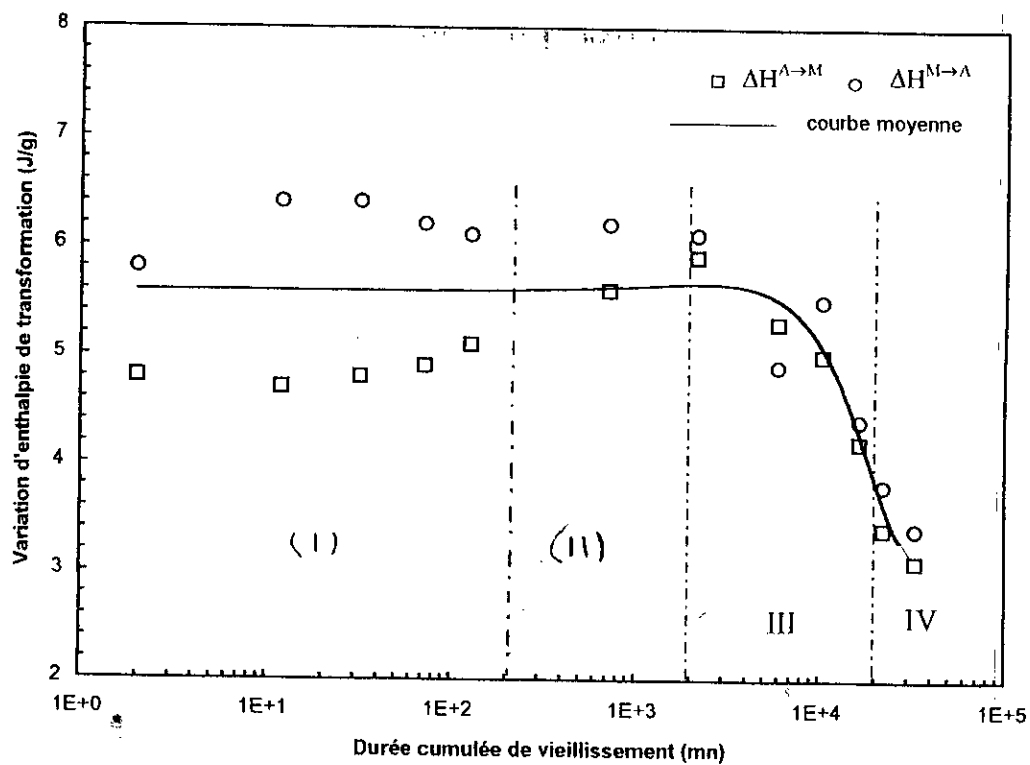


Figure 4.7 : Evolution de la variation d'enthalpie de transformation en fonction de la durée de vieillissement à 225°C.

### 3.3.2 Evolution de la microdureté

La mesure de la microdureté d'échantillons ayant subi des vieillissements de durée croissante permet de tracer la courbe de la figure 4.8; on constate que:

- Cette caractéristique reste sensiblement constante durant les 100 premières minutes de vieillissement ( $H_v \approx 263$ ).
- Après 25 jours de vieillissement à 225 °C, la microdureté a évolué et elle atteint la valeur de 350 Hv.
- Au delà de 70 jours de vieillissement, la microdureté a tendance à se stabiliser à nouveau.

Ainsi, l'évolution de la microdureté permet de suivre la cinétique de vieillissement à la température considérée (courbe sigmoïde). On en conclut donc que la durée du premier stade de vieillissement correspond seulement au temps d'incubation car aucune évolution n'est observée au cours de ce stade (I). Au cours du deuxième et du troisième stade, les phénomènes de précipitation se manifestent et s'accroissent, modifiant graduellement l'ensemble des propriétés des transformations  $\beta'_1 \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta'_1$ . Au terme du troisième stade, la vitesse caractérisant le processus de vieillissement régresse sensiblement, ce qui se traduit par une tendance à la stabilisation.

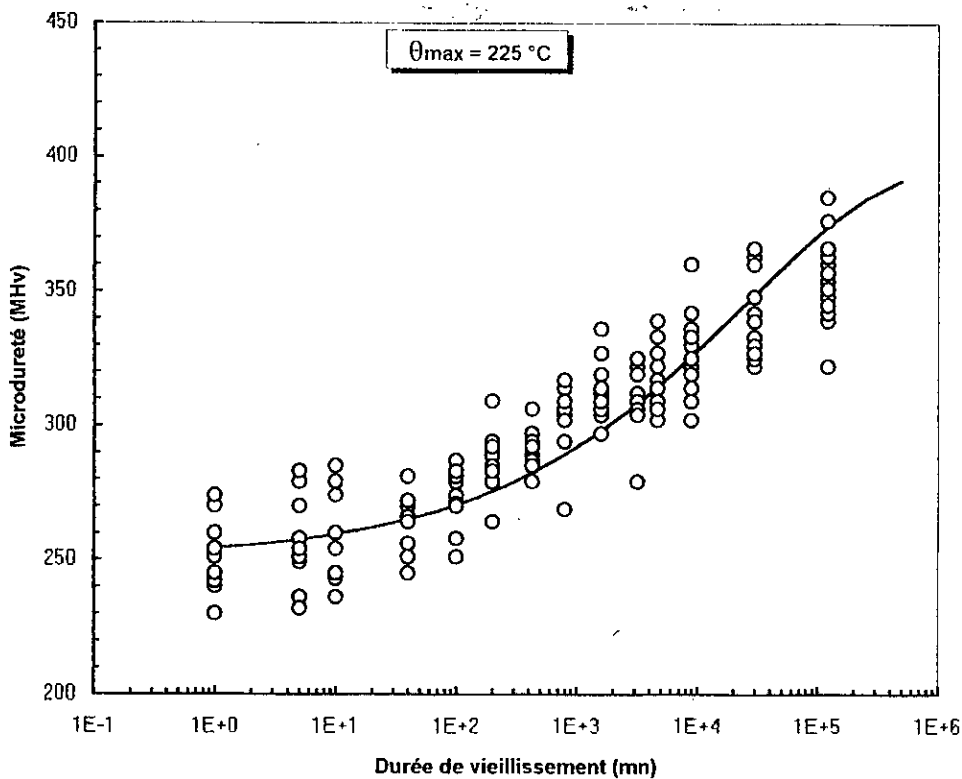


Figure 4.8 : Evolution de la microdureté MHv en fonction de la durée de vieillissement à 225°C.

### 3.3.3 Evolution de la structure métallographique

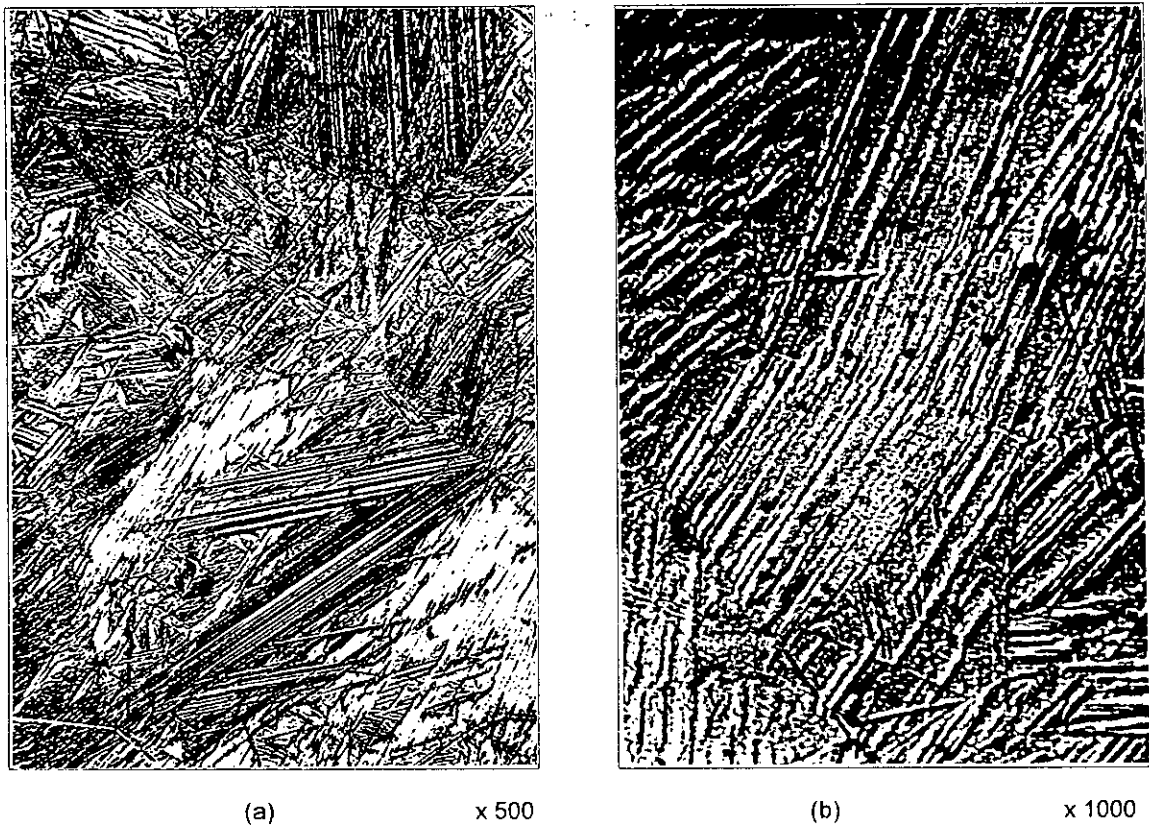
La structure métallographique après un traitement prolongé (25 jours) à cette température de 225 °C est relativement difficile. Après une série de polissages et d'attaques, on arrive à observer des aiguilles de martensite « altérées » après un tel vieillissement (micrographie 4.1 a). Certaines plages semblent être intactes tandis que d'autres sont complètement déchiquetées. A plus fort grossissement (x1000), on soupçonne la présence de minuscules précipités qui envahissent l'ensemble de la matrice (micrographie 4.1 b).

La variation de la taille de ces précipités à été déterminée par diverses auteurs [53, 84] en utilisant des méthodes variées telles que la diffusion des RX aux petits angles ou la microscopie électronique en transmission. La première méthode donne un histogramme de taille des précipités. La deuxième méthode permet d'observer directement la forme des précipités et de déterminer leur structure et leur composition. Une étude dans ce sens a été réaliser par ZOU et al. [84

Toutefois, comme nous l'avons déjà signalé, la dégradation totale de la martensite n'est pas encore atteinte. Donc, la fin du processus de précipitation ne sera atteinte qu'après une durée beaucoup plus importante de traitement à 225 °C. Par contre, les propriétés d'effet mémoire de forme seront détruites dès que les caractéristiques de la transformation martensitique ne permettront plus de réaliser une bonne réversibilité.

53. P. RODRIGUEZ: Etude de la fatigue thermique est thermomécanique d'un alliage à mémoire de forme haute température type CuAlNi, 1989, INSA, LYON.

80. W.H. ZOU, H. Y. PENG, R. WANG, J. GUI and D. Z. HANG: Acta. Metall. Mater. 1995, Vol. 43, No 8, pp. 3009-3016.



Micrographie 4.1 : Structure après un vieillissement de 25 jours à 225°C.

### 3.4 Vieillissement à 300°C

#### 3.4.1 Evolution des caractéristiques de transformation

La température de 300°C se situe dans l'intervalle de température où se manifeste la réaction de précipitation (B); de ce fait, les phénomènes de vieillissement sont plus rapides. Nous avons déjà constaté (Chap. III § 2.2.4) qu'un échantillon préalablement trempé, puis réchauffé jusqu'à une température du domaine d'existence de l'évolution B, conduit immédiatement à un déplacement de l'ensemble des températures caractéristiques de transformation vers des valeurs plus élevées: en effet, le point  $M_s$  d'un échantillon qui n'a pas subi un vieillissement préalable est de 155 °C environ, tandis qu'après un bref séjour (2 mn) à la température de 300 °C, ce point devient égal à 164,2 °C.

Le tableau VI.3 résume l'essentiel des résultats obtenus aux différents stades de vieillissement à la température de 300 °C, tandis que les diagrammes DSC obtenus sont groupés dans la figure 4.9.



**Tableau VI.3:** Récapitulatif des caractéristiques des transformations après diverses durées de vieillissement à 300°C.

Durée de vieillissement (mn)	Ms (°C)	Mf (°C)	T <sub>M</sub> (°C)	IM (mW)	ΔH <sup>A→M</sup> (J/g)	As (°C)	Af (°C)	T <sub>A</sub> (°C)	I <sub>A</sub> (mW)	ΔH <sup>M→A</sup> (J/g)
2	164.2	144.3	159	6.4	6.8	172.8	187.6	180.7	9.8	-6.8
10	176.4	157.1	171.5	6.7	6.9	187.3	201.7	194.8	10.9	-7.5
20	181.6	163	177.3	6.7	6.9	195.2	208.1	201.2	11.2	-7.2
30	184.9	166.3	180.6	6.8	7.3	200	213.2	206.5	11.5	-7.3
40	187.7	168.5	183.1	6.7	7.2	204	217.1	210.4	11.7	-7.2
60	191.4	171.7	186.4	6.6	7.2	210.5	223.6	216.9	11.7	-7.5
90	194.6	174.5	189.7	6.3	7.4	219.3	232.4	225.4	11.3	-7.4
160	200.2	175.8	193	5.1	7.1	231.3	246.7	240.6	9.4	-6.8
220	201.2	164.5	189.4	3.6	6.8	236.5	256.2	249.7	6.5	-6.8
300	201.4	147	181.8	2.3	6	239.7	268.6	261.2	3.6	-6.1
400	197.7	128.4	162.5	1.6	5.4	213.9	264.5	252	2.2	-5.8
660	190.2	119.9	149.2	1.6	6.6	213.7	260.2	245.7	2.2	-5.4

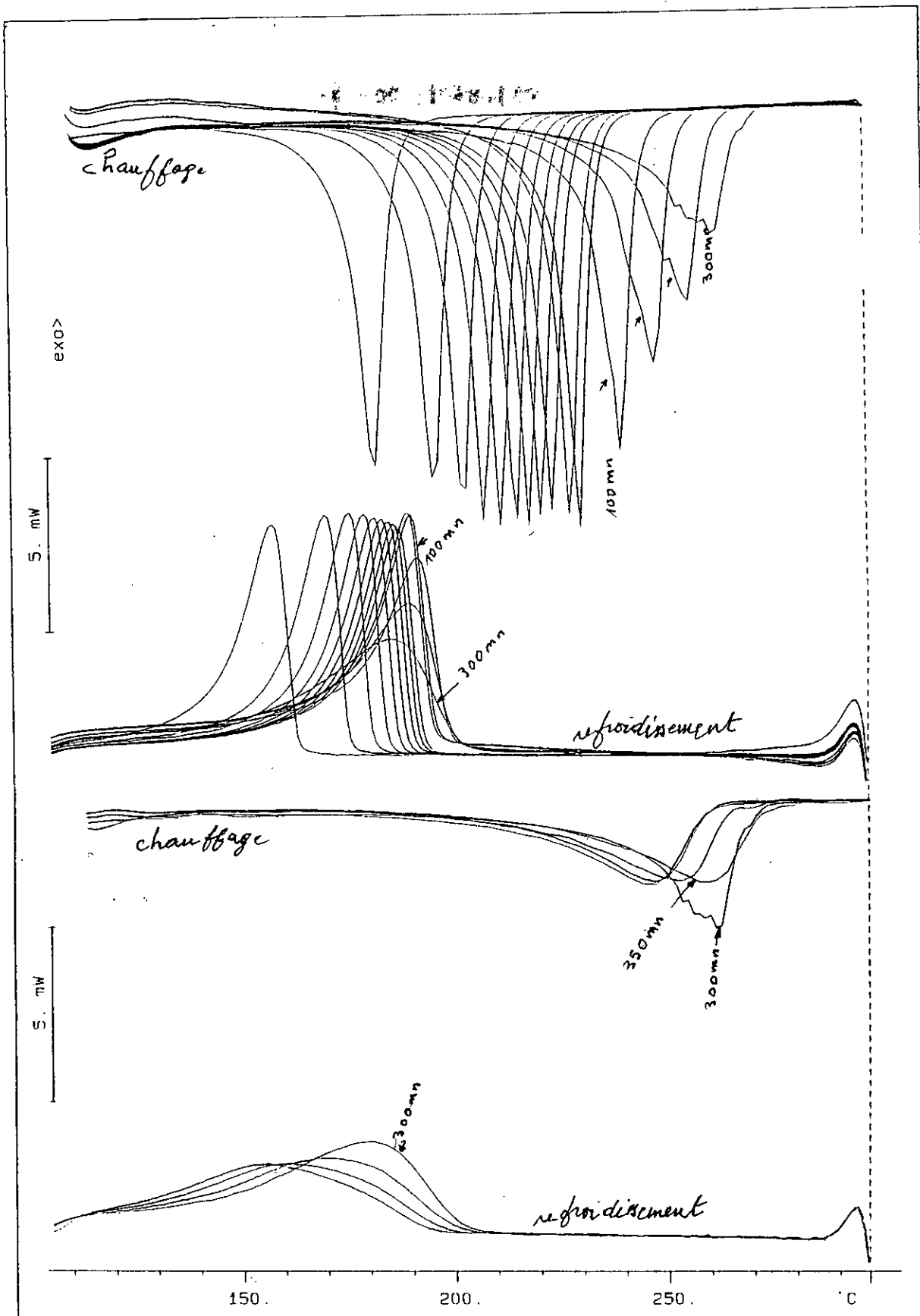


Figure 4.9 : Diagrammes DSC des transformations au chauffage et au refroidissement enregistrées au cours de cyclage effectués à 300°C avec maintien de 10 mn à cette température.

D'après les caractéristiques de la transformation martensitique ( $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ ) et de la transformation inverse ( $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$ ), illustrées par les figures 4.10, 4.11 et 4.12, on constate une certaine similitude du comportement avec ce qui prévalait un vieillissement à 225°C; toutefois, le premier stade n'est pas observé. Les caractéristiques de la transformation évoluent dès le premier chauffage à 300°C. D'autre part les stades de vieillissement observés sont nettement plus courts.

*Le stade II :* Il se développe durant les 100 premières minutes de vieillissement (durée cumulée par traitement isotherme de 10 mn par cycle); il se caractérise par les faits suivants:

- l'amplitude du pic de la transformation ( $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$ ) augmente légèrement (de 10 à 11.5 mW), tandis que l'amplitude du pic relatif à la transformation ( $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ ) reste sensiblement constante (7 mW),
- l'étalement des deux transformations ne varie pas,
- l'hystérésis entre ses deux transformations augmente en fonction de la durée de vieillissement.

*Le stade III :* Après 100 mn de maintien à 300 °C (stade II), le pic relatif à la transformation au chauffage ( $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$ ) présente un décrochement annonçant un phénomène de transformation par saccades « burst » (indiqué par une flèche sur la figure 4.9 a). En poursuivant le traitement, le phénomène s'accroît pendant les 200 mn qui suivent. Au début, les anomalies apparaissent sur le flan gauche du pic; puis, vers la fin de cette étape, elles affectent l'ensemble du pic (voir pic au chauffage après 300 mn de maintien). En dernier lieu, le phénomène disparaît progressivement par la base droite du pic, rendant la détermination du point Af difficile (figure 4.9 b).

Le phénomène de transformation par saccades n'est pas observé sur le pic DSC de transformation martensitique ( $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ ). Par contre, l'étalement de cette transformation est plus important. L'origine de cet étalement résulte surtout du déplacement du point Mf vers des températures d'autant plus basses que le point Ms a évolué vers des températures plus élevées. Le phénomène de transformation par saccades au chauffage se traduit également par une diminution importante de l'amplitude des pics de transformation.

*Le stade IV :* Ce stade de vieillissement commence lorsque le phénomène de transformation par saccades disparaît complètement. A ce stade, les points de transformation ont tendance à se stabiliser. De même, l'amplitude des pics DSC ont tendance à se stabiliser au cours de ce stade; les pics sont très étalés et fortement aplatis. Durant ce stade ultime de vieillissement, on note une hystérésis très importante entre les transformations au chauffage et au refroidissement (100 °C environ).

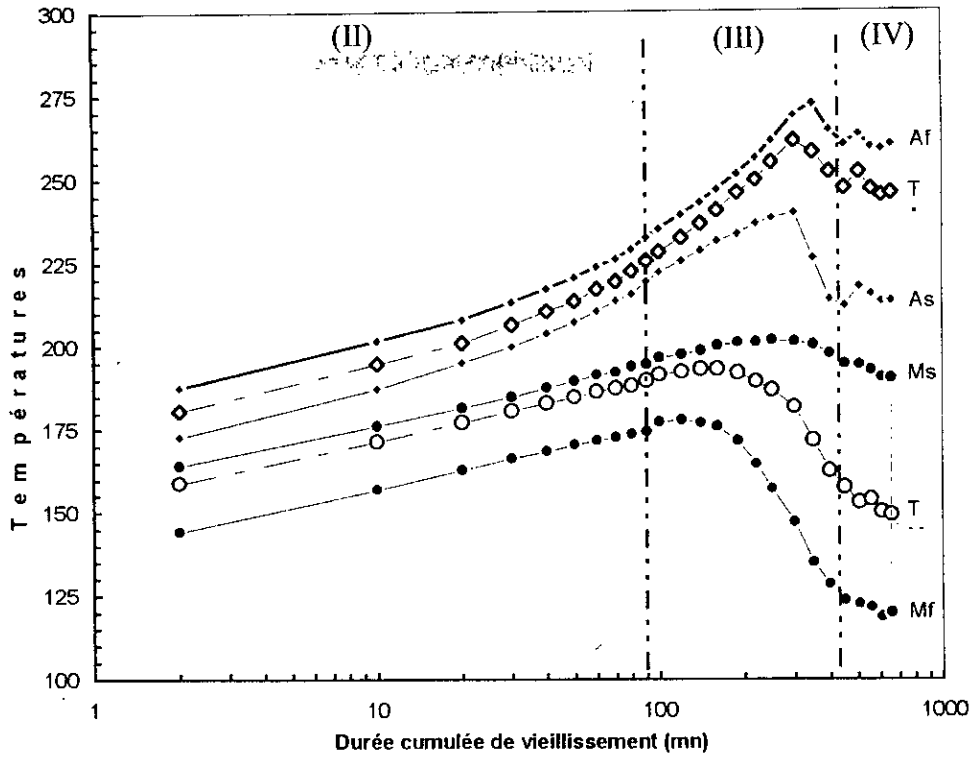


Figure 4.10 : Evolution des températures de transformation en fonction de la durée de vieillissement à 300 °C.

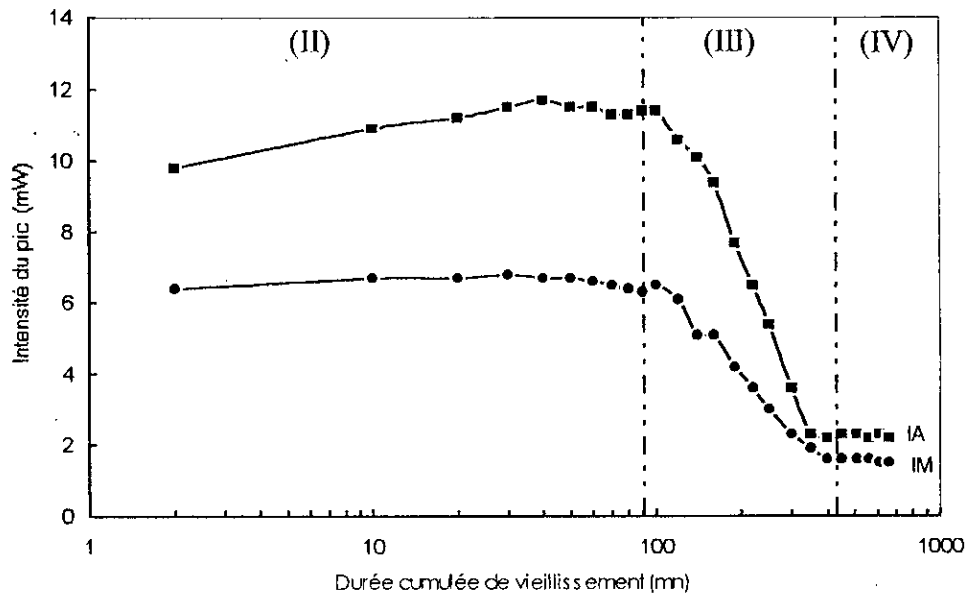


Figure 4.11 : Evolution des amplitudes (IM et IA en valeur absolue) des pics du diagramme DSC respectivement relatifs à la transformation martensitique et la transformation au chauffage, en fonction de la durée de vieillissement à 300°C.

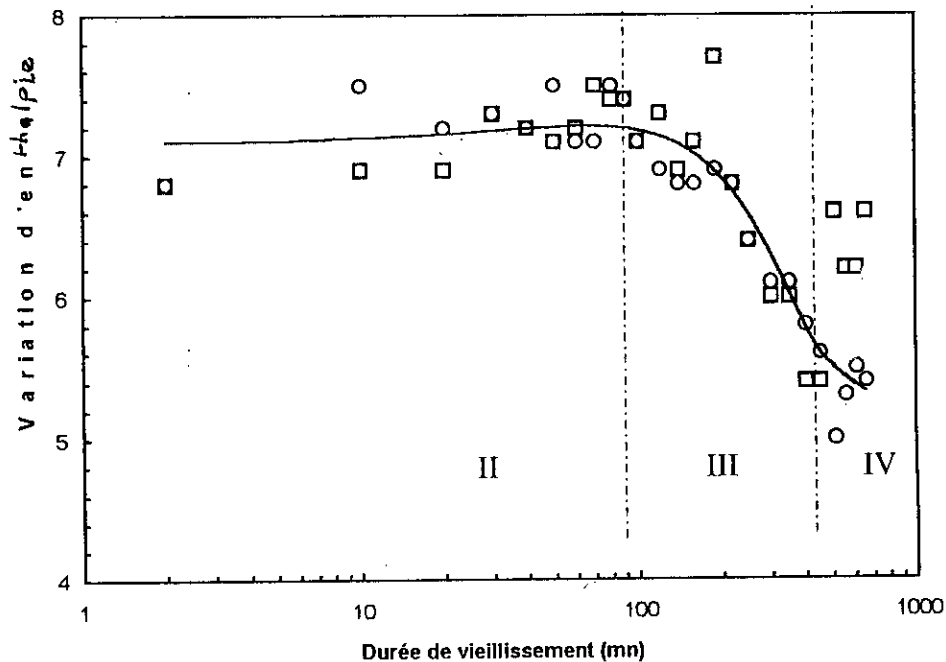


Figure 4.12 : Evolution de la variation d'enthalpie (en valeur absolue) de transformation en fonction de la durée de vieillissement à 300°C.

□  $\Delta H_{A \rightarrow M}$  ○  $\Delta H_{M \rightarrow A}$

— courbe moyenne

Remarquons que les courbes d'évolution de l'amplitude du pic associé à la transformation martensitique ( $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ ), ainsi que celui de la transformation inverse ( $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$ ) sont assez significatives; elles permettent de bien distinguer entre les différents stades de vieillissement à cette température, en ce sens que:

- les évolutions durant le deuxième stade et particulièrement celle de  $I_M$  sont faibles,
- on observe une diminution importante de ces amplitudes (en échelle semi-logarithmique) durant le troisième stade,
- au cours du dernier stade de vieillissement, une tendance à la stabilisation se manifeste.

Par contre, les variations d'enthalpie n'évoluent guère pendant le stade II (figure 4.12). De plus, les mesures effectuées au cours des deux derniers stades sont moins précises, en raison de la forme complexe du pic du diagramme DSC. Toutefois, la diminution de la variation d'enthalpie de transformation au cours du dernier stade montre bien qu'une partie de la phase ( $\beta_1$ ) s'est déjà décomposée. Notons, par ailleurs, qu'au terme de 660 mn de maintien à 300 °C (66 cycles de traitement), les transformations  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1 \rightarrow \beta_1$  se manifestent toujours. On se pose alors la question, quelle est la durée effective de ce stade ultime de vieillissement. La diminution très lente des variations d'enthalpie de transformation, laisse croire que cette durée est relativement longue. Cependant, pour les applications, le dispositif qui aurait subi un tel traitement, perdrait l'essentiel de ses propriétés de mémoire.

### 3.4.2 Evolution de la microdureté

Des mesures de microdureté effectués sur un échantillon aux différents stades du vieillissement; elles montrent (figure 4.13) que la cinétique de vieillissement (en l'occurrence la précipitation), est beaucoup plus importante que celle observée au cours du vieillissement à 225 °C. Ici aussi la microdureté évolue surtout pendant le dernier stade du vieillissement. Toutefois, en comparant les figures 4.8 et 4.13, nous constatons qu'un vieillissement de 30 mn à 300 °C, donne le même résultat (300 Vickers) qu'un vieillissement de durée bien plus importante (1000 mn) lorsque la température est fixée à 225 °C. D'autre part, l'évolution de la microdureté est loin d'être achevée même après 20 000 mn de vieillissement (soit 330 h environ), et donc la précipitation des phases d'équilibre  $\gamma_2 + \alpha$  n'est pas terminée. Ceci montre que la durée effective du dernier stade de vieillissement n'est pas achevée.

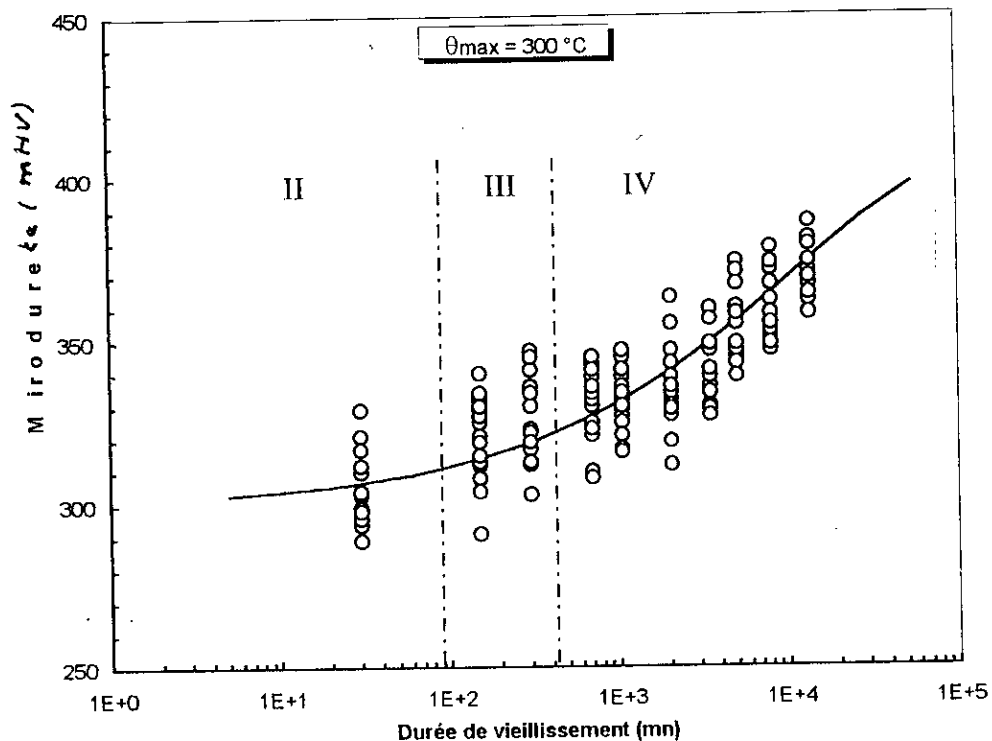
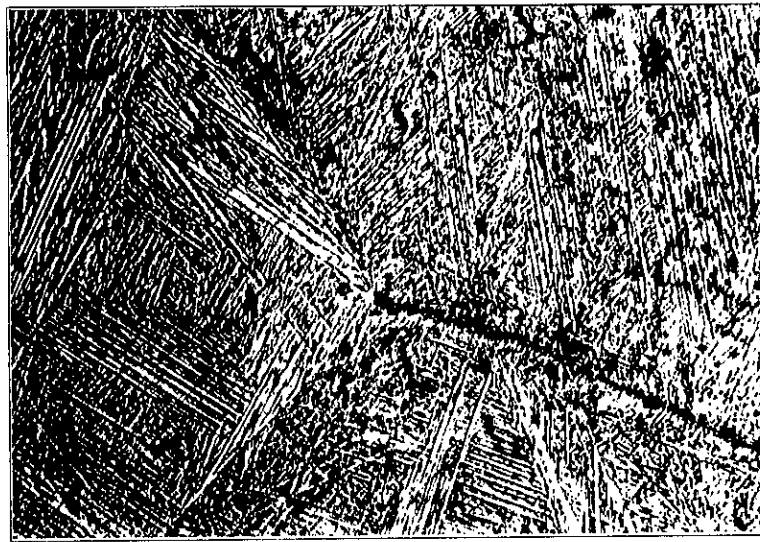


Figure 4.13 : Evolution de la microdureté MHv en fonction de la durée de vieillissement à 300°C.

### 3.4.3 Evolution de la structure

L'observation de la microstructure après vieillissement à la température de 300°C permet de constater que l'altération des aiguilles de martensite est plus prononcée. De même, les précipités de phase  $\gamma_2$  se sont formés, non seulement à coeur, mais aussi dans les joints de grains (voir micrographies 4.2 a et b). La présence de vestiges de martensite, même après un maintien de 1150 h à 300°C, montre que l'évolution n'est pas achevée. Cette martensite n'évolue que très lentement vers la structure d'équilibre ( $\alpha + \gamma_2$ ).



(a)

x 500



(b)

x 1000

Micrographie 4.2: Structure de l'état vieilli pendant 1150 h à 300°C.

### 3.5 Vieillissement à 350 °C

#### 3.5.1 Evolution des caractéristiques de la transformation

Nous avons groupé sur la figure 4.14 divers diagrammes DSC enregistrés dans les conditions précisées par la figure 4.3 (b). Les caractéristiques des transformations développées au cours de ces traitements sont indiquées dans le tableau VI.4.

**Tableau VI.4 :** Caractéristiques de la transformation obtenues après des maintiens successifs de 10 mn à 350°C.

Durée cumulée (mn)	Ms (°C)	Mf (°C)	T <sub>M</sub> (°C)	I <sub>M</sub> (mW)	ΔH <sup>A→M</sup> (J/g)	As (°C)	Af (°C)	T <sub>A</sub> (°C)	I <sub>A</sub> (mW)	ΔH <sup>M→A</sup> (J/g)
2	187.7	169	188.4	6.7	+7.6	200.5	217.4	200.9	11.7	-8
10	199.1	179.7	194.8	6.8	+7.7	225.8	248.6	234.9	9.5	-8.1
20	203	181.8	197.2	5.8	+7.8	243.6	264.7	257.7	7.1	-7.5
30	206.2	178.1	198.1	4.5	+7.7	257.8	298	288.5	4.3	-6.8
40	207.4	168	195.9	3.2	+7.4	279.3	322.6	298.1	1.8	-5.1
50	199.8	158.7	182.9	2.5	+6.4	226.5	295.5	276.3	1.3	-5.2
60	191.8	153.6	178.9	2.5	+6.1	222.9	290.2	273.3	1.5	-5.6
70	187.4	150.5	174.9	2.6	+6	216.4	292.2	270.3	1.4	-5.5
80	184.4	147.9	172.9	2.6	+5.9	208.3	295.3	273.3	1.2	-5.3
90	182.3	145.1	169.9	2.5	+5.7	205.4	299.5	271.8	1	-4.9
100	181	141.8	168.9	2.4	+5.6	199.7	303.5	282.3	0.9	-4.7
110	180.4	137.2	166.9	2.3	+5.6	190	307.7	280.9	0.8	-4.4
120	180.5	181.8	164.9	2.1	+6					



En se basant sur les diagrammes DSC et les courbes d'évolution des caractéristiques de la transformation martensitique ( $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ ) et celles de la transformation inverse ( $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$ ) en fonction de la durée cumulée de maintien à 350 °C (figures 4.15, 4.16 et 4.17), on observe toujours les mêmes stades que précédemment (à l'exception toutefois, du stade I). Par ailleurs, étant donné la cinétique rapide de vieillissement à cette température, ces étapes sont relativement courtes.

*Le stade II:* Par comparaison avec le comportement au vieillissement à des températures inférieures (en l'occurrence  $\theta_{\max} = 225$  et 300 °C), le stade II est relativement plus court. En effet, on observe un début de transformation par saccades dès le 3ème cycle de chauffage (voir figure 4.14). D'autre part, on enregistre une diminution de l'amplitude des pics des diagrammes DSC relatifs aux transformations au chauffage et au refroidissement dès le second cycle de traitement. Ce fait suggère que la durée de ce stade pourrait être inférieure ou égale à 10 mn.

*Le stade III:* Ce stade commence dès que le phénomène de transformation par saccades se manifeste. De même, on remarque que ce phénomène est semblable à celui observé lors du vieillissement à 300 °C. En effet, les saccades commencent par affecter le début de la transformation au chauffage (pied gauche du pic), puis le phénomène se généralise à l'ensemble du pic (indiqué par une flèche sur la figure 4.14). Le retour à la transformation sans saccades commence aussi par le pied gauche du pic, de sorte que vers la fin de l'étape, seule la fin de la transformation est affectée (pied droit du pic). Le retour à la transformation sans saccades est observé au 6ème cycle de traitement (soit après une durée cumulée de 50 mn environ).

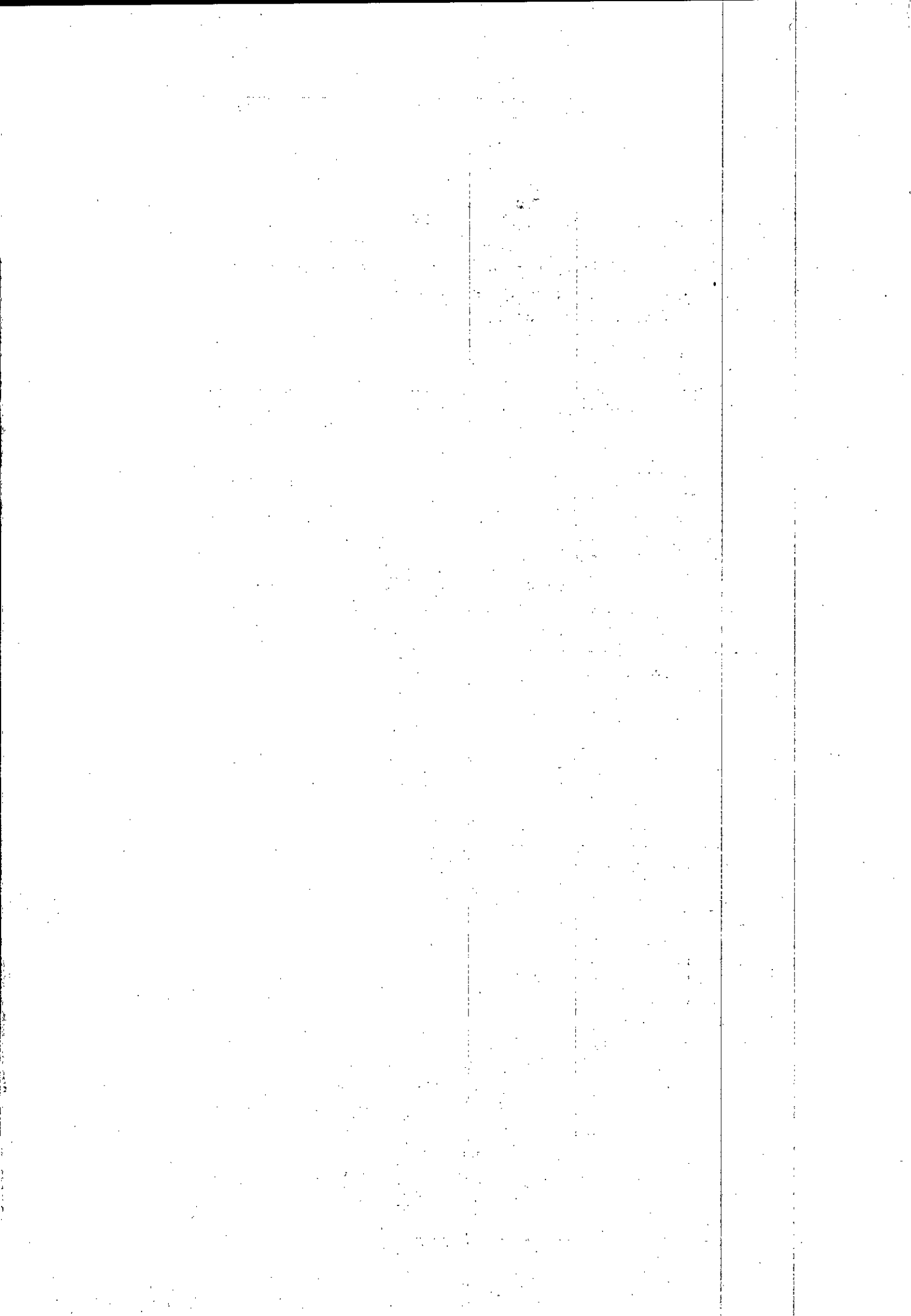
Le stade III se caractérise également par:

- une diminution plus ou moins rapide des valeurs des amplitudes des pics associés aux transformations ( $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ ) et ( $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$ ),
- une diminution progressive des variations d'enthalpie des mêmes transformations,
- une augmentation suivie d'une diminution des températures caractéristiques des mêmes transformations; la valeur la plus élevée du point  $A_s$  est observée durant ce stade ( $A_s = 325^\circ\text{C}$ ).

*Le stade IV:* Au cours du dernier stade de vieillissement, les transformations ( $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ ) et ( $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$ ) se caractérisent par :

- une augmentation de l'étalement de la transformation au chauffage particulièrement,
- un accroissement de l'hystérésis (résultant du déplacement du point  $A_f$  vers les hautes températures et celui du points  $M_f$  vers les basses températures),
- une diminution lente, mais progressive des amplitudes des pics associés aux transformations (figure 4.16),
- et une baisse sensible des variations d'enthalpies des mêmes transformations (figure 4.17).

Notons ici qu'au terme de ce stade de vieillissement, on ne doit pratiquement plus observer la transformation  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1 \rightarrow \beta_1$ : de ce fait, il est normal de constater une diminution des variations d'enthalpies associées à ces transformations (figure 4.17). Par ailleurs, cette diminution est plus rapide que celle observée lors des traitements à des températures inférieures.



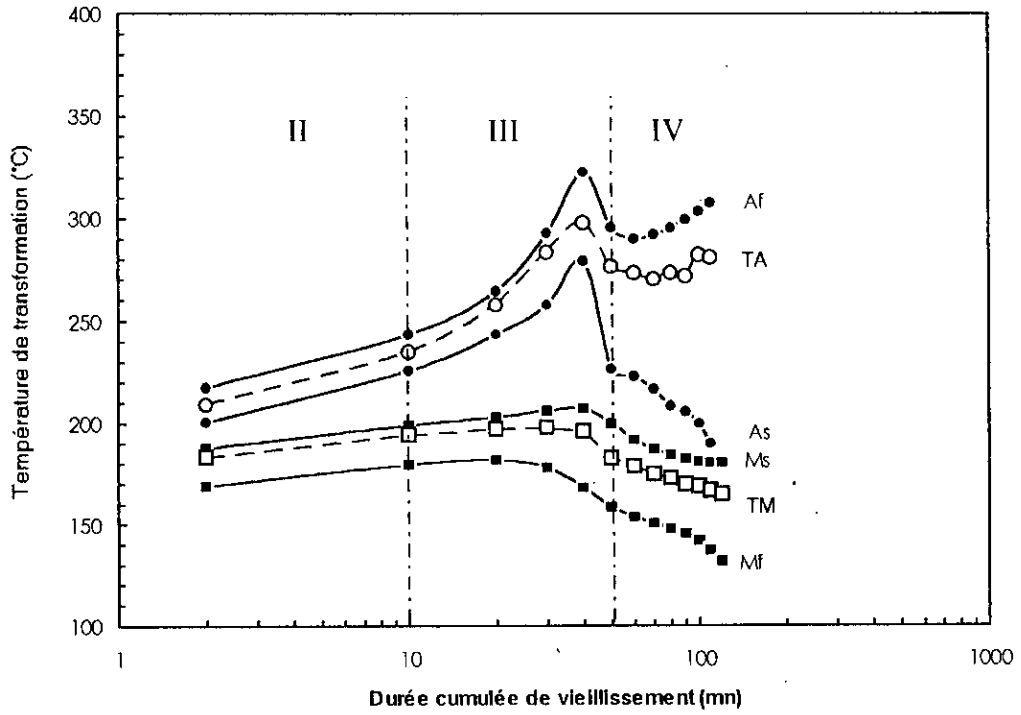


Figure 4.15 : Evolution des températures de transformation en fonction de la durée cumulée de maintien à 350 °C.

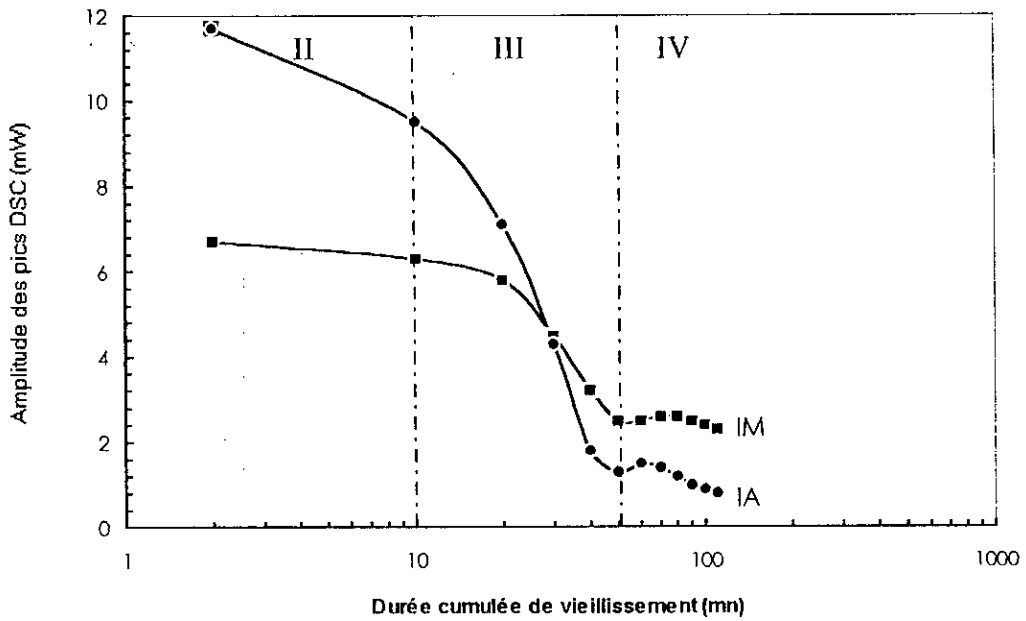


Figure 4.16 : Evolution de l'amplitude (en valeur absolue) des pics du diagramme DSC respectivement relatifs à la transformation martensitique IM, et à la transformation au chauffage IA, en fonction de la durée cumulée de vieillissement à 350°C.

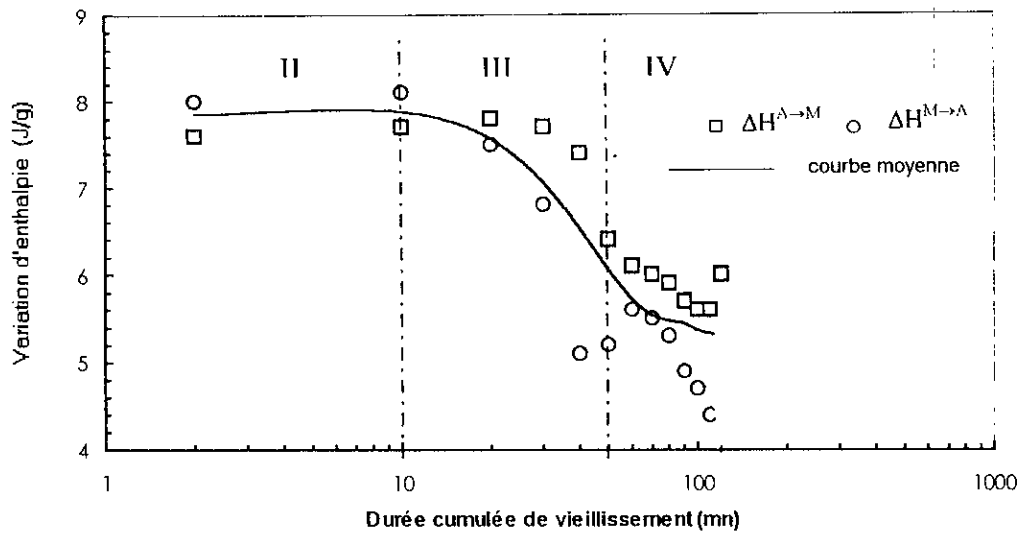


Figure 4.17 : Evolution des variations d'enthalpie (en valeur absolue) de transformation en fonction de la durée cumulée de vieillissement à 350°C.

### 3.5.2 Evolution de la microdureté

L'évolution de la microdureté est assez significative et traduit bien la cinétique de vieillissement à cette température (figure 4.18). Il est par ailleurs important de noter que la microdureté n'évolue presque pas durant les trois premiers stades définis antérieurement. D'autre part, la valeur moyenne de la microdureté (310 MHv) mesurée à la fin du troisième stade, est sensiblement identique à celle mesurée à la fin du même stade lors des traitements de vieillissement à des températures inférieures.

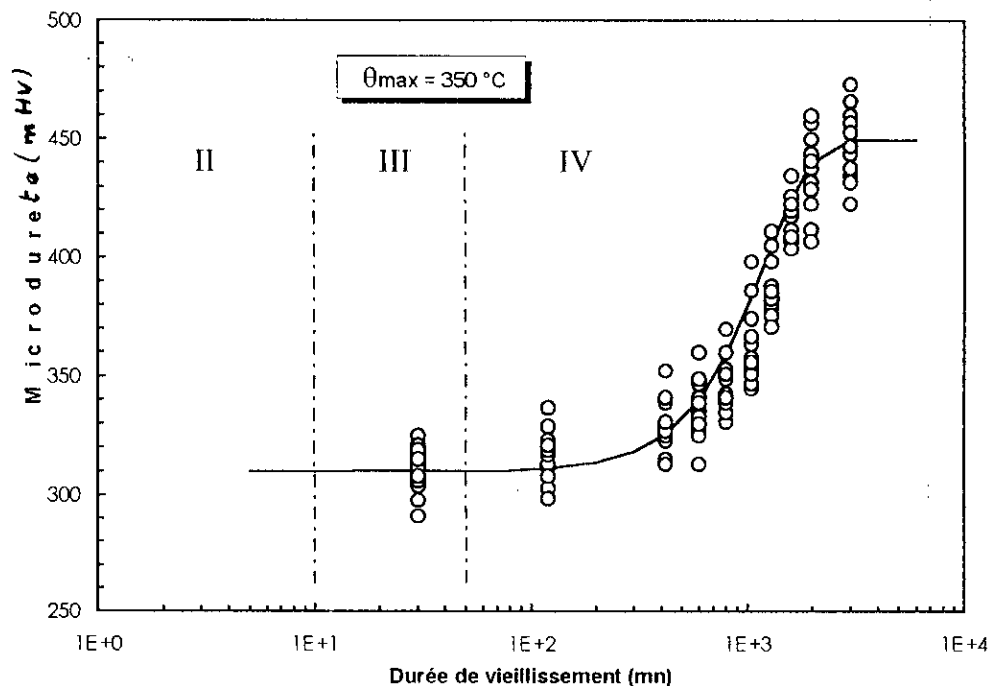
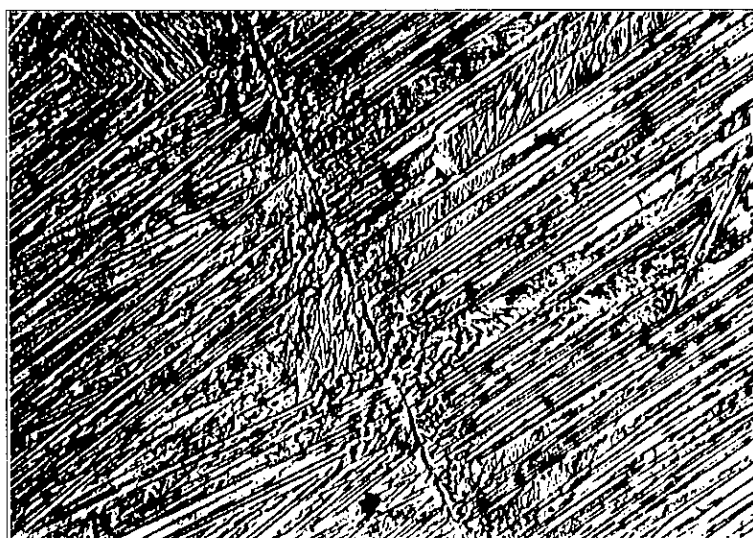


Figure 4.18 : Evolution de la microdureté en fonction de la durée cumulée de vieillissement à 350°C.

### 3.5.3 Structure après vieillissement

Même après 50 h de traitement à 350°C, on observe encore des aiguilles de martensite formées au refroidissement (voir micrographie 4.3). Par contre, la précipitation des phases d'équilibre est plus prononcée. En effet, les précipités de phase  $\gamma_2$  se sont formés depuis l'extrémité des ex-joints  $\beta$  vers le coeur, entre les aiguilles de martensite. La taille de ces précipités est plus importante qu'après traitements à des températures de vieillissement plus basses.



x 1000

Micrographie 4.3: Micostructure de l'état vieilli pendant 50h à 350°C

## 3.6 Cyclage à 400 °C

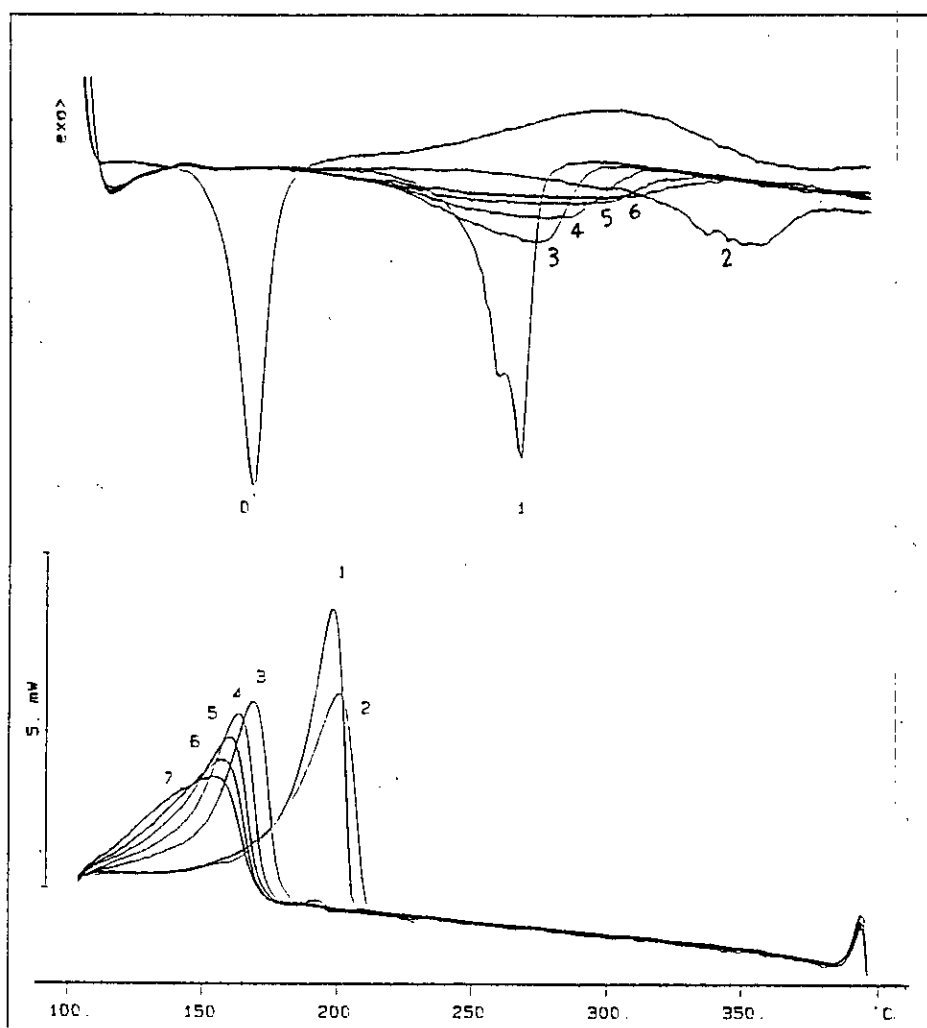
En raison de la cinétique rapide de précipitation à cette température, les traitements ont été effectués par cyclage direct entre 100 et 400°C avec  $V_c = V_r = 10$  °C/mn, sans maintien isotherme. Toutefois, bien que l'appareil de DSC soit programmé avec une durée nulle de maintien à 400°C, le refroidissement ne débute qu'après 1 mn. De fait, ce temps est nécessaire pour équilibrer les flux thermiques autour des creusets échantillon et étalon. En réalité, il ne s'agit pas d'un vieillissement à proprement parler puisque les phénomènes de précipitation sont amorcés bien avant que la température de 400°C ne soit atteinte. En conséquence, la précipitation s'effectue principalement durant le chauffage et durant le refroidissement.

### 3.6.1 Evolution des caractéristiques de la transformation

Les diagrammes DSC enregistrés au cours des traitements de cyclage sont présentés dans la figure 4.19. Les caractéristiques des transformations pour chaque cycle de traitement sont regroupés dans le tableau IV.5. Les données de ce tableau sont traduites en courbes d'évolution dans les figures 4.20, 4.21 et 4.22.

**Tableau VI.5 :** Tableau récapitulatif des résultats du cyclage en température (100 - 400 °C) dans l'appareil de DSC.

Durée de vieillissement	Ms (°C)	Mf (°C)	T <sub>M</sub> (°C)	I <sub>M</sub> (mW)	ΔH <sup>A→M</sup> (J/g)	As (°C)	Af (°C)	T <sub>A</sub> (°C)	I <sub>A</sub> (mW)	ΔH <sup>M→A</sup> (J/g)
0						154.5	170	166.8	4.7	-6.6
1	205.9	180.1	199.7	4.4	+8.5	244.8	275.2	267	4.4	-6.1
2	210.9	175.4	200.8	3.2	+8.2	317.8	373.8	348.7	0.7	-5.5
3	180.4	149.4	470.2	2.9	+6.7	206	291.1	272.7	1.1	-5.7
4	175.1	140.6	164.9	2.7	+6.3	200.2	308.2	279.4	0.7	-5.1
5	173.1	130.3	160.9	2.4	+6	190	320.4	270.1	0.5	-4.1
6	172.1	113.9	158.2	2.1	+5.9	182.8	332.7	283.4	0.3	-3.4
7	171.5	107.2	155.5	1.8	+5.5					



**Figure 4.19 :** Diagrammes DSC enregistrés au cours des cycles effectués jusqu'à 400°C.

Le premier chauffage à 400°C est suffisant pour provoquer une évolution importante des caractéristiques de la transformation martensitique et celles de la transformation inverse. En effet, les points de transformation  $M_s$  et  $M_f$  mesurés lors du refroidissement qui suit le premier chauffage (cycle 0), sont relativement élevés (respectivement 206 et 180 °C). On en conclut qu'au refroidissement du premier cycle (marqué par 1 sur les courbes de refroidissement), l'échantillon traité se trouve déjà dans le stade III et que les deux premiers stades d'évolution se sont développés durant le premier chauffage à 400°C, voire même durant une partie du refroidissement, tant que la température est encore supérieure à  $M_s$ . L'apparition du phénomène de transformation par saccades, au chauffage durant le cycle suivant (marqué par 1 sur les courbes de chauffage), confirme cette hypothèse.

Etant donné que la température de 400 °C est relativement élevée (nettement supérieure à celles du domaine de l'évolution **B**), la durée du stade III est relativement courte. En effet, on remarque que le retour à la transformation sans saccades se manifeste dès le cycle 3 (figure 4.19). Au fait, ce stade se caractérise par des symptômes similaires à ceux observés lors des traitements à des températures inférieures:

- augmentation des températures de transformation (au cycle 2 de chauffage, on note une importante évolution des points  $A_s$  et  $A_f$ ), suivie d'une diminution de l'ensemble des points de transformation (figure 4.20),
- diminution des amplitudes des pics DSC (figure 4.21),
- et diminution des variations d'enthalpie associée aux transformations au chauffage et au refroidissement (figure 4.22).

On note également que le stade IV se caractérise par:

- une augmentation de l'étalement (particulièrement, la transformation au chauffage),
- une diminution lente des amplitudes des pics DSC associés aux transformations au chauffage et au refroidissement,
- et une diminution, lente également, des variations d'enthalpie des mêmes transformations.

Contrairement à ce qui a été observé lors des traitements à des températures inférieures, on remarque que la cinétique de vieillissement (en l'occurrence la précipitation des phases d'équilibre  $\alpha$  et  $\gamma_2$ ) lors de cyclages à la température  $\theta_{max} = 400$  °C est plus rapide. Toutefois, on note toujours une transformation martensitique au refroidissement, même après 7 cycles de traitement.

Il est évident que l'apparition des constituants d'équilibre, en proportion croissante, réduit la quantité de phase mère qui doit se transformer au refroidissement. Ainsi, la valeur de l'enthalpie mesurée décroît car les mesures sont rapportées à la masse totale de l'échantillon qui, elle, demeure invariante. Au terme du 7ème cycle de traitement, on mesure une valeur de  $\Delta H$  moyenne voisine de 5 J/g (figure 4.22). On conclut alors que pour atteindre la limite du dernier stade de vieillissement, il faut appliquer à l'échantillon un nombre élevé de cycles de traitement.

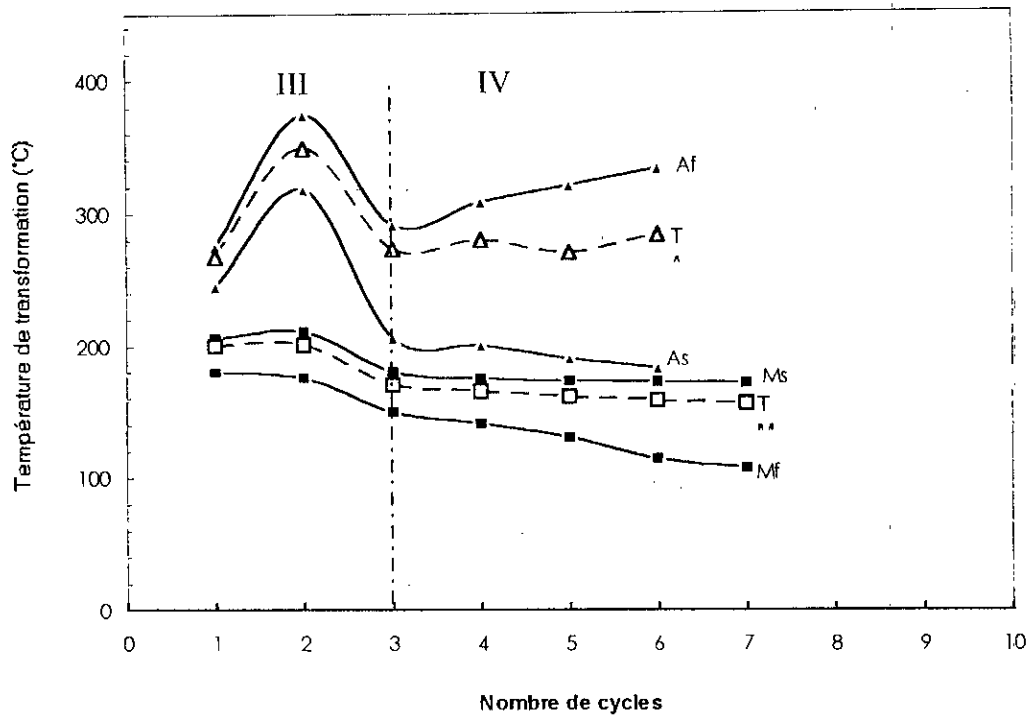


Figure 4.20: Evolution des températures de transformation en fonction du nombre de cycle effectués entre 100 et 400 °C.

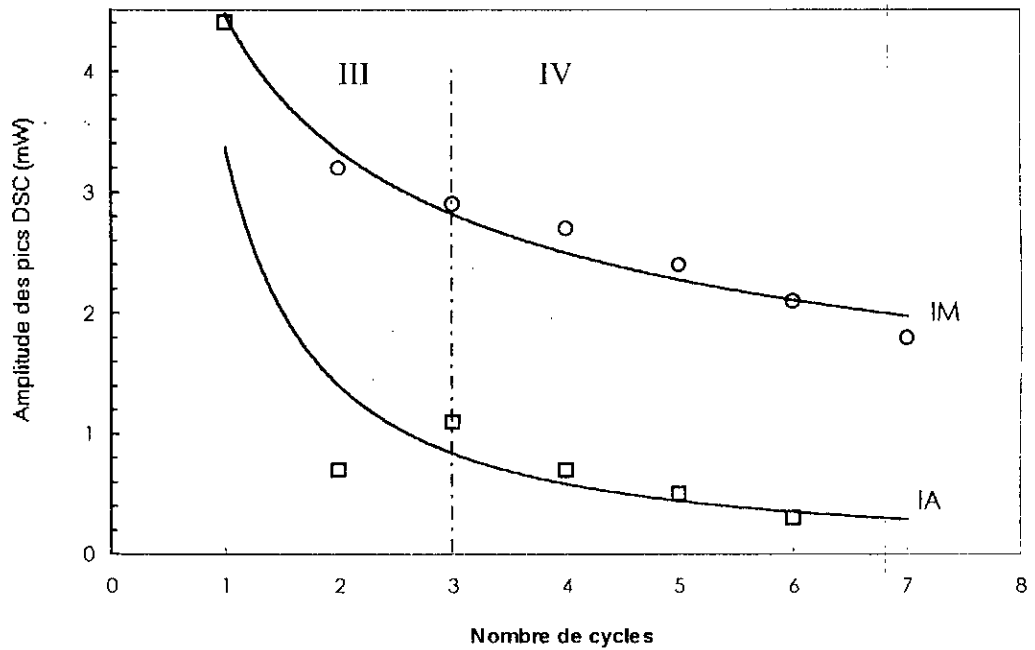


Figure 4.21: Evolution de l'amplitude (en valeur absolue) des pics du diagramme DSC respectivement relatifs à la transformation A→M ( $I_M$ ) et M→A ( $I_A$ ) en fonction du nombre de cycles de chauffage - refroidissement entre 100 et 400 °C.



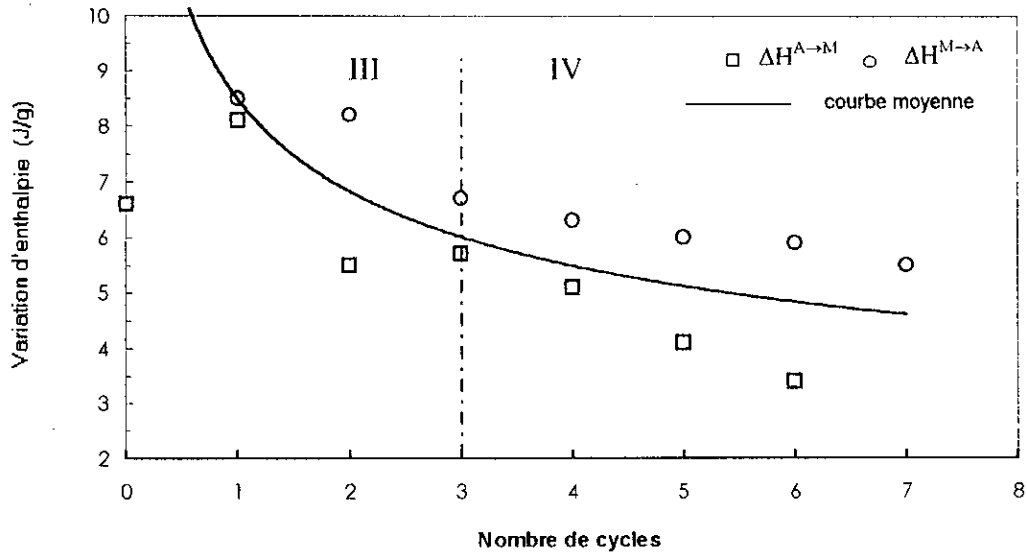


Figure 4.22: Evolution des variations d'enthalpie de transformation en fonction du nombre de cycles de chauffage - refroidissement entre 100 et 400°C.

### 3.6.2 Evolution de la microdureté

Les mesures de microdureté ont été effectuées après différentes durées de maintien à 400 °C. L'évolution de la microdureté en fonction de la durée de vieillissement est traduite par une courbe d'allure sigmoïdale (figure 4.23). Pour les traitements de vieillissement effectués à cette température, on mesure des valeurs de microdureté assez similaires à celles déterminées après traitement à une température inférieure, seules les durées de vieillissement correspondantes sont plus courtes.

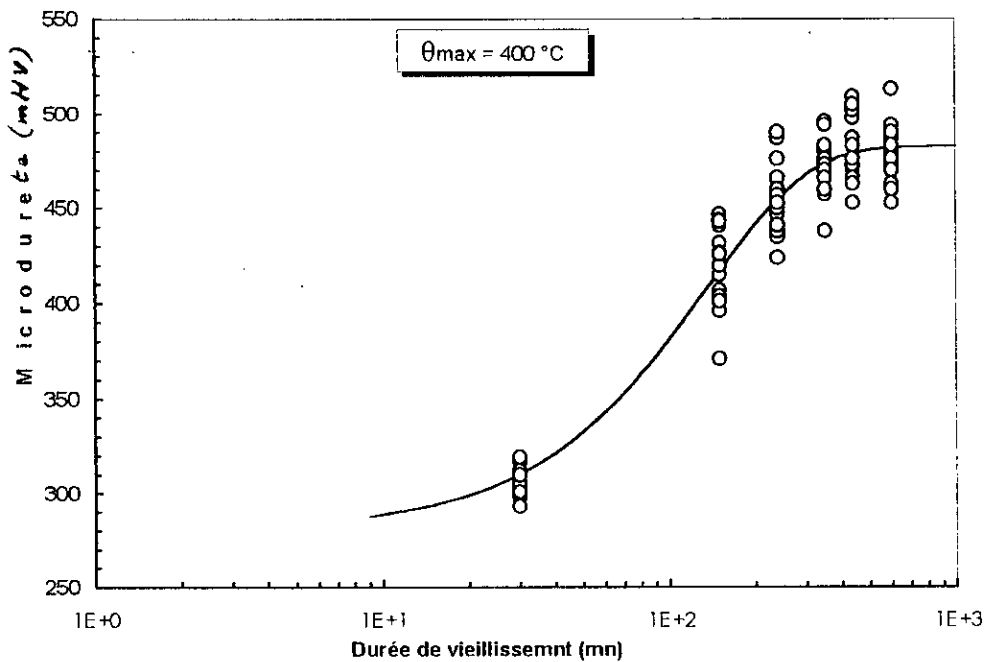
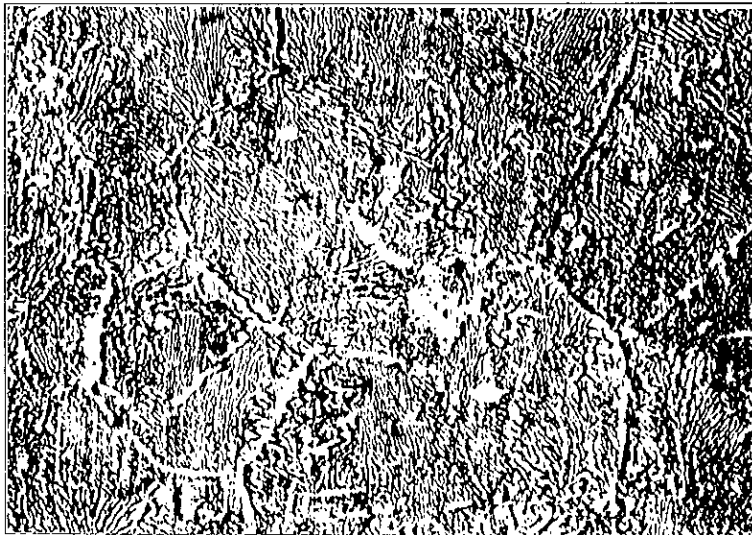


Figure 4.23 : Evolution de la microdureté en fonction de la durée de vieillissement à 400°C.

### 3.6.3 Structure après vieillissement

Après un traitement de 10 h à 400 °C, la martensite a complètement disparu. Ce temps de maintien est donc suffisant pour provoquer la décomposition quasi totale de la phase mère. En effet, l'examen micrographique de la structure résultant d'un tel traitement montre que la matrice est alors constituée uniquement des phases d'équilibre (micrographie 4.4). La phase  $\gamma_2$  est apparue en premier lieu aux anciens joints des grains de la phase mère. La décomposition se poursuit ensuite par précipitation continue des phase d'équilibre au sein de ces grains donnant naissance à des agrégats parfois lamellaires ressemblant à la structure eutectoïdes: Dans certaines plages, on résout parfaitement les lamelles alternées des phases  $\gamma_2$  et  $\alpha$ .



x 500

Micrographie 4.4: Micostructure après vieillissement de 10h à 400°C.

### Conclusions partielles

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressé aux phénomènes de vieillissement intervenant aussi bien en phase martensitique qu'en phase mère. Les évolutions de l'état structural au cours du vieillissement ont été suivies par DSC, microdureté et examen micrographique. Les conclusions suivantes peuvent être tirées:

- ♦ Les phénomènes de vieillissement en phase martensitique sont très lents; de fait, après 1000 h de traitement à 125 °C, les seules évolutions constatées sont celles des points  $A_s$  et  $A_f$  vers des températures plus élevées. On note aussi une augmentation de l'hystérésis de la transformation.
- ♦ L'évolution des caractéristiques de la transformation en fonction du vieillissement imposé à la phase mère  $\beta_1$  est complexe. On peut distinguer quatre stades successifs de vieillissement :
  - Le premier stade se caractérise par la stabilité de l'ensemble des points de transformation (phase d'incubation).

- lors du deuxième stade, les points de transformation évoluent lentement vers des températures plus élevées, sans altération de l'amplitude du pic  $I_A$  de transformation.
  - Le troisième stade de vieillissement débute à partir du moment où on observe l'apparition de saccades sur le pic correspondant à la transformation  $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$ ; il se termine lorsque ces saccades disparaissent.
  - Le quatrième et dernier stade de vieillissement correspond au retour à la transformation au chauffage sans saccade. Au cours de ce dernier stade, les caractéristiques de la transformation évoluent plus lentement.
- ◆ Les durées des différents stades de vieillissement dépendent fortement de la température à laquelle ce traitement a été effectué. En effet, le premier stade disparaît dès que la température de vieillissement est égale à 300°C; d'autre part, le deuxième stade n'est plus observé lorsque le vieillissement s'opère à 400°C.
  - ◆ En suivant les évolutions respectives de l'amplitude des pics du diagramme DSC relatifs, soit à la transformation martensitique, soit à celle redonnant la phase mère, on distingue mieux les différents stades du vieillissement. En effet, en choisissant une échelle logarithmique pour les temps de maintien, nous avons constaté (figure 4.24), que ces amplitudes sont d'abord constantes (stade I) puis qu'elles augmentent progressivement (stade II) jusqu'à atteindre un maximum. Durant le stade III, ces amplitudes chutent brusquement puis, au dernier stade de vieillissement (stade IV), elle tendent vers une diminution beaucoup moins rapide.

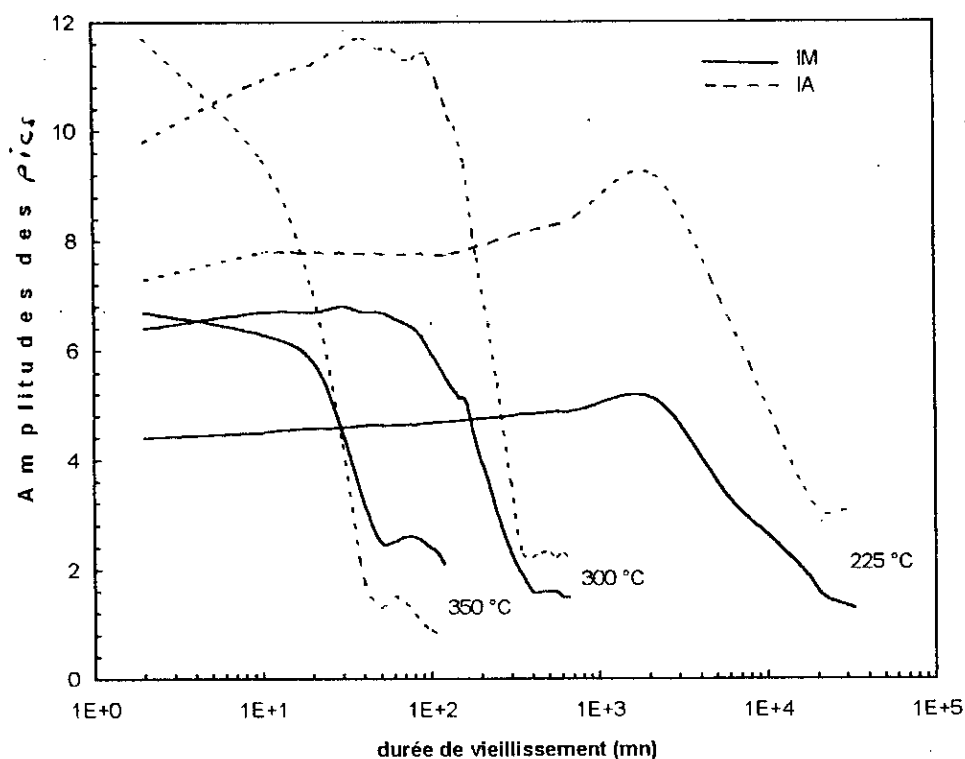


Figure 4.24: Evolution des amplitudes des pics DSC lors de vieillissement effectués à diverses températures

- ◆ L'évolution des enthalpies de transformation est moins significative, particulièrement lorsque la température de vieillissement est élevée. Toutefois, on peut remarquer que, de manière

générale, les valeurs des  $\Delta H$  diminuent nettement au cours du troisième stade de vieillissement.

- ◆ Le point Af le plus élevé a été enregistré au cours du troisième stade de vieillissement. Cependant, cette caractéristique *reste toujours inférieure* à la température de vieillissement, quelle que soit la durée du maintien imposée (figure 4.25).
- ◆ Nous constatons aussi que la différence entre  $\theta_{\max}$  et Af devient plus importante lorsque  $\theta_{\max}$  est augmentée.

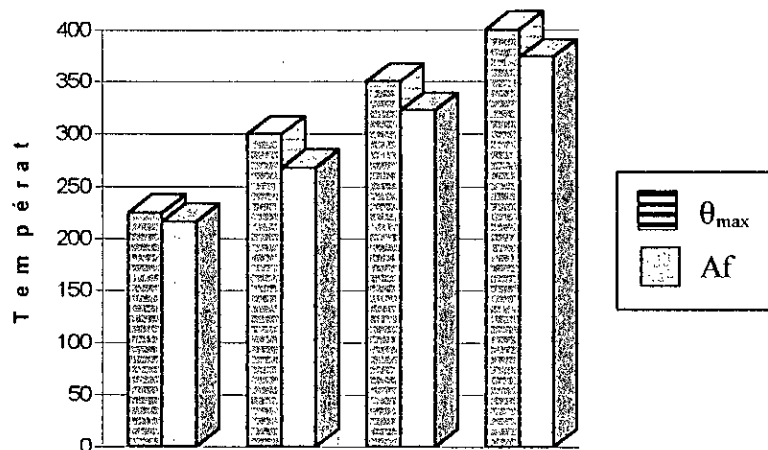


Figure 4.25: Evolution du point As en fonction de la température maximale  $\theta_{\max}$  atteinte au chauffage

- ◆ La décomposition totale de la phase mère nécessite des durées de traitement prolongées, particulièrement lorsque la température de vieillissement imposée est la moins élevée (inférieure à 300 °C). Pour cette raison, nous n'avons atteint la limite de la précipitation des phases d'équilibre  $\alpha + \gamma_2$ , qu'après maintien de 10 h à 400 °C.
- ◆ La microdureté des échantillons vieillis n'évolue significativement que durant les derniers stades du vieillissement. En portant les valeurs de cette caractéristique mécanique en fonction du logarithme du temps de maintien, on obtient des courbes d'allure sigmoïdale qui traduisent les cinétiques de précipitation des phases d'équilibre (figure 4.26)

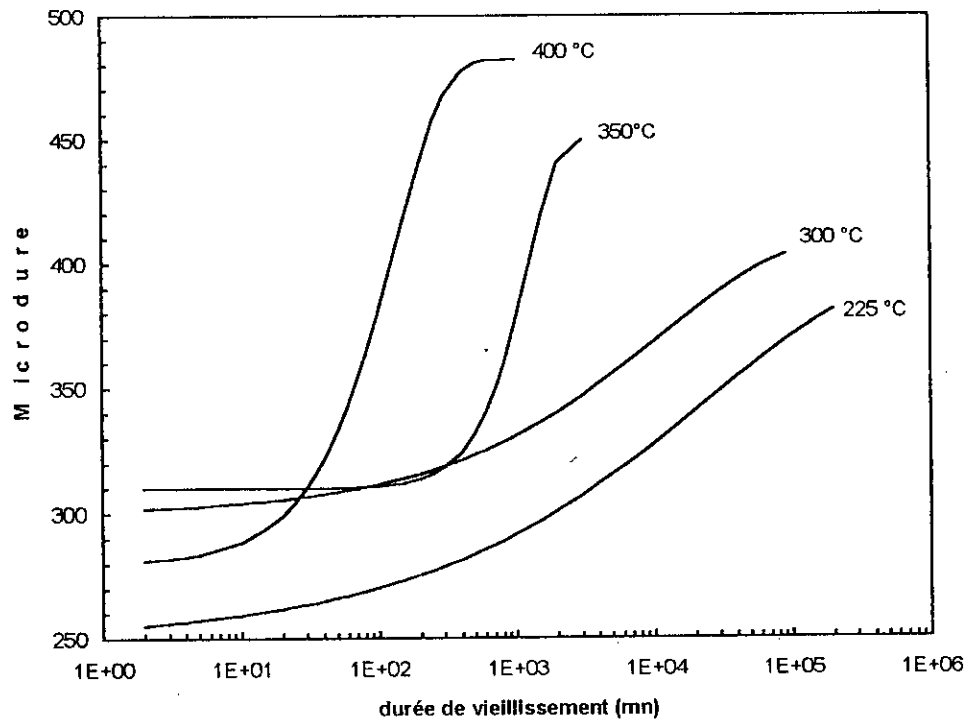


Figure 4.26: Courbes des microduretés moyennes en fonction de la durée de vieillissement à diverses températures.

## CONCLUSION GENERALE

Tout au long de notre travail, consacré à l'étude des évolutions structurales des alliages AMF du type Cu-Al-Ni, nous nous sommes intéressés à différents aspects, à savoir: l'élaboration, la caractérisation structurale, et enfin, le comportement au vieillissement.

En ce qui concerne l'élaboration des matériaux AMF, nous avons surtout mis en oeuvre la technique de la métallurgie des poudres. En effet, les méthodes classiques d'élaboration de ce type de matériaux présentent quelques inconvénients. Tout d'abord, il est difficile de fixer la composition, du fait des pertes qui se produisent au cours de la fusion; ensuite, un phénomène de grossissement de la taille moyenne du grain intervient après la solidification. Nous avons remarqué que la méthode d'élaboration par frittage permet de pallier l'un et l'autre de ces problèmes; cependant, elle comporte aussi ses propres inconvénients: gonflement, densification et homogénéisation insuffisantes, oxydation partielle. Nous avons pu montrer que la formation du liquide eutectique (Al-Cu) est à l'origine du gonflement se manifestant à une température relativement basse (dès 400 °C environ).

En opérant dans des conditions définies: traitement sous atmosphère réductrice, température élevée (1000 °C), durée de maintien importante à cette température, nous avons pu améliorer les caractéristiques des alliages frittés. Par ailleurs, nous avons montré l'effet bénéfique d'une faible addition de poudre de nickel au mélange pulvérulent (cuivre + aluminium). En effet, le nickel réduit le gonflement et il améliore sensiblement le degré d'homogénéisation ainsi que la densification. Toutefois, cette densification reste encore insuffisante, d'où la nécessité de recourir à une déformation mécanique à chaud afin de réduire suffisamment la porosité.

dans le cas de matériaux élaborés par fusion classique puis coulée, il est nécessaire de procéder ensuite à une mise en forme par filage ou laminage; ceci engendre une certaine anisotropie. Ce phénomène est bien mis en évidence par diffraction des R.X. Nous l'avons également observé par dilatométrie de trempe. Par cette même technique, nous avons montré que la transition ordre - désordre ne peut être évitée, ni lors d'un refroidissement rapide, ni lors d'un chauffage rapide; la transition d'ordre s'effectue en deux étapes successives quelle qu'ait été la vitesse de refroidissement imposée. Nous avons montré également que les points de transformation  $M_s$  et  $M_f$  sont sensibles à la vitesse de refroidissement et qu'ils diminuent lorsque le paramètre vitesse est augmenté. A un degré moindre, les points de transformation  $A_s$  et  $A_f$  sont aussi sensibles à la vitesse de chauffage: ils se déplacent vers des températures plus élevées lorsque la vitesse de chauffage est augmentée.

En étudiant les évolutions structurales pour différentes compositions, nous avons mis en évidence le fait qu'il se produit une transition progressive entre différents types de martensite ( $\beta'$ ,  $\beta'_1$  et  $\gamma'_1$ ). Il est admis qu'une addition de nickel déplace le point eutectoïde vers des teneurs plus élevées en aluminium. Nous avons montré que la même addition, déplace également les domaines respectifs d'existence des différents types de martensite dans le sens des teneurs croissantes en Al. Dans ce

contexte, une portion du diagramme hors équilibre du système Cu - Al (pour une addition de 4.3 % Ni) a été proposée.

Au cours d'un réchauffage lent d'une structure préalablement trempée, jusque dans le domaine monophasé  $\beta$  des hautes températures, nous avons mis en évidence l'existence d'une évolution exothermique (notée **B**) qui se manifeste dans l'intervalle des températures comprises entre 220 et 370 °C environ; cette évolution est liée à des phénomènes de vieillissement. D'autre part, lorsqu'un échantillon trempé est porté à une température de 370 °C, une succession de saccades affecte le profil du pic DSC durant la transformation au chauffage. Cette évolution (**B**) correspond à la précipitation de la phase d'équilibre  $\gamma_2$  riche en aluminium, entraînant un déplacement des points caractéristiques de la transformation vers des températures plus élevées. Nous avons également montré que si un échantillon est porté à une température proche de 450 °C pendant une courte durée, il se produit une redissolution partielle des précipités formés antérieurement (évolution **C**). Si cette température est encore plus élevée (550 °C), la phase mère se décompose complètement (évolution **D**), redonnant les constituants d'équilibre ( $\alpha + \gamma_2$ ). En poursuivant le chauffage jusqu'à une température de 620 °C, les phases d'équilibre se recombinaient pour donner la phase  $\beta$  stable à haute température (évolution **E**). Cette dernière évolution se caractérise par un pic DSC fin et fortement endothermique. En faisant varier la teneur en aluminium dans les alliages AMF Cu - x Al - 4.3 Ni ( $12.5 < x < 14$  % masse), nous avons proposé un diagramme donnant l'évolution de l'ensemble des points de transformation au cours d'un chauffage lent depuis l'ambiante jusqu'à 650 °C.

Les résultats déduits des expériences de vieillissement ont permis de compléter ceux d'autres travaux antérieurs. Dans le cas où la température de vieillissement imposée est inférieure à celle du point  $A_s$ , nous avons constaté que la martensite de ce type d'alliage présente des caractéristiques très stables; les seules évolutions enregistrées sont celles des points  $A_s$  et  $A_f$ . Par contre, lorsque la température imposée est située au dessus du point  $A_f$  (vieillissement de la phase mère), les phénomènes mis en jeu sont assez complexes. En analysant ces phénomènes, nous avons pu proposer une nouvelle approche des différents stades de vieillissement de la phase mère. Notre approche est basée sur l'observation des évolutions des différentes caractéristiques des transformations  $A \rightarrow M$  et  $M \rightarrow A$ , à savoir: les points de transformation, les amplitudes des pics des diagrammes DSC correspondants, les variations d'enthalpie, ainsi que le caractère de la transformation au chauffage (transformation avec ou sans saccades). En l'occurrence, nous avons pu distinguer quatre stades successifs de vieillissement:

- un premier stade (phase d'incubation) caractérisé par une relative stabilité des caractéristiques de transformation,
- un deuxième stade caractérisé par une évolution lente et progressive des points de transformation vers des températures plus élevées,
- le début d'un troisième stade de vieillissement coïncide avec l'apparition des phénomènes de saccades lors de la transformation  $M \rightarrow A$ ,
- un quatrième et dernier stade de vieillissement correspond au retour à la transformation sans saccade. Au cours de ce dernier stade, les caractéristiques de transformation évoluent peu.

Nous avons également constaté, que les durées respectives des stades I, II et III sont réduites lorsque la température de vieillissement imposée est augmentée, ceci allant même jusqu'à la disparition des stades I et II:

- le stade I disparaît lorsque la température imposée est supérieure ou égale à 300 °C,
- les stades I et II disparaissent lorsque cette température est supérieure à 350 °C.

Par contre, la fin du dernier stade de vieillissement n'a pu être atteinte et des vestiges de martensite sont toujours observés après refroidissement final, quelle que soit la température de traitement du moins que cette dernière demeure inférieure à 350 °C.

Les cinétiques globales de vieillissement de la phase mère, déterminées par microdureté, montrent que cette caractéristique mécanique n'évolue presque pas durant les premiers stades (stades I et II). De ce fait, la microdureté ne peut indiquer l'état de vieillissement qu'une fois que la structure est vieillie jusqu'à un stade avancé. Par contre, l'analyse par microcalorimétrie différentielle est particulièrement sensible aux petites variations des caractéristiques de transformation de la martensite thermoélastique des alliages AMF étudiés.

Notons enfin qu'en raison de la dégradation des propriétés thermoélastiques durant le stade III de vieillissement, les propriétés de mémoire de forme sont également altérées. En conséquence, durant l'utilisation, il est clair qu'il faut éviter une surchauffe accidentelle de ces alliages, particulièrement lorsque la température atteinte dépasse celle de 225 °C (début de l'évolution **B**). En effet, nous avons montré qu'un alliage AMF du type Cu-Al-Ni dont le point  $A_f$  est supérieur à 225 °C, présente un caractère thermoélastique médiocre (transformation par saccades).



## Annexes I

Martensite  $\gamma'_1$ 

h,k,l	$d_{hkl}$ (Å)	l
0,2,0	2.678	1.25
0,2,1	2.26	7.54
2,0,0	2.19	14.72
0,0,2	2.111	7.15
1,2,1	2.01	11.9
1,0,2	1.902	11.37
2,2,1	1.574	5.53
2,0,2	1.52	5.35
0,4,0	1.33	9.422
0,2,3	1.246	8.72
3,2,1	1.227	7.43
3,0,2	1.201	7.26
0,4,2	1.113	3.92
4,0,0	1.095	7.56
2,2,3	1.083	7.47
0,0,4	1.055	3.62
1,0,8	1.026	6.08
2,4,2	1.005	3.42

Martensite  $\beta'_1$ 

h,k,l	$d_{hkl}$ (Å)	l
1,2,-2 ; 1,-2,-2	2.27	6.96
1,2,4 ; 1,-2,4	2.222	4.46
2,0,2	2.177	6.7
2,0,-4	2.135	4.31
0,0,18	2.111	14.58
1,-2,-8 ; 1,2,-8	2.059	12.05
2,0,8	1.99	11.69
1,2,10 ; 1,-2,10	1.958	11.52
2,0,-10	1.898	11.21
1,-2,14	1.743	3.61
2,0,14	1.703	3.53
1,2,16	1.647	5.24
2,0,-16	1.607	5.11
2,0,20	1.435	4.55
1,2,22 ; 1,-2,-22	1.378	2.85
0,4,0	1.339	9.44
3,2,0	1.2	9
3,-2,18	1.096	7.57

Martensite  $\beta'$ 

h,k,l	$d_{hkl}$ (Å)	l
2,0,8	2.04	187
2,0,10	1.94	161
0,0,18	2.12	100
2,0,2	2.23	71
3,2,18	1.107	69
3,2,0	1.298	55
2,0,26	1.229	33
2,0,4	2.19	28
2,0,28	1.166	28
2,0,16	1.64	25
4,0,8	1.095	24
4,0,10	1.079	23
0,1,9	3.29	22

Phase  $\alpha$ 

h,k,l	$d_{hkl}$ (Å)	l
1,1,1	2.12	100
2,0,0	1.83	46
2,2,0	1.29	20
3,1,1	1.11	17
2,2,2	1.06	5

Phase  $\gamma_2$ 

h,k,l	$d_{hkl}$ (Å)	l
3,3,0 ; 4,1,1	2.05	100
6,3,3 ; 7,2,1	1.18	12
6,0,0 ; 4,4,2	1.45	8
2,1,1	3.55	8
3,0,0 ; 2,2,1	2.90	8
7,4,1	1.07	5
2,1,0	3.89	4
4,2,2	1.78	4

## Annexes II

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. G. GUENIN, D. RIOS JARA, Y. MURAKAMI, L. DELAEY, and P.F. GOBIN: *Scripta Met.*, 1979, Vol.13, p.289.
2. G.B. OLSON and M. COHEN: A general mechanism of martensitic nucleation: part I, II, III, *Metal. Trans. A*, 1976, Vol.7A, pp.1897,1905.
3. J. YE, M.TOKONAMI, and K. OTSUKA, *Metal. Trans. A*, 1990, Vol.21A, pp.2669,2678.
4. K. MUKUNTHAN and L.C. BROWEN: *Metal. Trans.* 1988, Vol. 19A, P. 2921-2929.
5. W.O. ALEXANDER: *Inst. of Met.* 1938, p. 163-89.
6. Y.S. SUN, G.W. LORIMER, and N. RIDLEY, *Metal. Trans. A*, 1990, Vol.21A, pp. 575,588.
7. P. BREZINA: *Int. Met. Rev.*, 1982, vol. 27, pp. 77,120.
8. Y. NAKATA, T. TADAKI, and K. SHIMIZU, *Materials Science Forum*, 1990, 56-58, 429.
9. P. DUVAL, Thèse de doctorat d'état, Rouen, 1972.
10. J.W. KIM, D.W. ROH, E.S. LEE, and Y.G. KIM: *Metal. Trans.A*, 1990, Vol.21A, pp.741,744.
11. A.Y. VASILENKO, V.A. SAL'NIKOV, and A.T. KOSILOV: *Phys. Metals*, 1982, Vol. 4, T. 4. pp. 694-701.
12. G.GUENIN, and P.F. GOBIN: *Metal. Trans. A*, 1982, Vol.13A, pp.1127,1134.
13. G.GUENIN, and P.F. GOBIN: *proc. of the Int. Conf. on Martensitic Transformations, ICOMAT 1979*, M.I.T., Cambridge, MA, 1980, p. 316.
14. N. NAKANISHI: *Shape Memory effect in alloys*, J. Perkins, ed., Plenum press, New York, NY, 1975, p 451.
15. L. DELAEY and H. WARLIMONT: *Shape Memory effect in alloys*, J. Perkins, ed., Plenum press, New York, NY, 1975, p 89.
16. N. NAKANISHI: *New aspects of Martensitic Transformation*, Jap. Inst. of Metals, Japan, 1976, p. 211.
17. P.C. CLAPP: *Phys. Stat. Soli. (b)*, 1973, vol. 57, p.561.
18. L. DELAEY, F. VAN DE VOORDE, and R.V. KRISHNAN: *International Symposium on "Shape Memory Effect and Applications"* J. PERKINS, TMS/AIME, 1975, pp. 351-364.
19. H.C. TONG, and C.M. WAYMAN : *Acta. Met.*, 1974, Vol.22, pp.887-896.

60. J.M. GUILMANY, F. PEREGRIN: *Journal of materials science*, 27, 1992, pp. 863-868.
61. M.A. MORRIS: *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1991, Vol. 25, pp. 2541-2546.
62. YUNG-FU HSU, WEN-HSING WANG, and C. M. WAYMAN: *Metal. Trans. A*, 1991, Vol. 22A, pp.1473-1478.
63. EON-SIK LEE and YOUNG G. KIM: *Metal. Trans. A*, 1990, Vol. 21A, pp. 1681-1688.
64. Documentation METTLER DSC.
65. Documentation dilatométrie de trempe ISA DT1000.
66. G.C. KUCKZYNSKY: *Self diffusion in sintering of metallique particules*, Trans. AIME, Vol. 185, p. 169-178, (1949).
67. G.CIZERON: *Le frittage sous son aspect physico-chimique*, INSTITUT DE CERAMIQUE FRANCAISE
68. F.V. LENEL et G.S. ANSELL: *Modern Developpement in Powd. Met.* vol1, Ed. H. H. Hausner - Plenum Press - N. Y. (1960), 75.
69. F.R.N. NABARRO: *Report on a Conference on the strenght of materials*, The Physical Society, London (1948), 75.
70. C. HERRING: *The Physics of Powder Metallurgy*, ed. W.E. Kingston (1951), Mc. Grw-Hill, N. Y. 143.
71. A.L. PRANATIS et L. SEIGLE: *Powd. Met.* Ed. W. Leszynski (1961), pp. 53-71.
72. J.E. BURKE: *J. Am. Ceram. Soc.* 40 (1957), 80.
73. R.L. COBLE et J. E. BURKE: *Proc. IV Int. Symp. on reactivity of solids*, Ed. J. H. de Boer Eldsevier Pub. (1961), 38.
74. B.H. ALEXANDER et R.W. BALUFFI: *Acta. Met.* 5 (1957), 666.
75. G.CIZERON et P.LACOMBE: *Rev. Met.* 11 (1956), 53.
76. W.D. KINGERY: *J of Appl. Physics*, 30-3 (1959) 301.
77. H.S. CANNON et F. V. LENEL: *Plansee Proc. Metallwake Plansee* (1952), 106.
78. G.H.S. PRICE, C.J. SMITHELLS et S.V. WILLIAMS: *J of Inst. Met.* 62 (1938), 239.
79. I. HURTADO, D. SEGERS, J. VAN HUMBEECK, L. DORIKENS-VANPRAET and C. DAUWE: *Scripta Metall. et Mater.* Vol. 33, No 5, pp. 741-747, 1995.

80. W.H. ZOU, H. Y. PENG, R. WANG, J. GUI and D. Z. HANG: *Acta. Metall. Mater.* 1995, Vol. 43, No 8, pp. 3009-3016.
81. M. MANTEL, *Influence de l'ordre atomique et des défauts ponctuels sur la stabilisation de la martensite dans un alliage à mémoire de forme Cu-Zn-Al*, Thèse de docteur-ingénieur, INSA, Lyon, 1985, 144 p.
82. M. MANTEL, R. RAPIACIOLI, G. GUENIN, *Etude des cinétiques de vieillissement en martensite de l'alliage Cu-Zn-Al. Relation avec la transformation martensitique inverse*, *Revue de Métallurgie*, 1984, p. 893-898.
83. VAN HUMBEECK, J. JANSSEN, MWAMBA-NGOIE, L. DELAEY, *The stabilization of step-quenched copper-zinc-aluminium martensite. Part I: The reverse transformation temperatures*, *Scripta Met.*, Vol. 18, 1984, p. 893-898.

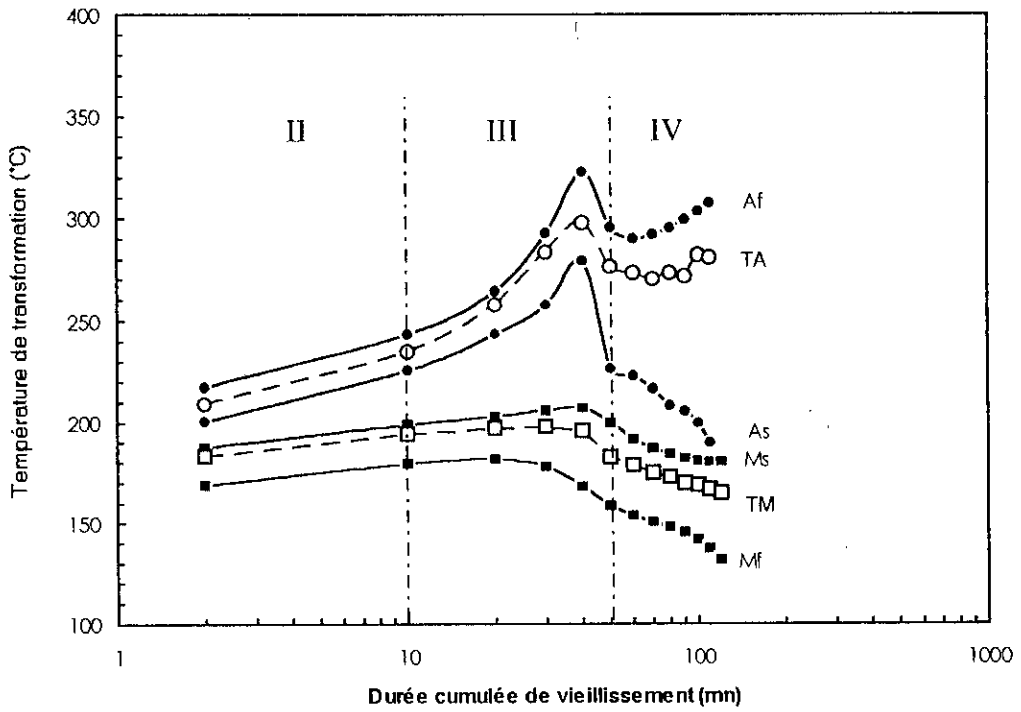


Figure 4.15 : Evolution des températures de transformation en fonction de la durée cumulée de maintien à 350 °C.

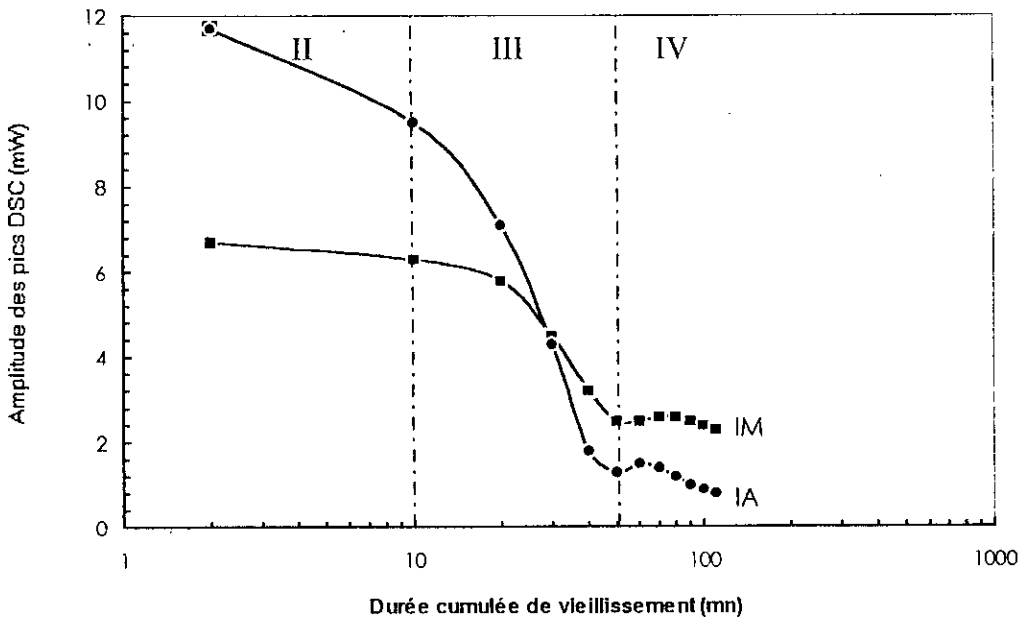


Figure 4.16 : Evolution de l'amplitude (en valeur absolue) des pics du diagramme DSC respectivement relatifs à la transformation martensitique IM, et à la transformation au chauffage IA, en fonction de la durée cumulée de vieillissement à 350°C.

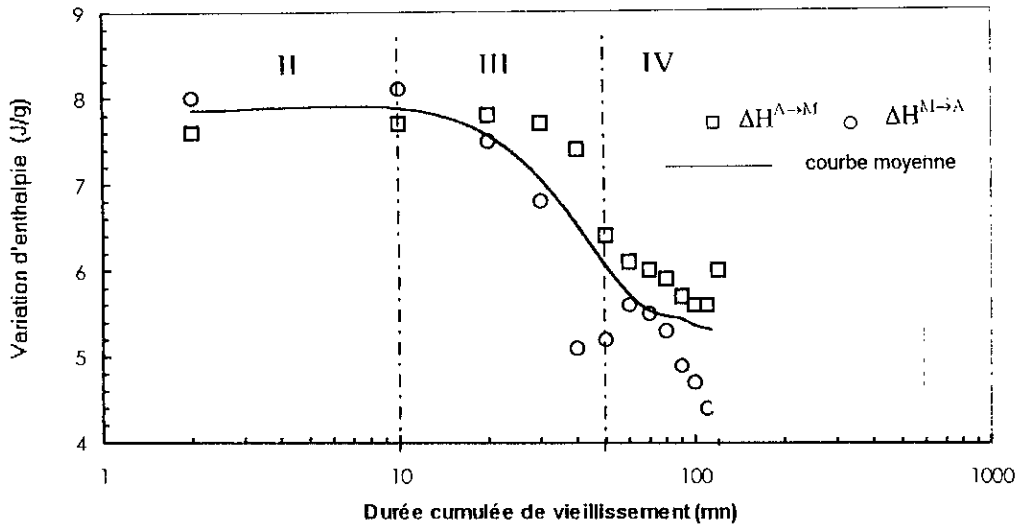


Figure 4.17 : Evolution des variations d'enthalpie (en valeur absolue) de transformation en fonction de la durée cumulée de vieillissement à 350°C.

### 3.5.2 Evolution de la microdureté

L'évolution de la microdureté est assez significative et traduit bien la cinétique de vieillissement à cette température (figure 4.18). Il est par ailleurs important de noter que la microdureté n'évolue presque pas durant les trois premiers stades définis antérieurement. D'autre part, la valeur moyenne de la microdureté (310 MHv) mesurée à la fin du troisième stade, est sensiblement identique à celle mesurée à la fin du même stade lors des traitements de vieillissement à des températures inférieures.

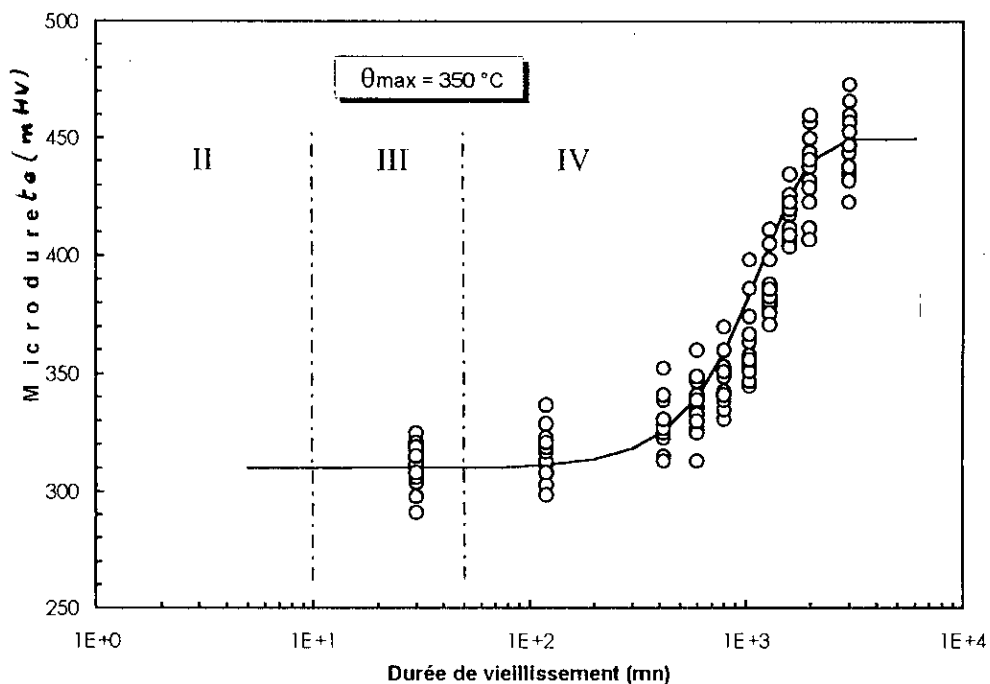


Figure 4.18 : Evolution de la microdureté en fonction de la durée cumulée de vieillissement à 350°C.

80. W.H. ZOU, H. Y. PENG, R. WANG, J. GUI and D. Z. HANG: *Acta Metall. Mater.* 1995, Vol. 43, No 8, pp. 3009-3016.
81. M. MANTEL, *Influence de l'ordre atomique et des défauts ponctuels sur la stabilisation de la martensite dans un alliage à mémoire de forme Cu-Zn-Al*, Thèse de docteur-ingénieur, INSA, Lyon, 1985, 144 p.
82. M. MANTEL, R. RAPIACIOLI, G. GUENIN, *Etude des cinétiques de vieillissement en martensite de l'alliage Cu-Zn-Al. Relation avec la transformation martensitique inverse*, *Revue de Métallurgie*, 1984, p. 893-898.
83. VAN HUMBEECK, J. JANSSEN, MWAMBA-NGOIE, L. DELAEY, *The stabilization of step-quenched copper-zinc-aluminium martensite. Part I: The reverse transformation temperatures*, *Scripta Met.*, Vol. 18, 1984, p. 893-898.