



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

Ecole Nationale Polytechnique

DÉPARTEMENT DE MÉTALLURGIE

THÈSE DE DOCTORAT EN MÉTALLURGIE

Présentée par :

CHENTOUF SAMIR MOURAD

**ÉTUDE THERMODYNAMIQUE ET
MICROSTRUCTURALE D'ALLIAGES A MÉMOIRE
DE FORME DANS LES SYSTÈMES
Cu-Al-Ni ET Cu-Al-Be**

Soutenue publiquement le 17 septembre 2008 devant la commission d'examen composée de :

Président :	F. HELLAL	Professeur (E.N.P)
Examineurs :	D. BRADAI	Professeur (U.S.T.H.B)
	M. LARIBI	Maître de Conférences (E.N.P)
	K. NECIB	Maître de Conférences (E.M.P)
	M. KEDDAM	Maître de Conférences (U.S.T.H.B)
Directeur de Thèse :	M. BOUABDALLAH	Professeur (E.N.P)

10, Avenue Hassen Badi El-Harrach, Alger

E.N.P 2008

ملخص:

خصّصنا هذا العمل لدراسة الخصائص الديناميكية الحرارية و تشخيص البنية لأمزجة ذات أشكال متميزة بالذاكرة. تطرقنا في بادئ الأمر إلى دراسة أمزجة من: Cu – Al – Ni من النوع الهيبويوتكتويدي. قمنا بعملية تقنية في الماء (على درجة حرارة الإعتيادية) لعينات متعددة البلورات، بعد تسخينها إلى درجة 850 درجة مئوية، قمنا بعدها بدورتين متتابعتين من تسخين و تبريد ابتداءً من درجة حرارة الإعتيادية إلى 650 دم و العكس. الوسائل المستعملة في البحث كانت متعددة: ميكروكالميتري تفاضلية، انحراف الأشعة X و المجهر الإلكتروني النافذ. لاحظنا وجود ترسبات متوازنة من نوع: Al Ni. فيما يخص الدراسة الديناميكية الحرارية فإنها قد بينت أن التحول المرنسيتي عند التسخين يحتاج إلى طاقة أكثر من التحول المعاكس. كما أن دراسة التعتيق لمزيج من Cu – Al – Be بدرجة 350 دم بواسطة الميكروكالميتري التفاضلية، انحراف الأشعة السينية و المجهر الإلكتروني الماسح و المرسل.

كلمات مفتاحية:

التحول المرنسيتي، ترسبات AlNi، المجهر الإلكتروني النافذ، DSC، DRX.

Résumé :

Notre étude est consacrée à la caractérisation thermodynamique et microstructurale d'alliages à mémoire de forme. En premier lieu, une étude d'alliages Cu-Al-Ni de type hypoeutectoïde a été réalisée. Des échantillons polycristallins ont subi une trempe à l'eau (à la température ambiante) après un traitement de chauffage à 850°C. Après trempe nous avons effectué deux cycles successifs de chauffage refroidissement de la température ambiante à 650 °C et inversement. Les moyens d'investigations ont été nombreux, à savoir la microcalorimétrie différentielle (DSC), la diffraction des rayons X en température, la microscopie électronique en transmission (MET). Des précipités stables de type AlNi ont été observés. L'étude thermodynamique a montré que la transformation martensitique au chauffage demandait plus d'énergie que la transformation inverse. En Deuxième lieu, une étude portant sur le vieillissement d'un alliage Cu-Al-Be à la température de 350°C et à différents temps de maintien a été réalisée.

Mots clés : alliage à mémoire de forme, AlNi précipitation, transformation martensitique, diffraction des rayons X, microcalorimétrie différentielle (DSC), microscopie électronique en transmission (MET), microscopie électronique à balayage (MEB).

Abstract:

Our survey is carried out to study the microstructural and thermodynamic of shape memory alloys. Firstly, Cu-Al-Ni hypoeutectoidal shape memory alloys have been studied. Polycrystalline specimens have been quenched (into water at room temperature) after annealing at 850°C and followed by two successive runs from room temperature to 650°C and inversely. The microstructural and thermodynamic studies presented in this work have been performed using DSC (Differential Scanning Calorimetry), X-ray diffraction analysis at a variable temperature and TEM (Transmission Electron Microscopy) analysis. Stable phase precipitation of AlNi type was observed in these hypoeutectoidal alloys. The thermodynamic study showed that the martensitic transformation in heating needs a greater energy than that of the reverse transformation. Secondly, the ageing of Cu-Al-Be alloy have been studied at temperature of 350°C for different time of holding.

Keywords: Shape memory alloys; AlNi precipitation; Martensitic transformation; X-ray diffraction; Differential scanning calorimetry; Transmission electron microscopy; Scanning Electron Microscopy.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements au Pr. M. Bouabdallah pour m'avoir encadré toutes ces années du point de vue expérimental et théorique tout en me laissant m'exprimer très librement sur le sujet. Qu'il trouve ici un témoignage de ma profonde reconnaissance.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel (enseignant et travailleur) de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger et en particulier la grande famille du département de Métallurgie.

Je ne saurais oublier de remercier les professeurs J-C. Gachon du laboratoire de chimie du solide minéral de Nancy et E. Patoor du laboratoire de physique et mécanique des matériaux de Metz, qui m'ont accueilli et avec qui nous avons travaillé en étroite collaboration pour l'aboutissement de cette recherche.

Je tiens particulièrement à exprimer mes vifs remerciements au Pr. A. Eberhardt du laboratoire de physique et mécanique des matériaux de l'Université de Metz, Ile du Saulcy, pour la chaleur de son accueil, de sa disponibilité et des précieux conseils prodigués.

Mes pensées vont également aux Professeurs M.Vilasi et J-M. Fiorani du laboratoire de chimie du solide minéral de Nancy, qui m'ont conseillé et aidé tout au long de mon séjour à l'étranger et en qui j'ai trouvé de véritables amis.

Je tiens aussi à exprimer mes vifs remerciements au Pr. F. Hellal pour avoir accepté de présider ce jury de soutenance de thèse, qu'il trouve ici une marque de sympathie de ma part.

Je tiens également à remercier vivement l'ensemble des membres du jury de thèse à savoir :

Le Pr. D. Bradai de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene dont j'ai énormément entendu parler lors de mon séjour à Nancy à travers mon défunt ami M. Safi.

Le Dr. K. Necib de l'Ecole Militaire Polytechnique que j'ai rencontré lors d'un Congrès International de Mécanique Avancée et qui m'avait prodigué de précieux conseils.

Le Dr. M. Keddam de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene à qui j'exprime mes sincères amitiés.

Le Dr. M. Laribi de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger qui m'a toujours réconforté et conseillé.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES	1
LISTE DES TABLEAUX	2
LISTE DES SYMBOLES	3
LISTE DES ABREVIATIONS	3
Introduction générale.....	4
Chapitre I Les familles d'alliages à mémoire de forme.....	7
I.1 Introduction.....	8
I.2 Les alliages à base cuivreuse.....	8
I.2.1 Le binaire Cu-Al.....	9
I.2.2 Les phases d'équilibre.....	9
I.2.3 Les phases hors équilibre.....	10
I.3 Effet de l'addition d'un troisième élément.....	11
I.4 Le système Cu-Al-Ni.....	12
I.5 Le système Cu-Al-Be.....	12
Chapitre II La transformation martensitique.....	14
II.1 Définition.....	15
II.2 Caractéristiques générales de la transformation martensitique.....	15
II.2.1 Caractéristiques géométriques.....	15
II.2.2 Caractéristiques physiques.....	17
II.2.2.1 Les martensites thermoélastiques et non thermoélastiques.....	17
II.2.2.2 Les températures de transformation.....	17
II.2.2.3 Classification des transformations martensitiques.....	18
II.3 Thermodynamique de la transformation.....	19
II.3.1 Etalement de la transformation.....	21
II.3.2 Hystérésis de la transformation.....	21
II.3.3 Transformation isotherme sous contrainte.....	21
II.3.3.1 Transformation sous contrainte appliquée.....	22
II.4 Aspect cinétique de la transformation.....	23
II.4.1 Germination.....	23
II.4.2 Croissance.....	26
II.5 Vieillissement.....	27
II.5.1 Vieillissement en phase martensitique.....	27
II.5.2 Vieillissement en phase mère.....	28
II.6 Propriétés thermomécanique.....	28
II.6.1 Effet mémoire simple et double sens.....	28
II.6.2 Effet caoutchoutique.....	29
II.6.3 Effet superélastique.....	29
Chapitre III Méthodes expérimentales.....	30
III.1 Elaboration et traitement des alliages étudiés.....	31
III.1.1 Elaboration.....	31
III.2 Traitements thermiques.....	33
III.3 Calorimétrie différentielle (DSC).....	33
III.4 Diffraction des rayons X.....	33
III.4.1 A l'ambiante.....	34
III.4.2 En température.....	34
III.5 Microscopie optique.....	34
III.6 Microscopie électronique à balayage.....	34
III.7 Microscopie électronique en transmission.....	34
III.8 Méthodes de caractérisation des transformations thermoélastiques.....	35

III.8.1	Méthode par analyse d'enthalpie différentielle (DSC).....	35
III.8.1.1	Principe de la mesure.....	36
Chapitre IV	Etude des alliages Cu-Al-Ni.....	40
IV.1	Introduction	41
IV.2	Etude de la structure d'équilibre.....	41
IV.3	Etude de la structure de trempe	45
IV.4	Etude de l'évolution microstructurale durant le premier cycle de chauffage/refroidissement (cycle 1)	46
IV.5	Etude de l'évolution microstructurale durant le second cycle de chauffage/refroidissement (cycle 2)	53
IV.6	Etude de l'évolution microstructurale par microscopie électronique en transmission.	56
IV.7	Etude thermodynamique des alliages Cu-Al-Ni.....	64
Chapitre V	Etude de l'alliage Cu-Al-Be	66
V.1	Introduction	67
V.2	Caractéristiques microstructurales et thermodynamiques de l'alliage étudié	67
V.3	Vieillissement à la température de 350 °C	70
V.3.1	Etude de la microstructure.....	70
V.3.2	Influence du vieillissement sur les propriétés de transformation thermoélastique.....	75
V.4	Vieillissement in situ en DSC à la température de 350 °C.....	79
Conclusion générale	85
Références bibliographiques	88

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Classification de la famille des alliages à base cuivreuse.....	8
Figure I.2 : Diagramme binaire Cu-Al.	9
Figure I.3 : Diagramme métastable (- - -) superposé au diagramme stable (—) du système binaire Cu-Al, partie riche en cuivre [HAN58].	11
Figure I.4 : Représentation atomique des structures.	12
Figure I.5 : Diagramme de phase Cu-Al, avec addition de 4% en poids de Ni,.....	13
Figure I.6 : Diagramme de phase Cu-Al, avec addition de 0,47% en poids de Be.	13
Figure II.1 : Déformation homogène de réseau-cisaillement avec ou sans shuffle.	16
Figure II.2 : Effet macroscopique produit par l'apparition d'une plaquette de martensite dans un monocristal d'austénite.	16
Figure II.3 : Courbe schématique de l'évolution de la transformation martensitique thermoélastique.....	18
Figure II.4 : Classification des transformations martensitiques. (a) burst, (b) thermoélastique type I, (c) thermoélastique type II.	19
Figure II.5 : Représentation schématique des enthalpies de la phase mère (A) et de la martensite (M), en fonction de la température.	20
Figure II.6 : Evolution de l'énergie libre de formation d'un germe sphérique en fonction de son rayon r.	24
Figure II.7 : Représentation schématique d'un germe de martensite et déformation associée. ω est l'angle de cisaillement.....	25
Figure III.1 : Schéma de principe de la cellule de mesure DSC.....	36
Figure III.2 : Caractéristiques physiques de mesure DSC.....	37
Figure III.3 : Diagramme DSC relatif à une transformation de la phase martensitique en phase austénitique. (a) Aire totale du pic, (b) Fraction A_j correspondant à un taux d'évolution y_j de la transformation.....	38
Figure III.4 : Caractéristiques de la méthode onset d'une courbe DSC.....	39
Figure III.5 : Courbe donnant la fraction transformée en fonction de la température.....	39
Figure IV.1 : Micrographie électronique à balayage de la structure d'équilibre de l'alliage hypoeutectoïde (CAN1).....	41
Figure IV.2 : Micrographie électronique à balayage (mise en évidence de l'eutectoïde).	42
Figure IV.3 : Micrographie optique de la structure d'équilibre de l'alliage hypoeutectoïde (CAN3).	42
Figure IV.4 : Thermogramme de chauffage refroidissement de la structure d'équilibre de CAN1.....	43
Figure IV.5 : Thermogramme de chauffage refroidissement de la structure d'équilibre de CAN2.....	44
Figure IV.6 : Micrographie optique de la structure de CAN3.	44
Figure IV.7 : Micrographies optiques des structures hors équilibre des alliages, (a) CAN1 (b) CAN2 et (c) CAN3.	45
Figure IV.8 : Diffractogrammes des structures hors équilibre de CAN1, CAN2 et CAN3.	46
Figure IV.9 : Thermogrammes de chauffage, cycle 1.	47
Figure IV.10 : Diagramme DSC de CAN3, caractère de réversibilité de la transformation.	47
Figure IV.11 : Diffractogrammes de CAN3 à différentes températures de chauffage (cycle 1).	48
Figure IV.12 : Diffractogrammes de CAN2 à différentes températures de chauffage (cycle 1).	48

Figure IV.13 : Diffractogrammes de CAN1 à différentes températures de chauffage (cycle 1).	49
.....	49
Figure IV.14 : Thermogrammes de refroidissement, cycle 1.	50
Figure IV.15 : Diffractogrammes de refroidissement de CAN1, cycle 1.	51
Figure IV.16 : Diffractogrammes de refroidissement de CAN2, cycle 1.	52
Figure IV.17 : Diffractogrammes de refroidissement de CAN3, cycle 1.	52
Figure IV.18 : Thermogrammes de chauffage, cycle 2.	53
Figure IV.19 : Diffractogrammes de CAN1 à différentes températures de chauffage (cycle 2).	54
.....	54
Figure IV.20 : Diffractogrammes de CAN2 à différentes températures de chauffage (cycle 2).	54
.....	54
Figure IV.21 : Diffractogrammes de CAN3 à différentes températures de chauffage (cycle 2).	55
.....	55
Figure IV.22 : Thermogrammes de refroidissement, cycle 2.	55
Figure IV.23 : Diffractogrammes de refroidissement à la température ambiante, cycle 2.	56
Figure IV.24 : Cartographie X de l'alliage CAN1.	57
Figure IV.25 : Cartographie X de l'alliage CAN2.	58
Figure IV.26 : Cartographies X de l'alliage CAN3.	59
Figure IV.27 : Analyses qualitatives de CAN1.	60
Figure IV.28 : Analyses qualitatives de CAN2.	61
Figure IV.29 : Analyses qualitatives de CAN3.	62
Figure IV.30 : Micrographie en microscopie électronique en transmission de l'alliage CAN1.	63
.....	63
Figure IV.31 : Micrographies en microscopie électronique en transmission de l'alliage CAN2.	64
.....	64
Figure IV.32 : Micrographie en microscopie électronique en transmission de l'alliage CAN3.	64
.....	64
Figure V.1 : Microstructure du témoin, de l'alliage Cu-Al-Be.	68
Figure V.2 : Thermogrammes du témoin de l'alliage Cu-Al-Be.	68
Figure V.3 : Thermogrammes de chauffage/refroidissement du témoin.	69
Figure V.4 : Micrographies électroniques à balayage relatives à la précipitation des phases d'équilibre.	74
Figure V.5 : Diffractogrammes de l'alliage Cu-Al-Be pour différents temps de maintien à 350 °C.	75
Figure V.6 : Thermogrammes de l'alliage Cu-Al-Be pour différents temps de maintien.	76
Figure V.7 : Variation des températures de transformation en fonction du temps de maintien.	77
.....	77
Figure V.8 : Enthalpies de transformation pour différents temps de maintien.	78
Figure V.9 : Evolution des étalements de transformation pour différent temps de maintien.	78
Figure V.10 : Intensités des pics de transformation pour différents temps de maintien.	79
Figure V.11 : Cycle thermique du traitement de vieillissement effectué en DSC.	80
Figure V.12 : Thermogrammes de refroidissement des différents cycles de vieillissement effectués en DSC.	81
Figure V.13 : Thermogrammes de chauffage des différents cycles de vieillissement effectués en DSC.	81
Figure V.14 : Evolution des températures de transformation.	82
Figure V.15 : Evolution des enthalpies de transformation.	82
Figure V.16 : Evolution de l'hystérésis de transformation.	83
Figure V.17 : Evolution de l'étalement des transformations.	83
Figure V.18 : Evolution des intensités de transformation.	84

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1 : Analyses chimiques des alliages étudiés.....	32
Tableau IV.1 : Températures de transformation, enthalpie et entropie du cycle 1.....	65
Tableau IV.2 : Températures de transformation, enthalpie et entropie du cycle 2.....	65
Tableau V.1 : Analyse quantitative de la zone claire du joint de grain pour le temps de maintien de 175h.....	74
Tableau V.2 : Analyse quantitative de la zone sombre du joint de grain pour le temps de maintien de 175h.....	74

LISTE DES SYMBOLES

<i>Phase</i>	<i>Caractéristique</i>	<i>Structure</i>
β	Phase d'équilibre austénitique mère, malléable	Cubique centrée désordonnée
α	Phase d'équilibre, malléable	Cubique à face centré
γ_2	Phase d'équilibre, dure et fragile	Cubique complexe
α_2	Phase d'équilibre	Cubique à face centrée ordonnée
β_1	Phase hors équilibre austénitique intermédiaire	Cubique centrée ordonnée
β'	Phase hors équilibre	Orthorhombique (9R)
β'_1	Phase hors équilibre	Orthorhombique (18R)
γ'_1	Phase hors équilibre	Hexagonale (2H)

LISTE DES ABREVIATIONS

AMF	Alliage à mémoire de forme
CAN1	85,67 (%.Poids) Cu - 9,9 (%.Poids) Al- 4,43 (%.Poids) Ni
CAN2	84,68 (%.Poids) Cu – 11,25 (%.Poids) Al- 4,07 (%.Poids) Ni
CAN3	83,84 (%.Poids) Cu – 11,79 (%.Poids) Al- 4,37 (%.Poids) Ni
CAN4	84,17 (%.Poids) Cu – 11,63 (%.Poids) Al- 4,20 (%.Poids) Ni
CAB	88,06 (%.Poids) Cu – 11,42 (%.Poids) Al- 0,52 (%.Poids) Be
DSC	Différentielle scanning calorimetry
MET	Microscope électronique en transmission
MEB	Microscope électronique à balayage
EDS	Scanning dispersion energy
STEM	Scanning transmission electron microscopy
DRX	Diffraction des rayons X

Introduction générale

Découvert vers 1940 aux Etats-Unis, l'effet de mémoire de forme est resté longtemps une curiosité de laboratoire. Un alliage à mémoire de forme est un matériau susceptible, après une déformation apparemment plastique, de retrouver sa forme initiale par un simple chauffage. De plus, par un traitement thermomécanique adéquat, ce genre de matériaux, appelés également "matériaux intelligents", sont capables de mémoriser deux formes distinctes, l'une dite de haute température et l'autre de basse température. Le passage d'une forme à une autre s'effectue, uniquement, par changement de température sans aucune sollicitation mécanique extérieure.

Le phénomène d'effet de mémoire de forme résulte d'une transformation martensitique thermoélastique. Un matériau présentant une telle transformation peut subir une déformation en phase martensitique et retrouver son état initial (non déformé) quand il est porté en phase austénitique intermédiaire (phase mère).

Le caractère de martensite thermoélastique a été observé sur divers alliages (Ni-Ti, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Be, Au-Cd, Ag-Cd,....etc.). A ce jour l'intérêt porté aux alliages à mémoire de forme reste d'actualité. A titre d'exemple, l'idée de réduire le bruit des moteurs d'avion à l'aide de matériaux à mémoire de forme est d'actualité. Le principe est la conception de dentelures en alliage à mémoire de forme qui changent de forme en fonction du gradient de température (faible au sol et élevé en altitude où l'air est plus froid). Le second exemple, concerne l'invention récente d'un alliage à mémoire de forme Ni-Ti-Cu. Cet alliage présente la force d'activation la plus élevée, parmi les alliages à mémoire de forme connus jusqu'à lors. On voit aisément à travers ces deux exemples que l'avenir industriel des alliages à mémoire de forme réserve encore de nombreuses surprises. Il suffira juste à l'homme de continuer à s'intéresser aux développements de ce genre de matériaux en prenant en compte le fait que le choix de l'alliage puisse répondre à certaines exigences, qui dépendent du domaine d'utilisation. Un alliage convenable présente une stabilité des points caractéristiques de la transformation martensite \leftrightarrow austénite, une faible hystérésis et un taux élevé de déformation superélastique. D'autres caractéristiques sont parfois recherchées telles que la résistance mécanique, la résistance à la corrosion et la biocompatibilité.

Les alliages à mémoire de forme peuvent travailler dans différents domaines de température. Ainsi, dans la famille des alliages cuivreux, le système Cu-Al-Ni offrira la possibilité de travailler à des températures excédant les 200°C alors que le système Cu-Al-Be permettra de travailler dans des domaines de basses températures. Néanmoins, les alliages à mémoire de forme sont capables de perdre leurs caractéristiques lorsqu'ils subissent une surchauffe accidentelle ou lors de vieillissement. Le présent travail a pour but d'étudier le comportement structural de ces alliages par des traitements de vieillissement et de chauffage/refroidissement afin de comprendre les mécanismes régissant la perte de l'effet mémoire.

La première partie de cette étude comporte une étude bibliographique sur les familles d'alliages à mémoire de forme, axée précisément sur le système Cu-Al. Elle comporte également une étude de la nature des phénomènes physiques et thermodynamiques s'y déroulant. Les procédures expérimentales d'élaboration, de traitements thermiques et de caractérisations comportant la microcalorimétrie différentielle (DSC), la diffraction des rayons X en température et à l'ambiante, la microscopie optique, la microscopie électronique en transmission et à balayage, l'analyse par STEM et par EDS sont présentées dans la seconde partie de cette étude. Quant à la partie résultats, elle concerne d'une part des alliages hypoeutectoides du système Cu-Al-Ni et d'autres parts le système Cu-Al-Be. Dans le cas du système Cu-Al-Ni nous avons tout d'abord étudié les structures d'équilibre, pour ensuite

porter un intérêt particulier sur la nature des phases pouvant se former à travers divers cycles de traitements thermiques effectués, de la température ambiante à une température bien supérieure à celle du palier eutectoïde, et cela à partir d'un état hors équilibre avec pour points de transformation des températures élevées. Par contre, dans le cas du système Cu-Al-Be nous nous sommes intéressés particulièrement à la nature de la précipitation à travers des vieillissements effectués à la température de 350°C pour différents temps de maintien. Nous avons également étudié l'évolution des points de transformation en fonction de la durée cumulée de vieillissement à la dite température. Quant à la dernière partie, celle-ci comporte une conclusion générale dans laquelle nous présentons les principaux résultats découlant de ce travail.

Chapitre I

Les familles d'alliages à mémoire de forme

I.1 Introduction

Depuis leur découverte il y a maintenant plus de 50 ans, l'étude des alliages à mémoire de forme (AMF) ne cesse de se développer tant du point de vue théorique afin de comprendre les aspects physico chimiques qui régissent leurs comportements, que du point de vue des applications de plus en plus diversifiées. On peut dire que les AMF se distinguent des autres alliages conventionnels par le fait que leur microstructure possède après trempe, deux ou plusieurs formes cristallographiques de martensite ayant des propriétés de réversibilité. Cette propriété permettant le passage réversible entre la phase mère et la phase martensite est dite thermoélastique lorsque la transformation est induite sous l'action d'une variation de température. Elle est dite superélastique lorsqu'elle se produit sous l'effet d'une modification de la contrainte extérieure à une température fixe. Les alliages à mémoire de forme sont divisés en famille à savoir : base cuivre, base fer, Ag-Cd, Au-Cd, Ti-Ni ...etc. Les alliages Ti-Ni présentent un grand potentiel d'application en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques, de la bonne stabilité de leurs propriétés mémoire de forme, mais surtout en raison de leur compatibilité biologique (exemple dans le cas des pathologies de scoliose...etc.), cependant ils sont trop coûteux. Les cuivreux et particulièrement le système Cu-Al-Ni possède des propriétés thermoélastiques dites hautes températures comparées aux autres types d'alliages. Ils ont de ce fait, un bon compromis entre coût et propriétés.

I.2 Les alliages à base cuivreuse

Le principal avantage des alliages à base cuivreuse et le facteur économique. La relation coût/bénéfice rend ces alliages très compétitifs pour des applications industrielles de l'effet mémoire de forme. Les alliages à mémoire de forme (A.M.F) à base cuivreuse sont pour la plupart des dérivés des systèmes suivants à savoir le Cu-Zn, Cu-Al et Cu-Sn (figure I.1).

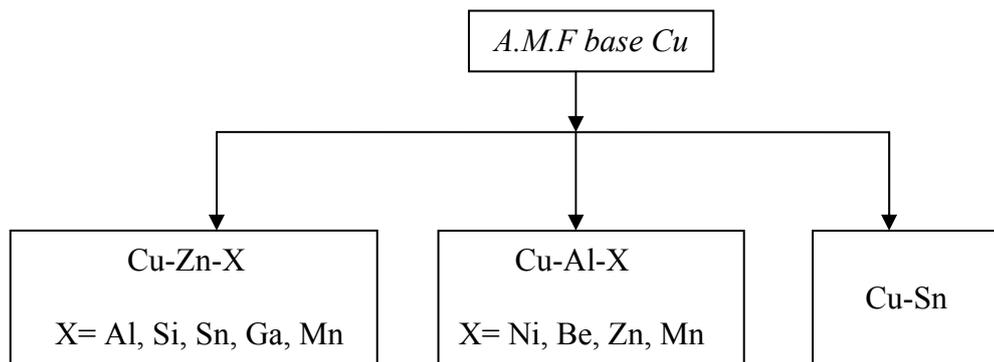


Figure I.1 : Classification de la famille des alliages à base cuivreuse

Indiquons, par ailleurs que le système Cu-Sn est le moins utilisé du fait de sa faible résistance aux vieillissements à températures modérées, et le caractère moins thermoélastique de sa transformation.

I.2.1 Le binaire Cu-Al

La dernière version du diagramme binaire Cu-Al, figure I.2, donnée par [MUR86] dans sa partie riche en cuivre présente un domaine de stabilité en forme de "V" comportant la structure monophasée β . La forme du domaine aura pour conséquence une restriction des compositions pour lesquelles les alliages ont cette structure monophasée à température élevée.

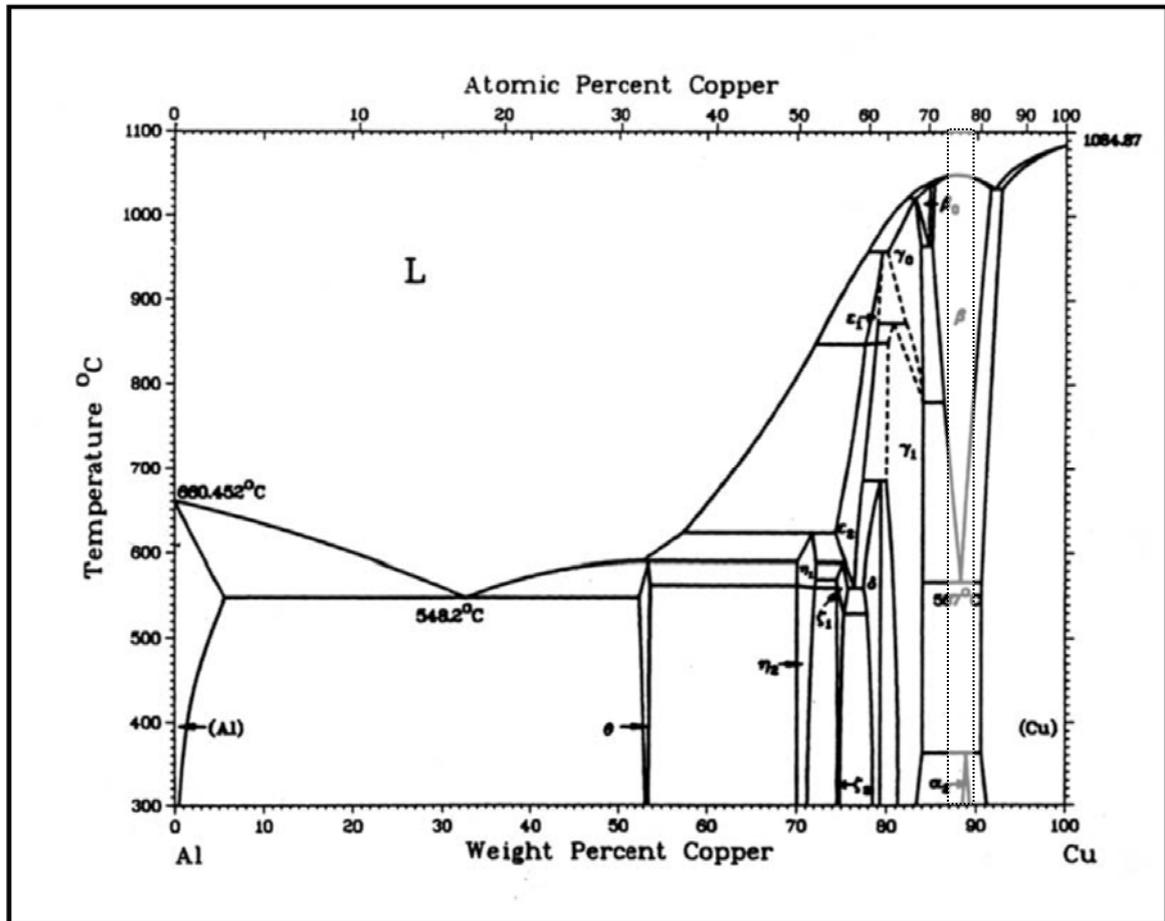


Figure I.2 : Diagramme binaire Cu-Al.

I.2.2 Les phases d'équilibre

Les alliages AMF à base Cu-Al se trouvent dans un domaine assez restreint en composition. En pratique, la teneur en Al dans l'alliage est comprise entre 11 et 14 % masse. D'après le diagramme d'équilibre (figure I.3), quatre phases d'équilibre sont susceptibles de se former dans ce domaine : β , α , γ_2 , α_2 que nous allons décrire d'une manière générale.

La phase β : considérée comme phase mère car elle dissout tous les éléments d'alliage dans un domaine de composition en forme de V. Sa structure est cubique centrée désordonnée : les atomes de cuivre et d'aluminium occupent alors aléatoirement les sites du réseau. Elle 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. A haute

température, sa structure est du type A2. Après un refroidissement, elle subit une transition d'ordre des premiers voisins pour avoir un ordre de type B2 (cubique simple) avec pour paramètre de maille $a = 2,91 \text{ \AA}$. Un nouveau refroidissement, produira en principe un ordre de type DO₃ ($a = 5,82 \text{ \AA}$) de maille cubique à face centrée. La stœchiométrie de cette phase est soumise à plusieurs controverses. En effet [LLE63] a étudié cette phase dans le système binaire Cu-Al et a trouvé que la phase β devrait avoir une stœchiométrie de type AlCu₄ et non pas AlCu₃ comme utilisé communément dans la littérature. Ces travaux ont été récemment confirmés par [CHA03] lors de l'étude des phases d'équilibre.

La phase α : Elle peut se former soit directement au refroidissement à partir de la phase liquide pour de faibles teneurs en aluminium, soit par décomposition de la phase β . Cette solution solide qui cristallise dans le système cubique à faces centrées, possède un paramètre de réseau variant en fonction de la composition. A température ambiante, pour des teneurs en aluminium variant de 0 à 9% en poids dans l'alliage binaire, ce paramètre varie de 3,61 à 3,66 Å. Elle est malléable et se prête bien à la mise en forme.

La phase γ_2 : De composition stœchiométrique Cu₉Al₄, se caractérise par une structure cubique complexe, de paramètre cristallin égal à 8,707 Å [ARN78, PER03]. Cette phase est dure et fragile. Elle confère à l'alliage des propriétés mécaniques peu intéressantes. Sa précipitation a pour origine l'instabilité thermique de la phase β aux températures supérieures à 220 °C [REC03,PER04].

La phase α_2 : A la température de 363°C, une transformation péritectique a lieu entre les phases α et γ_2 pour former la phase α_2 . Le diagramme d'équilibre ainsi défini n'est valable que pour des vitesses de refroidissement très lentes. Si la transformation eutectique nécessite une vitesse de refroidissement inférieure à 2°C/min, la transformation péritectique (10,8-11,8% en poids d'aluminium) n'est observable qu'après des recuits de plusieurs mois [JEW64]. La structure de cette phase est cubique à face centrée ordonnée avec un paramètre de maille de 3,678 Å.

I.2.3 Les phases hors équilibre

Si le refroidissement est suffisamment rapide, les transformations prévues par le diagramme d'équilibre ne sont plus observées. La phase mère β désordonnée passe à un état ordonné dénommée β_1 , à une température inférieure à la température du palier eutectique avant de se transformer en martensite.

La trempe de la phase mère β conduit selon la teneur en aluminium à différents types de martensite (figure I.3). Pour une teneur inférieure à 10% en poids d'aluminium, nous aurons la formation de la martensite de type β' , issue directement de la phase β . Elle correspond à un empilement de plans de type compact suivant la séquence : ABC BCA CAB ; A, B et C désignant les trois positions possibles des plans compacts ; d'où l'appellation de 9R.

Pour des teneurs comprises entre 10 et 11,6% en poids d'aluminium nous aurons la présence de $\beta' + \beta_1'$ issue de β désordonnée et β_1 ordonnée. La martensite β_1' est identique à β' du point de vue géométrique concernant la position des atomes, elle n'en diffère que par

leur nature. La mise en ordre de la phase mère $\beta \rightarrow \beta_1$ est héritée dans la martensite. Il ressort alors que l'on doit distinguer six types de plans compacts AA' BB' CC'. La séquence devient AB'C B'CA CA'B A'BC' BC'A C'AB' ; la description la plus courante du réseau correspondant se fait par une symétrie orthorhombique 18R.

De 11,6 à 12,5% en poids d'aluminium nous aurons β_1' issue de β_1 . La présence du mélange de martensite ($\beta_1' + \gamma_1'$) est obtenue pour les teneurs comprises entre 12,5% à 13,2% en poids d'aluminium. La martensite γ_1' est caractérisée par un comportement moins thermoélastique (plus forte hystérésis, apparition de saccades). Sa structure dite 2H est un empilement de type AB AB hexagonal compact.

Notons par ailleurs, qu'il existe des martensites induites sous contraintes. Ainsi, γ_1' est susceptible d'évoluer si on lui applique une contrainte. Elle se transformera alors en martensite β_1' .

Pour des teneurs comprises entre 13,2 et 14 % en poids d'aluminium, nous aurons la martensite γ_1' .

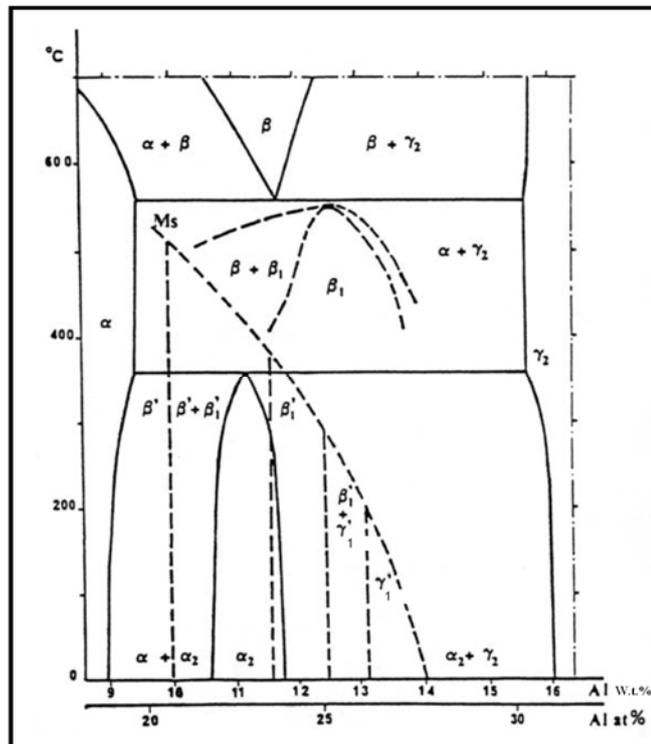


Figure I.3 : Diagramme métastable (- - -) superposé au diagramme stable (—) du système binaire Cu-Al, partie riche en cuivre [HAN58].

I.3 Effet de l'addition d'un troisième élément

L'addition d'un troisième élément dans le système binaire aura pour effet la modification de la phase β ordonnée. L'ordre DO_3 parfait ne peut exister en toute rigueur pour la stœchiométrie de cette phase. Pour un excès d'Al, les positions Cu ont un faible pourcentage statistique d'occupation Al, alors que pour un excès de Cu ce sont les positions Al qui ont un faible pourcentage statistique d'occupation Cu. L'ajout d'un troisième élément

X = (Ni, Be) permettrait, en principe, un ordre DO_3 pour des compositions proches de $(Cu-X)_3-Al$ où on ne distinguera pas les atomes Cu et X, ceci pour des pourcentage en X faibles. Dans le cas où X est plus important, on pourrait obtenir un ordre proche de celui de Eusler dont la stœchiométrie est Cu_2AlX , donc de structure ordonnée de type $L2_1$ [PER02]. Rappelons que la différence entre les deux ordres DO_3 et $L2_1$ réside essentiellement dans la nature des atomes en présence (figure I.4).

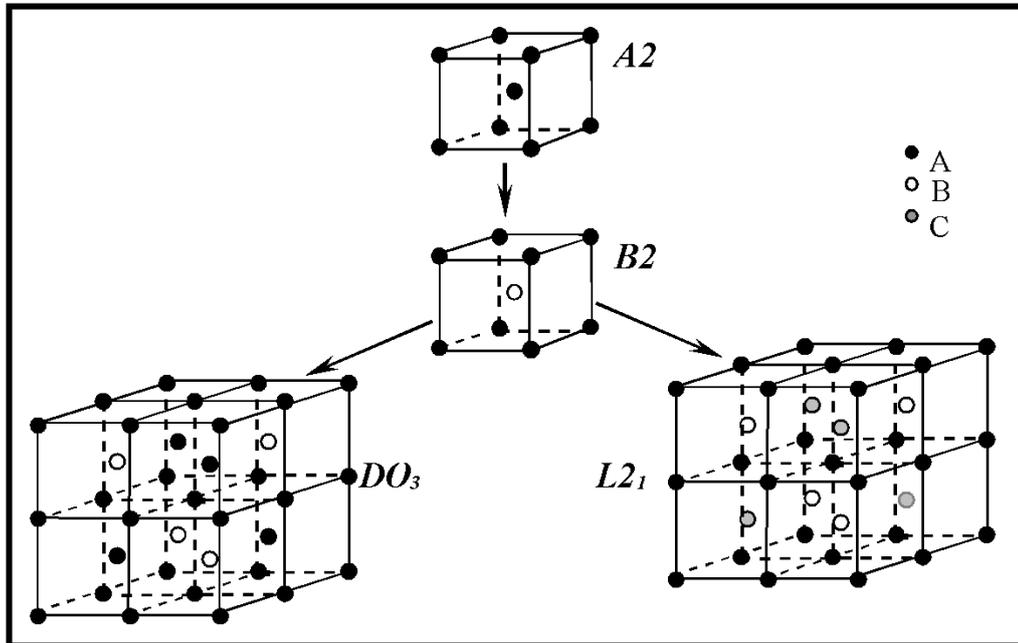


Figure I.4 : Représentation atomique des structures.

I.4 Le système Cu-Al-Ni

L'addition du nickel en faible proportion en substitution du Cu provoque un déplacement de la zone de stabilité de la phase β vers des concentrations plus élevées en aluminium et modifie très peu la température M_s . Le palier eutectoïde quant à lui ne change pas de température (figure I.5).

Pour ce qui est des phases hors équilibre, le domaine d'apparition des différentes martensites $9R(\beta')$, $18R(\beta'_1)$ et $2H(\gamma'_1)$ évoluera vers des concentrations plus élevées [BOU97,CHE04]. Par exemple pour un pourcentage donné en aluminium, nous pourrions obtenir une transformation de type $9R$ au lieu de $2H$.

I.5 Le système Cu-Al-Be

L'adjonction du béryllium en faible proportion a des effets sur le diagramme d'équilibre et la température de transformation martensitique [BEL90,BEL91]. Premièrement, le palier eutectoïde baisse en température par rapport au binaire Cu-Al. Deuxièmement, et contrairement à l'effet du Ni, le domaine de la phase β ne change pas en composition (figure I.6). Finalement, la nature de la transformation $\beta \rightarrow$ martensite n'est pas affectée, comme dans le cas de l'alliage Cu-Al-Ni.

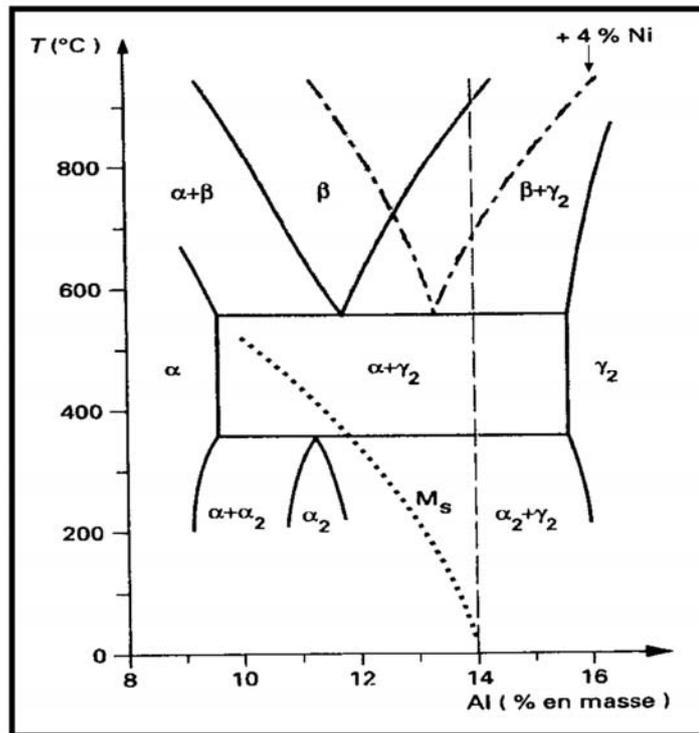


Figure I.5 : Diagramme de phase Cu-Al, avec addition de 4% en poids de Ni, (..... diagramme métastable).

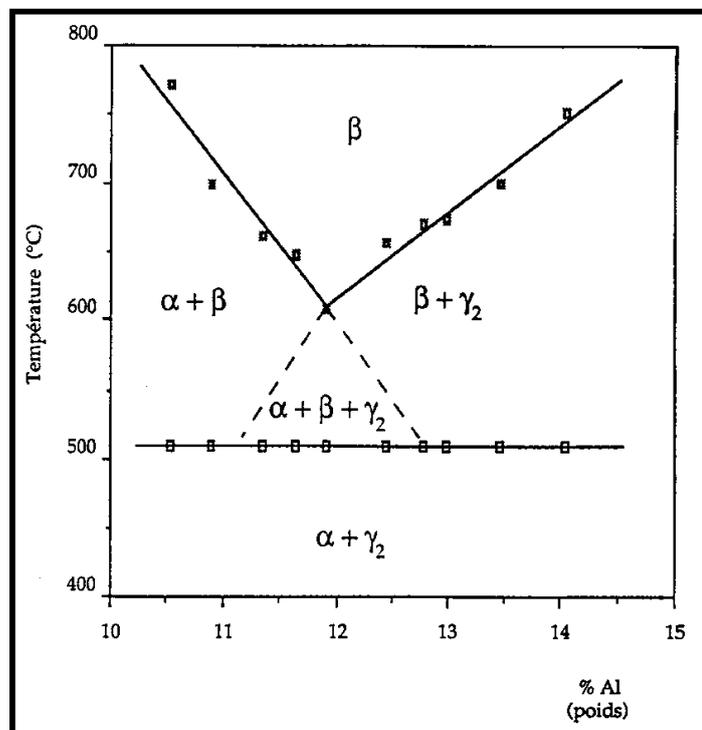


Figure I.6 : Diagramme de phase Cu-Al, avec addition de 0,47% en poids de Be.

Chapitre II

La transformation martensitique

II.1 Définition

La transformation martensitique est une transformation displacive du premier ordre. Le terme displacive signifie que le déplacement des atomes est faible (très inférieurs aux distances interatomiques) et se produit de façon corrélée. Cette particularité de mobilité des atomes, ne mettant pas en jeu de diffusion, ne dépend pas de la température. Il n'y a donc pas modification de la composition chimique ni de l'ordre atomique, héritant ainsi de l'ordre et de la composition chimique de la phase mère.

La transformation martensitique étant du premier ordre signifie que les deux phases, haute et basse température, sont séparées par une interface nette. Cette interface est un plan invariant, appelé plan d'habitat ou plan d'accolement. La transformation est aussi caractérisée par l'existence d'une hystérésis et d'une enthalpie de transformation.

Afin de parfaire la définition de transformation displacive du premier ordre, il convient d'ajouter à cette définition "à déformation homogène du réseau" [COH79]. Le changement de structure cristalline entre la phase mère et la phase martensitique peut donc être représenté, à une rotation près, par une déformation homogène du réseau de la phase mère résultant principalement d'un cisaillement.

II.2 Caractéristiques générales de la transformation martensitique

II.2.1 Caractéristiques géométriques

Le cisaillement entraîne une déformation macroscopique de la surface de l'échantillon qui est visible au microscope optique. Géométriquement, elle peut être décrite comme étant une déformation homogène du réseau qui peut être accompagnée par des déplacements d'atomes à l'intérieur de la maille appelé : shuffle (figure II.1). En fait, il existe en plus de la déformation homogène du réseau, des déformations additionnelles (glissement ou micromaclage et rotation rigide du réseau) sans modifier la structure de la martensite (à réseau invariant).

A partir d'un monocristal d'austénite (phase mère), il existe 24 possibilités d'orientation des variantes de martensite, ceci grâce à la haute symétrie du système cubique. En absence de contraintes extérieures, les variantes sont équiprobables et les déformations associées se compensent. Ce groupe de variantes dites autoaccommodantes, autorise une transformation sans déformation macroscopique (sans changement de volume) ; mais à l'échelle du microscope optique on peut observer les reliefs caractéristiques de la transformation (figure II.2).

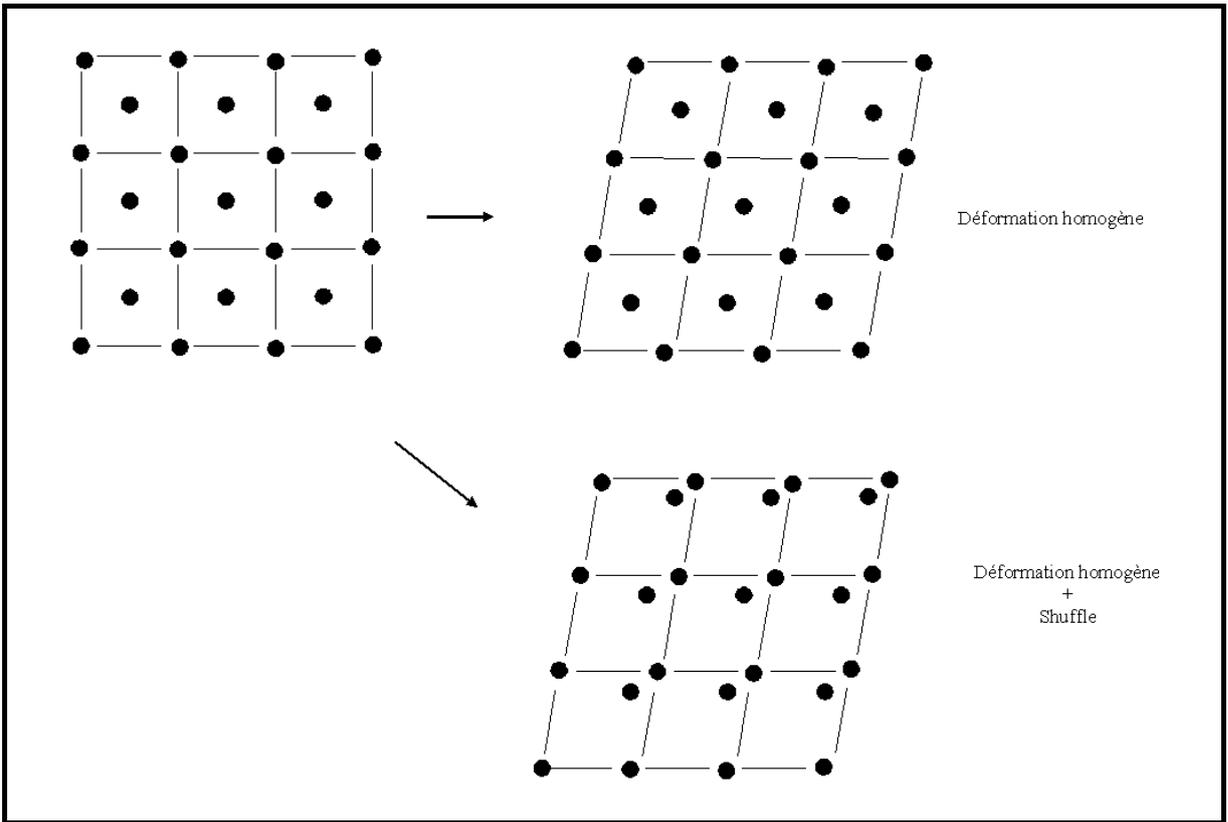


Figure II.1 : Déformation homogène de réseau-cisaillement avec ou sans shuffle.

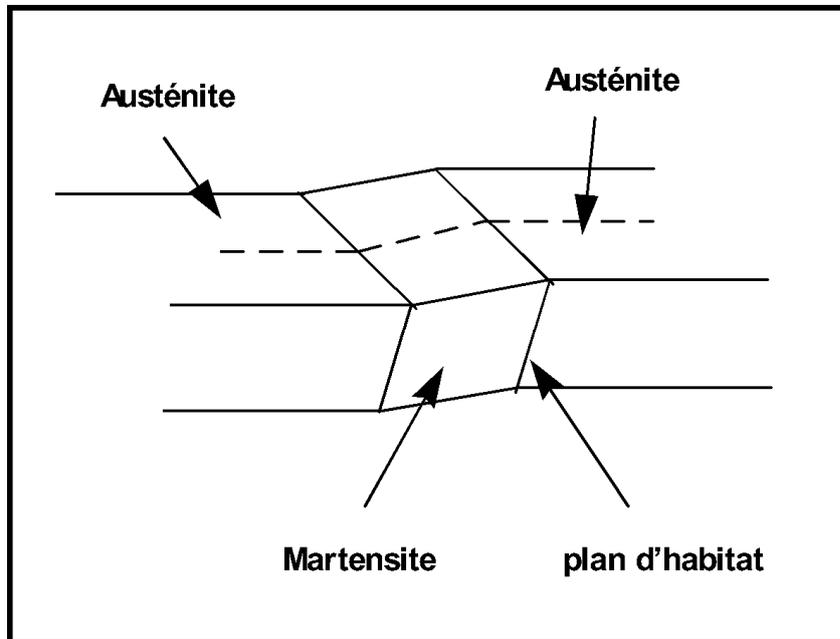


Figure II.2 : Effet macroscopique produit par l'apparition d'une plaquette de martensite dans un monocristal d'austénite.

II.2.2 Caractéristiques physiques

Dans la famille des alliages non ferreux, la transformation martensitique peut se subdiviser en trois groupes. Cette classification est fondée sur les caractéristiques communes aux alliages de chaque groupe. Les alliages appartenant au premier groupe sont tous des solutions solides constituées d'éléments qui, dans leur forme pure, présentent une transformation de phase allotropique. Les alliages du second groupe possèdent en commun une phase mère β intermétallique de structure cubique centrée. Dans la plupart des alliages appartenant à ce groupe, la transformation martensitique est précédée d'une ou plusieurs réactions ordre/désordre ; la martensite hérite alors de l'état d'ordre existant dans la phase mère β à la température M_s . A ce second groupe appartiennent tous les alliages à mémoire de forme non ferreux commercialisés. Le troisième groupe quant à lui se caractérise par l'existence d'une transformation cubique-tétraogonale. Dans la plupart des alliages, la tétraogonalité, ou déviation par rapport à $c/a = 1$, est très faible à la température de transformation. Cette déviation augmente ensuite de façon monotone quand le refroidissement est poursuivi au-dessous de la température de transformation.

II.2.2.1 Les martensites thermoélastiques et non thermoélastiques

La différence entre les martensites thermoélastiques et les martensites non thermoélastiques s'opère au niveau des mécanismes de croissance de la martensite. Dans le cas de la martensite thermoélastique, la transformation se produit par une croissance continue de la phase martensitique pendant le refroidissement. Si le refroidissement cesse, la transformation et la croissance des plaquettes s'arrête également, dès que l'on reprend le refroidissement, la croissance de la martensite reprend. Au chauffage, la transformation inverse est obtenue par un mouvement de retour des interfaces, et la phase mère est totalement restaurée. En revanche, dans le cas des martensites non thermoélastique, aussitôt qu'une plaquette s'est développée jusqu'à une certaine taille suite au refroidissement, elle cesse alors de croître, même si le refroidissement est poursuivi ; l'interface est devenue immobile. On dit alors que les transformations martensitiques non thermoélastiques sont anisothermes. Cela veut dire qu'à chaque température comprise entre M_s et M_f correspond un taux de martensite formé. La transformation inverse ne se produit pas par mouvement de retour de l'interface, mais plutôt par germination de l'austénite au sein des plaquettes de martensite. Dans certains cas, l'hystérésis de la transformation n'a pas lieu. Cela est dû au fait qu'au-dessous du point A_s apparaît un phénomène de diffusion modifiant la nature de la martensite, c'est le cas des aciers au carbone.

II.2.2.2 Les températures de transformation

Quelque soit la nature de la transformation martensitique, celle-ci possède des températures caractéristiques qui définissent les points de début et de fin de la transformation. Au cours du refroidissement la transformation directe débute à une température M_s (martensite start) et se termine à une température M_f (martensite finish). Au chauffage, la transformation inverse débute à la température A_s (austénite start) et se termine à la température A_f (austénite finish). Ainsi, le passage de la phase mère à la phase martensitique

et inversement étant fonction des températures suscitées, celles-ci formeront alors une hystérésis et des étalements (figure II.3) :

Hystérésis : largeur H_T mesurée à 50% de transformation, exprimée en kelvin

Etalements : différences exprimées en kelvin

$E_c = A_f - A_s$ (étalement au chauffage)

$E_r = M_s - M_f$ (étalement au refroidissement)

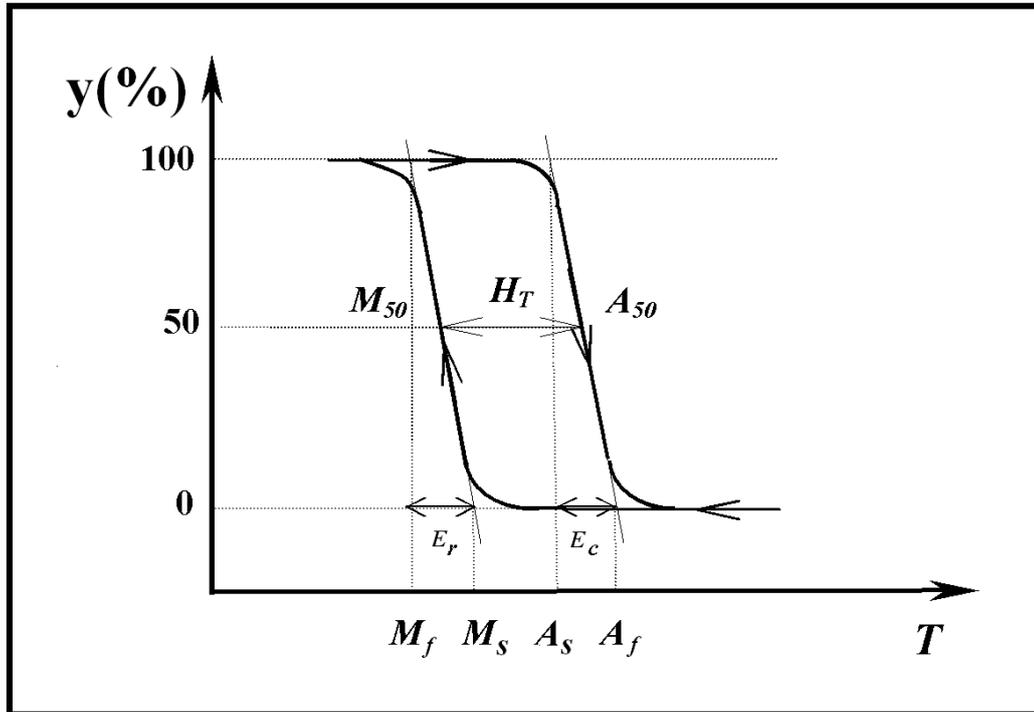


Figure II.3 : Courbe schématique de l'évolution de la transformation martensitique thermoélastique.

Les températures de transformation dépendent essentiellement de la composition de l'alliage [VAS82] mais aussi d'autres facteurs, tels que le passé thermomécanique [RAP75], de la taille des grains [DEW85],etc.

II.2.2.3 Classification des transformations martensitiques

Il existe deux grandes classes de transformation martensitique. Celles-ci sont classées suivant l'amplitude de l'hystérésis (figure II.4).

- Les transformations de type "burst" : se déroulant par saccade, présentent une hystérésis importante du fait que la nucléation soit difficile, et cela, en raison de l'énergie de déformation mise en jeu. Par conséquent, la croissance s'effectue par un processus d'avalanche à une vitesse proche de celle du son. Ainsi, la martensite croît rapidement jusqu'à ce qu'elle soit arrêtée par une autre aiguille ou par un joint de grain [POP64, POP70]. A titre d'exemple, on rencontre ce type de transformation dans les alliages Fe-Ni.

- Les transformations de type "thermoélastique" : présentent une faible hystérésis. La germination de la martensite est la plus facile, et la croissance i.e. le mouvement des interfaces austénite-martensite s'effectue par une succession des positions d'équilibre en fonction des forces en présence : motrice à cause de la différence d'énergie libre entre les deux phases et résistive à cause de l'énergie élastique emmagasinée et de l'énergie d'interface. La croissance des aiguilles de martensite est régie par la variation de la température. A une température donnée située entre M_s et M_f l'interface austénite-martensite est immobile, et la variation de la température entraîne le déplacement des interfaces dans un sens ou dans un autre. Il existe deux types de transformations thermoélastiques [ZHO88] : le type I à faible étalement ($M_f < M_s < A_s < A_f$) et le type II à étalement plus important ($M_f < A_s < M_s < A_f$).

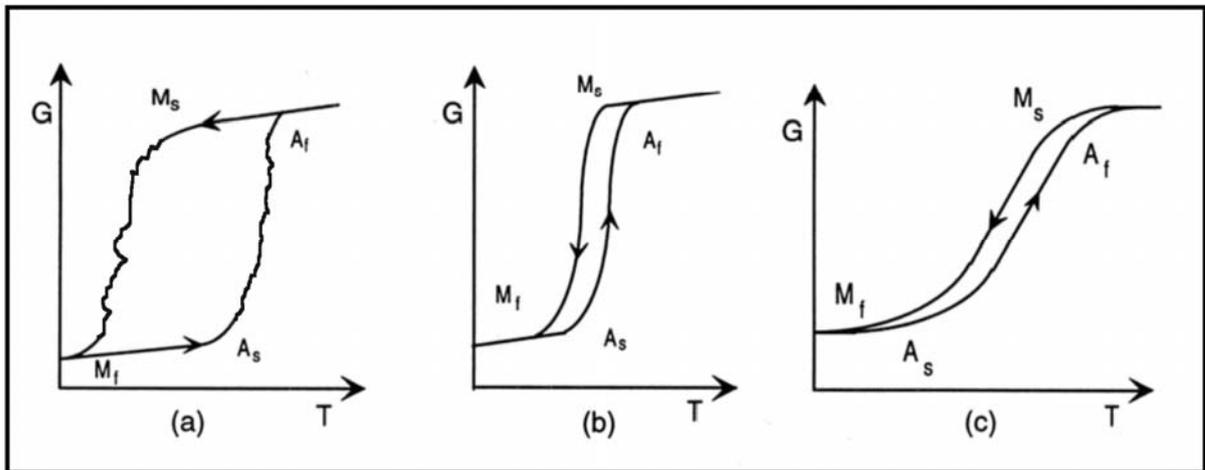


Figure II.4 : Classification des transformations martensitiques. (a) burst, (b) thermoélastique type I, (c) thermoélastique type II.

II.3 Thermodynamique de la transformation

D'un point de vue thermodynamique, on peut considérer les phases d'un matériau ayant subi une transformation sans diffusion comme un système à un seul composant chimique. Le système est donc constitué de deux phases solides de structures cristallographiques différentes ; mais de composition chimique identique. Ce système est soumis à l'action de deux forces, l'une chimique et l'autre non chimique, la condition d'équilibre entre ces deux forces est régie par le comportement thermoélastique du matériau.

$$\Delta G_c + \Delta G_{nc} = 0 \quad (\text{II-1})$$

Avec : ΔG_c : Enthalpie libre pour la force chimique.

ΔG_{nc} : Enthalpie libre pour la force non chimique.

- Les forces chimiques sont définies par la différence entre les enthalpies libre de Gibbs de la phase mère et de la martensite. La relation entre les enthalpies libres de la phase mère (A) et de la phase martensitique (M) peut être représentée par la (figure II.5).

D'une manière générale, l'énergie libre de la transformation est définie par :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{II-2})$$

Pour une température d'équilibre $T=T_0$ égale à [KAU56,SAL79]: $T_0 = 0,5 (M_s + A_s)$

$\Delta G^{M \rightarrow A} = 0$ et $\Delta G^{A \rightarrow M} = 0$ qui peuvent être approximées comme suit [XU95] :

$$\Delta G^{M \rightarrow A} = G^A - G^M = \Delta H^{M \rightarrow A} - T \Delta S^{M \rightarrow A}, \text{ et qui donnera } \Delta S^{M \rightarrow A} = \Delta H^{M \rightarrow A} / T_0.$$

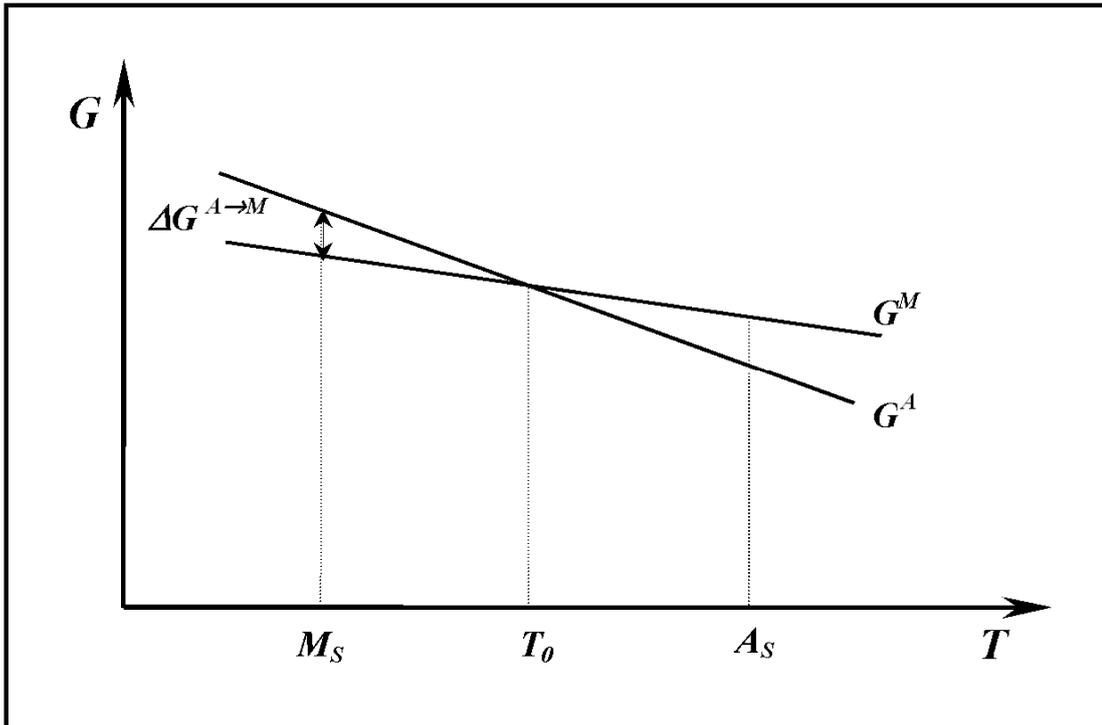


Figure II.5 : Représentation schématique des enthalpies de la phase mère (A) et de la martensite (M), en fonction de la température.

- Les forces non chimiques relevant donc de la mécanique sont : l'énergie élastique et l'énergie de friction. La première étant un terme correspondant d'une part à l'énergie d'interface entre une aiguille de martensite et l'austénite et d'autre part à l'énergie de déformation élastique associée à la formation d'une aiguille de martensite. Cette énergie emmagasinée est restituée au chauffage lors de la transformation inverse. Du fait que l'interface austénite-martensite est cohérente, l'énergie d'interface est petite devant l'énergie de déformation élastique. De ce fait, le premier terme de l'énergie non chimique se résume essentiellement à l'énergie élastique emmagasinée pendant la transformation. Le second terme des forces non chimiques correspond à une énergie dissipée par "friction" associée au mouvement d'interface et leurs interaction avec les défauts (dislocations, lacunes, fautes d'empilements,...etc.).

Les équations d'équilibre thermodynamiques sont les suivantes :

Transformation directe : $A \rightarrow M$ ($M_f < T < M_s$) :

$$\Delta G_c^{A \rightarrow M} + \Delta G_{el}^{A \rightarrow M} + \Delta G_f^{A \rightarrow M} = 0 \quad (\text{II-3})$$

Avec : $\Delta G_c^{A \rightarrow M}$: terme d'énergie chimique, négatif

$\Delta G_{el}^{A \rightarrow M}$ et $\Delta G_f^{A \rightarrow M}$: respectivement, terme d'énergie élastique et terme d'énergie de friction, ils sont tous deux positifs.

Transformation indirecte : $M \rightarrow A$ ($A_s < T < A_f$) :

$$\Delta G_c^{M \rightarrow A} + \Delta G_{el}^{M \rightarrow A} + \Delta G_f^{M \rightarrow A} = 0 \quad (\text{II-4})$$

Avec : $\Delta G_{el}^{M \rightarrow A} < 0$ et $\Delta G_f^{M \rightarrow A} > 0$

$\Delta G_c^{M \rightarrow A} > 0$, si $T < T_0$ ou $\Delta G_c^{M \rightarrow A} < 0$, si $T > T_0$

II.3.1 Etalement de la transformation

Il a été observé que c'est l'énergie élastique emmagasinée pendant la transformation qui est responsable de l'étalement en température. Ceci a pu être mis en évidence par [SAL79] qui a montré qu'un monocristal d'austénite qui se transforme en un monocristal de martensite sans énergie élastique emmagasinée aura un étalement en température nul ($M_s = M_f$ et $A_s = A_f$) ; alors que si on forme une martensite polyvariante, l'énergie élastique emmagasinée augmente avec la fraction de martensite formée. On observe alors un étalement en température.

II.3.2 Hystérésis de la transformation

L'hystérésis de la transformation est due principalement à l'énergie dissipée par friction. Selon certains travaux [ORT88], cette énergie serait dissipée non pas sous forme calorifique mais, sous forme d'ondes mécaniques (ondes ultrasonores). Leurs mesures expérimentales en calorimétrie et en émission acoustique ont montré que $\Delta H^{A \rightarrow M}$ est légèrement inférieur à $\Delta H^{M \rightarrow A}$ et une forte activité ultrasonore lors de la transformation directe et inverse.

II.3.3 Transformation isotherme sous contrainte

D'après [WOL79,ORT89] on peut considérer la contrainte comme étant une variable thermodynamique. Sur un monocristal à l'état austénitique, l'application d'une contrainte σ_{ij} fournit un travail mécanique au cristal :

$$dW = V_0 \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} \quad (\text{II-5})$$

Où V_0 est le volume initiale du cristal non déformé et $d\varepsilon_{ij}$ la déformation macroscopique.

L'équation (II-5) étant un cas particulier de l'équation suivante :

$$dW = -p dV$$

Le travail mécanique dW modifie l'énergie interne du cristal, on a alors :

$$dU = T dS + V_0 \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} \quad (\text{II-6})$$

Cette équation (II-6) est analogue à l'équation :

$$dU = T dS - p dV$$

Cependant, l'équation (II-6) est écrite ici dans une forme plus générale pour tenir compte d'un chargement extérieur quelconque.

Nous considérons dans ce qui suit le cas où, à la pression hydrostatique, s'ajoute uniquement une traction ou compression uniaxiale σ , dont on note ε la déformation associée. Dans ce cas :

$$dU = T dS + V_0 \sigma d\varepsilon - p dV \quad (\text{II-7})$$

On définit alors :

$$H = U + p V \quad (\text{II-8})$$

$$G = H - T S \quad (\text{II-9})$$

$$G^* = G - V_0 \sigma \varepsilon \quad (\text{II-10})$$

$$\text{Ce qui donne : } dH = T dS + V dp + V_0 \sigma d\varepsilon \quad (\text{II-11})$$

$$dG = -S dT + V dp + V_0 \sigma d\varepsilon \quad (\text{II-12})$$

$$dG^* = -S dT + V dp - V_0 \varepsilon d\sigma \quad (\text{II-13})$$

Ainsi, l'équilibre thermodynamique, où T , p et σ (variables contrôlables expérimentalement) sont maintenues constantes, est caractérisé maintenant par $dG^* = 0$.

II.3.3.1 Transformation sous contrainte appliquée

La transformation à l'équilibre d'un monocristal d'austénite en monocristal de martensite (dans le cas idéal) se réalisera dans des conditions de température, de pression et de contrainte uniaxiale pour lesquelles l'énergie de Gibbs généralisée G^* des deux phases devient identique :

$$\Delta G^* = \Delta U + p \Delta V - T \Delta S - V_0 \sigma \Delta \varepsilon = 0 \quad (\text{II-14})$$

Le terme $p \Delta V$ peut être considéré comme constant du fait que "p" correspond à la pression atmosphérique, il n'y aura pas d'influence sur l'équilibre thermodynamique. De plus le changement de volume ΔV accompagnant la transformation martensitique est négligeable dans la majorité des alliages à mémoire de forme. Par conséquent, même si "p" varie, une variation de "p" aura peu d'effet sur les conditions de température et de contrainte à

l'équilibre. Ainsi, l'équation (II-14) se réécrit sous la forme suivante :

$$\Delta G^* = \Delta H - T \Delta S - V_0 \sigma \Delta \varepsilon = 0 \quad (\text{II-15})$$

Il est à souligner que la quantité de chaleur latente dépend du niveau de contrainte appliqué sur le cristal :

$$Q(\sigma) = T \Delta S = \Delta H - V_0 \sigma \Delta \varepsilon \quad (\text{II-16})$$

La chaleur latente est libérée pendant la transformation directe, elle est absorbée au cours de la transformation inverse. La différence entre la chaleur latente ΔH pour la transformation sans contrainte, et la chaleur latente $Q(\sigma)$ de la transformation sous contrainte constante σ , correspond au travail ($V_0 \sigma \Delta \varepsilon$) associé au changement de forme du cristal pendant la transformation martensitique.

D'autre part au point d'équilibre de la transformation, la contrainte et la température sont mutuellement dépendantes. Cette propriété est mise en évidence en différenciant l'équation (II-15) en gardant ΔH , ΔS , $\Delta \varepsilon$ et V_0 constants pour une température donnée.

On obtient :

$$0 = 0 - dT \Delta S - V_0 d\sigma \Delta \varepsilon \quad (\text{II-17})$$

L'équation (II-17) réarrangée donnera l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$(d\sigma/dT) = - (\Delta S / V_0 \Delta \varepsilon) \quad (\text{II-18})$$

II.4 Aspect cinétique de la transformation

La cinétique globale de la transformation martensitique est contrôlée par deux processus physiques à savoir la germination et la croissance.

II.4.1 Germination

La germination est l'ensemble des phénomènes qui précèdent et conduisent à l'apparition du premier volume de martensite à partir de la phase mère.

Considérons à titre d'exemple la transformation α sursaturée $\rightarrow \alpha$ d'équilibre + β . La variation d'énergie libre associée à un processus de germination de la phase β est la somme de trois contributions possibles :

- Si ΔG_v , est la variation d'énergie libre volumique, aux températures où la phase β est stable, la formation d'un volume V de phase β conduit à une diminution de l'énergie libre d'une valeur ($V \cdot \Delta G_v$). Notons par ailleurs que ΔG_v est nulle à la température d'équilibre T_e .
- La création d'une interface de surface totale A , provoque une augmentation de l'énergie libre du germe d'une valeur $A \cdot \gamma$ (γ est l'énergie libre d'interface α/β supposée isotrope).
- Lorsque le volume du germe de phase β est différent (ce qui est généralement le cas) du

volume initialement occupé par la phase mère, l'énergie libre du germe augmente d'une valeur proportionnelle à V due à une énergie de contraintes d'accommodation par unité de volume de phase β (ΔG_s).

La variation totale d'énergie libre associée à la formation d'un germe de volume V s'écrit donc sous la forme :

$$\Delta G = - V \Delta G_v + A \gamma + V \Delta G_s = - V(\Delta G_v - \Delta G_s) + A \gamma \quad (\text{II-19})$$

En admettant que l'énergie d'interface ne dépend pas de son orientation, et en supposant que le germe a une forme sphérique de rayon r, l'équation (II-19) devient :

$$\Delta G = - (4/3 \pi r^3) (\Delta G_v - \Delta G_s) + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{II-20})$$

La variation d'énergie libre de formation d'un germe est donc fonction de sa taille r (figure II.6). Notons par ailleurs que le terme d'énergie libre de contrainte d'accommodation abaisse la force motrice effective de la transformation de $(\Delta G_v - \Delta G_s)$ qui s'annule à une température T_e' inférieure à T_e . Par exemple, dans le cas de la germination homogène à partir d'une phase pure liquide le terme ΔG_s est nul. Pour que la germination ait lieu, la force motrice doit vaincre l'accroissement d'énergie due à la formation des interfaces.

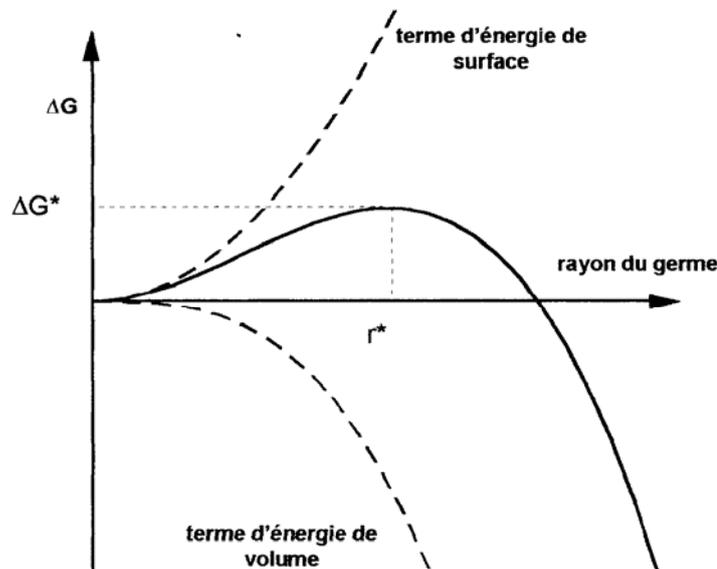


Figure II.6 : Evolution de l'énergie libre de formation d'un germe sphérique en fonction de son rayon r.

Nous constatons que si la taille des embryons est petite, c'est l'énergie d'interface ($\propto r^2$) qui est prédominante ; Les germes sont donc instables et par conséquent ils se désintègrent spontanément dans la matrice. Par contre, si la taille de l'embryon est suffisamment grande, la force motrice ($\propto r^3$) est prédominante ; les germes de telle taille peuvent évoluer et devenir

stables. Il existe donc un seuil critique de taille des embryons au-delà duquel la germination peut avoir lieu permettant d'amorcer la transformation.

Par différentiation de l'équation (II-20), on obtient la taille critique d'un germe r^* :

$$r^* = 2\gamma / (\Delta G_v - \Delta G_s) \quad (\text{II-21})$$

En remplaçant dans l'équation (II-20) on obtient :

$$\Delta G^* = 16/3 (\pi \gamma^3 / (\Delta G_v - \Delta G_s)^2) \quad (\text{II-22})$$

ΔG^* représente la barrière d'énergie libre d'activation pour la formation d'un germe de rayon critique.

Dans le cas de la formation d'un germe de martensite, la variation d'énergie libre associée à la formation d'un germe de martensite parfaitement cohérent avec la matrice mère peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta G = V \Delta G_v + V \Delta G_s + A \gamma \quad (\text{II-23})$$

Où ΔG_v est l'énergie libre volumique, ΔG_s l'énergie libre de contrainte et γ l'énergie libre d'interface. V et A sont respectivement le volume et la surface du germe.

Considérons un germe de forme sphéroïde aplati de rayon r et d'épaisseur $2c$ (figure II.7).

Si $r \gg c$, le volume de ce sphéroïde vaut : $V = 4/3 (\pi r^2 c)$, et l'aire de la surface est : $A = 2\pi r^2$.

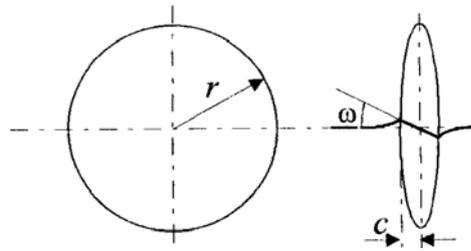


Figure II.7 : Représentation schématique d'un germe de martensite et déformation associée. ω est l'angle de cisaillement.

L'énergie de contrainte élastique créée par ce germe dans l'austénite dépend des caractéristiques propres de l'austénite (coefficient de poisson, module de cisaillement), de l'angle de cisaillement et de la forme du germe de martensite. ΔG_s peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta G_s = \sigma (c/r)$$

D'où, l'expression générale de la variation d'énergie libre de formation d'un germe de martensite cohérent avec la matrice austénite s'écrit comme suit :

$$\Delta G = 4/3 (\pi r^2 c) (\Delta G_v + \sigma (c/r)) + 2 \pi r^2 \gamma \quad (\text{II-24})$$

A partir de cette relation, on peut montrer que les dimensions critiques d'un germe de martensite sont :

$$r^* = 4 \pi \gamma / (\Delta G_v)^2 \quad (\text{II-25})$$

$$c^* = -2 \gamma / (\Delta G_v) \quad (\text{II-26})$$

En remplaçant r et c de l'expression (II-24) par r^* et c on obtient le travail de formation d'un germe de taille critique :

$$W = (32/3) \pi (\sigma^2 \gamma^3 / (\Delta G_v)^4) \quad (\text{II-27})$$

La théorie classique de nucléation homogène s'est avérée inapplicable, car elle conduit à une énergie libre de nucléation beaucoup trop grande pour être réaliste. Il est par conséquent clair que la nucléation doit être hétérogène.

- La théorie d'Olson et Cohen [OLS76], suppose que la germination de la martensite se fait par des étapes successives, par exemple pour la transition CFC→HC, cette théorie suppose l'existence de dislocations très rapprochées et de même vecteur de Burgers, qui se dissocient pour former l'embryon.
- La théorie d'Easterling et Tholen [EAS76], considère l'interaction élastique entre un germe de martensite et une dislocation dont le rôle est de relaxer le champ de contrainte élastique les entourant.
- La théorie de Guenin [GUE79], propose un modèle de nucléation de la martensite à l'intérieur de zones mécaniquement instables, situées à proximités de défauts de cisaillement du réseau.

La diversité de ces théories montre que le phénomène de germination n'est pas totalement élucidé, même si les défauts cristallographiques semblent y jouer un rôle prépondérant.

II.4.2 Croissance

La croissance est la période de développement et de propagation de la martensite lorsque les premiers germes sont déjà formés. Le premier stade de croissance consiste en la formation d'une plaquette très mince, présentant donc une énergie d'interface faible. Lors du deuxième stade, la plaquette s'épaissit jusqu'à atteindre sa taille finale. Elle est conditionnée par la rencontre d'un obstacle (joint de grain, précipité, inclusion) [ROD89]. L'épaississement a lieu par déplacement de l'interface ; la vitesse de déplacement de cette interface varie selon que l'on ait affaire à une transformation thermoélastique ou par saccade.

Dans le cas d'une transformation par saccade, la cinétique est si rapide qu'elle est comparable à celle de la propagation d'une onde élastique. La transformation inverse se fait par nucléation de l'austénite dans les grains de martensite.

Dans le cas d'une transformation thermoélastique, il y'a formation d'une première aiguille très fine de martensite, puis autour apparaissent de nouvelles variantes autoaccomodantes sous forme d'autres aiguilles fines permettant de relaxer les déformations élastiques créées par la première aiguille au sein de la phase mère. La transformation inverse

s'effectue par déplacement des interfaces en sens opposé. Il a été observé que la première plaquette de martensite qui se transforme à $T=M_s$ est la dernière à disparaître à $T=A_f$ et que la dernière plaquette de martensite qui se forme à $T=M_f$ est la première à se transformer en austénite à $T=A_s$ [TON74].

II.5 Vieillissement

Le vieillissement d'une structure hors d'équilibre conduit, en général, à la formation graduelle de précipité d'équilibre. Dans le cas de la martensite thermoélastique des alliages à mémoire de forme, le vieillissement modifie notablement les propriétés de la transformation comme les températures de transformations, l'hystérésis et l'étalement de la transformation. Les phénomènes mis en jeu sont différents selon que le vieillissement ait été effectué en phase martensitique ou en phase mère.

II.5.1 Vieillissement en phase martensitique

Le vieillissement en phase martensitique, conduit à une stabilisation de la martensite. Des travaux sur l'alliage Cu-Zn-Al [SUN90, SCA84] ont montré que la stabilisation de la martensite se traduit par les faits suivants :

La transformation martensite \leftrightarrow phase mère est déplacée vers des températures plus élevées. Elle présente des caractéristiques proches de celles des transformations s'opérant par saccade. Cela se traduit par des irrégularités (décrochements) enregistrées sur les courbes de transformation (analyse thermique ou résistivité électrique). Un chauffage ultérieur d'une structure préalablement vieillie, montre également une stabilisation de la martensite. La quantité de martensite transformée en phase mère diminue en fonction du temps de vieillissement. La stabilisation pourra être totale ou partielle. Dans le cas d'une stabilisation totale, aucune transformation ne sera détectée et la structure restera martensitique même à une température relativement élevée par rapport au point de transformation M_s . L'explication du mécanisme de stabilisation peut être attribué à un réarrangement atomique sur de petite distance et par le piégeage des interfaces martensite/martensite par les lacunes de trempe [OTS01,PER06]. Pour éviter le phénomène de stabilisation, il faudrait réaliser un bref revenu en phase mère juste après le traitement de trempe [SCA82,TAN86].

Le phénomène de vieillissement en phase martensitique des alliages AMF de type Cu-Al-Ni est très lent [BOU98a]. Il se traduit par une évolution progressive des caractéristiques des transformations au chauffage et au refroidissement. A titre d'exemple un vieillissement à la température de 125 °C montre que la forme générale des pics de transformation est très peu modifiée ; d'ailleurs [BOU98a] a montré que les variations d'enthalpie respectivement associées aux transformations $\beta_1' \leftrightarrow \beta_1$ restent sensiblement invariantes et cela quelque soit la durée du vieillissement appliqué. De même que pour l'intensité des pics où la même constatation a été faite. L'étalement en température de la transformation reste sensiblement constant que cela soit au cours du chauffage ou au cours du refroidissement. Les seules évolutions constatées concernent les points A_s et A_f qui se déplacent vers des températures plus élevées. Par contre les points M_s et M_f restent sensiblement invariants quelle que soit la durée de maintien.

II.5.2 Vieillessement en phase mère

Le vieillissement en phase mère à une température suffisamment élevée, conduit à l'apparition de phase d'équilibre sous forme de précipités. Ce vieillissement est la cause directe de la dégradation de l'effet mémoire. Dans le cas des alliages Cu-Al-X avec (X=Ni, Be...etc.), les précipités formés riches en aluminium appauvrissent la phase mère en cet élément modifiant ainsi ces 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 en entraînant une augmentation de l'étalement en température de la transformation. Cependant, bien que les travaux sur le vieillissement soient nombreux [ROD89,MOR92], l'interprétation des divers phénomènes reste encore insuffisante. Le début de précipitation dans le Cu-Zn-Al enrichit la phase β en Zn produisant une diminution de la température de transformation. Par ailleurs, l'enrichissement n'est pas homogène dans l'échantillon et on observe plutôt un élargissement en température de la transformation alors que M_s reste à peu près constante (augmentation de l'étalement). De plus, les précipités gênent la transformation conduisant à une augmentation de l'hystérésis. Le stade ultime est la disparition de toute transformation martensitique et donc de l'effet mémoire. A titre d'exemples, un alliage Cu-Zn-Al à 4% en poids d'aluminium ayant une température M_s à l'ambiante présente une dégradation significative pour 25 heures de maintien à 150°C alors qu'un alliage Cu-Al-Ni à 4% en poids de nickel ayant une température M_s vers 200 °C commence à se dégrader après 25 heures de maintien à la température de 250°C.

II.6 Propriétés thermomécanique

Dans le cas des alliages à mémoire de forme, plusieurs effets sont observés. Ils sont liés à la transformation martensitique et dépendent de certaines conditions : phase initiale (ou température), contraintes appliquées, phénomènes de stabilisation. Ces propriétés sont classifiées en deux groupes : l'effet mémoire de forme et la pseudoélasticité. Le premier groupe est constitué par l'effet mémoire de forme simple sens et double sens (ou réversible). Quant au deuxième groupe, celui-ci est constitué par la pseudoélasticité, qui comporte les effets caoutchoutique et superélastique.

II.6.1 Effet mémoire simple et double sens

L'effet mémoire simple sens consiste en un retour (par chauffage) à une forme haute température (prédéfinie) depuis une forme basse température (obtenue par déformation) [PAT90]. Quant à l'effet mémoire double sens, il est obtenu suite à des traitements thermomécaniques particuliers appelés "éducation". Il correspond donc au passage réversible d'une forme haute température à une forme basse température.

II.6.2 Effet caoutchoutique

En refroidissant un échantillon par trempé à une température $T < M_f$ sans aucune contrainte mécanique extérieure, il se forme au sein du matériau, une martensite constituée de toutes les variantes. Celles-ci étant équiprobables, les déformations par cisaillement associées à chaque variante se compensent de façon que la forme macroscopique ne soit pas modifiée. Par contre, si au cours du refroidissement l'échantillon est soumis à une contrainte mécanique extérieure, ceci aura pour effet d'engendrer des variantes particulières favorables à une déformation dans le sens de la contrainte appliquée ; ces variantes se développent au détriment d'autres variantes moins favorables entraînant une déformation importante de l'échantillon. A la suppression de la contrainte, seulement une partie de la déformation est réversible par retour en arrière partiel des interfaces de sorte qu'une grande partie de la déformation subsiste. Si l'on soumet de nouveau l'échantillon à un cycle de contrainte $(0, \sigma, 0)$ on décrira alors un fuseau dans le plan (σ, ε) .

II.6.3 Effet superélastique

La transformation martensitique se produit par abaissement de la température à partir du point M_s ; mais on peut également la provoquer par application d'une contrainte à une température supérieure à M_s . Pour une contrainte σ donnée, cette température est généralement M_s^σ . L'application d'une contrainte modifie les températures de transformation, particulièrement pour les variantes dont la direction de cisaillement induit une déformation allant dans le sens de la contrainte appliquée. La formation de la martensite induite par la contrainte s'accompagne d'une déformation importante. Lorsque l'on relâche la contrainte, il y'a réversion de la martensite et donc de la déformation.

Chapitre III

Méthodes

expérimentales

III.1 Elaboration et traitement des alliages étudiés

Nous avons utilisé pour notre étude deux types d'alliages à base cuivreuse. Le premier type d'alliage est un Cu-Al-Ni, le second type est un Cu-Al-Be.

Pour l'alliage Cu-Al-Ni, nous avons procédé nous même à l'élaboration de plusieurs nuances par "fusion classique". S'agissant du Cu-Al-Be ; cet alliage nous a été fourni.

III.1.1 Elaboration

Les techniques d'élaboration des alliages à mémoire de forme sont diverses. En effet, comme pour les autres types d'alliages, ils peuvent être obtenus par :

- Technique de frittage des poudres,
- Technique de la synthèse autopropagée,
- Technique de l'hyperrefroidissement,
- Technique d'élaboration par fusion classique.

Les alliages Cu-Al-Ni ont été élaborés par le procédé de fusion classique. Le procédé de fusion est une étape importante dans l'élaboration, d'un alliage à mémoire de forme, du fait que les points de transformation de la phase martensitique à la phase mère et inversement sont très sensibles à la variation de la composition chimique. Ceci exige, par conséquent à l'expérimentateur une grande attention lors de l'élaboration que cela soit au niveau du choix de la composition chimique, de la mise en température ou de la durée de fusion...etc.

Les éléments d'alliages utilisés pour l'élaboration des alliages Cu-Al-Ni, à savoir le cuivre et l'aluminium, de forme cylindrique, ont une pureté de 99,99% en poids. Pour ce qui est du nickel, de forme sphérique, celui-ci a une pureté de 99,97% en poids.

Le four utilisé est un four à induction du type IS01 de marque Leybold. Ce four, de moyenne fréquence, est destiné à des opérations de fusion et de coulée sous vide ou sous atmosphère protectrice.

L'enceinte du four, verticale, est du type ouvert. Elle a un diamètre de 400 mm et une hauteur de 400 mm. Elle est en acier inoxydable amagnétique à double paroi, pour le refroidissement à l'eau. Elle comporte un inducteur (tube de cuivre tréfilé et revêtu d'une couche protectrice) dont lequel est disposé le creuset en oxyde de céramique, avec une plaque de fond pour le montage du creuset. Pour les creusets de faible diamètre (notre cas), nous disposons entre le creuset et l'inducteur une fine couche de mica permettant de remplir le vide (inducteur/creuset) par une poudre de ciment réfractaire. A la partie supérieure (inducteur/creuset) une petite quantité de poudre mélangée à un liant assure le soutien de la colonne interne. Dans l'anneau supérieur cimenté de simples petits trous sont pratiqués pour assurer le dégazage. Dans la base de l'enceinte du four est disposé un porte moule, sur lequel, nous disposons le moule de manière adéquate, de façon que le métal liquide se verse correctement dans le moule. Notons, également qu'un levier permet de faire basculer l'ensemble inducteur/creuset lors de la coulée.

- Conduite d'un cycle d'élaboration :
Nous avons procédé de la manière suivante : découpage des éléments d'alliage, décapage, pesée, enfournement des éléments dans le creuset, réalisation du vide primaire, introduction du gaz d'argon, fusion de l'alliage, maintien de 15 min afin d'assurer un bon brassage, coulée dans un moule en graphite, de forme cylindrique donnant des lingots de 100 mm de longueur et de 12 mm de diamètre, démoulage de l'alliage élaboré d'environ 150 g.
- Précautions particulières :
L'élaboration proprement dite n'a pas été simple d'un point de vue réalisation. Plusieurs, facteurs intervenaient pour l'obtention d'un produit final désiré : le premier, étant la difficulté de disposer correctement les éléments d'alliages dans le creuset. Le nickel, de forme sphérique, occupe la base centrale du creuset. Quant au cuivre de forme cylindrique, il est placé en premier de façon à ce qu'il épouse toute la surface interne du creuset. L'aluminium est disposé au centre du creuset entouré ainsi par le cuivre et ayant pour base le nickel. Le deuxième, c'est que nous avons constaté une perte en cuivre considérable durant nos élaborations. Cette perte était due à une diffusion de manière considérable de cet élément à l'intérieur du creuset. Le troisième, c'est la difficulté de faire fusionner le cuivre et le nickel en premier lieu, pour enfin introduire l'aluminium. Ceci par souci de limiter les pertes au feu de cet élément. Du fait que la température de fusion de l'aluminium (660°C) soit basse, par rapport à celle du cuivre et du nickel, une partie des atomes d'aluminium passe à l'état gazeux. La température de fusion de l'alliage étant de 1150 °C environ ainsi une température de 1250°C assurerait une bonne coulabilité de l'alliage. L'idée d'enfermer l'aluminium dans du cuivre, de forme interne creuse n'a pas été envisageable en raison du mode de chauffage par induction qui n'autorise la fusion que de produits de forme massive.

Le tableau III.1 présente les références, compositions chimiques des alliages Cu-Al-Ni élaborés et de l'alliage Cu-Al-Be.

Tableau III.1 : Analyses chimiques des alliages étudiés.

<i>Référence</i>	<i>Composition chimique (% Poids)</i>			
	<i>Cu</i>	<i>Al</i>	<i>Be</i>	<i>Ni</i>
<i>CAB</i>	88,06	11,42	0,52	-
<i>CAN1</i>	85,67	9,9	-	4,43
<i>CAN2</i>	84,68	11,25	-	4,07
<i>CAN3</i>	83,84	11,79	-	4,37
<i>CAN4</i>	84,17	11,63	-	4,20

III.2 Traitements thermiques

Les phases hors équilibre du système Cu-Al-X (avec : X = Ni, Be) sont obtenues par une trempe depuis une température située dans le domaine de stabilité de la phase β , du diagramme d'équilibre. Cette température devrait être aussi basse que possible pour éviter le grossissement des grains qui aurait pour conséquence une baisse des propriétés mécaniques. Néanmoins, le traitement d'homogénéisation à une température trop basse ne se fait pas d'une manière satisfaisante.

Les différents alliages élaborés sont du type hypoeutectoïde, ce qui nous a conduits à un choix de température de traitement assez élevé de l'ordre de 900°C. Nous avons donc fait subir aux différents lingots élaborés un traitement de 20 heures à la température de 900°C, suivi d'un refroidissement lent.

Dans le but d'étudier les structures d'équilibre et hors équilibre, plusieurs échantillons ont été découpés des différents lingots. Une étude de la structure d'équilibre a été réalisée sur certains de ces échantillons. L'autre partie, quant à elle a subi un traitement de trempe à l'eau (température ambiante) depuis la température de 850°C pour un temps de maintien de 15 min.

Quant à l'alliage Cu-Al-Be, nous lui avons fait subir des traitements de vieillissement à la température de 350°C pour des temps de maintien différents.

III.3 Calorimétrie différentielle (DSC)

Le premier appareil utilisé est un microcalorimètre DSC 111 de marque Sétaram, travaillant sous atmosphère contrôlée et permettant des balayages en température, compris entre -120°C à 830°C pour différentes vitesses de traitements.

Les traitements réalisés sur cet appareil, ont été de deux types. Ainsi, nous avons procédé sur des échantillons prélevés à partir des alliages élaborés, à deux cycles consécutifs, de chauffage et de refroidissement. Les températures extrêmes sont l'ambiante et 650 °C avec un maintien de 10 min. Ce type de traitement a été appliqué aux échantillons ayant subi soit une trempe à l'eau soit un refroidissement lent (four coupé) après homogénéisation. Le poids des échantillons traités est compris entre 350 et 450 mg.

Le second appareil utilisé est un microcalorimètre DSC 131 de marque Sétaram permettant de travailler dans des plages de température comprises entre -150°C à 700°C. Cet appareil peut opérer sous différentes atmosphères de travail. Ainsi, nous avons procédé à l'étude de l'alliage CAB par l'étude de la structure préalablement vieillie, à la température de 350°C, pour différents temps de maintien. Nous avons également réalisé un traitement in situ en DSC. Ce traitement ayant pour but de décrire l'évolution des points de transformation en fonction de la durée cumulée de vieillissement à la température de 350°C.

III.4 Diffraction des rayons X

Nous avons utilisé deux types de diffractomètre. Le premier travaillant qu'à la température ambiante. Pour le second, celui-ci permet d'obtenir des clichés de diffraction des rayons X à différentes températures pour différentes vitesses de traitement.

III.4.1 A l'ambiante

Le diffractomètre utilisé est de marque Seifert XRD 3003 PTS. Cet appareil, à quatre degrés de liberté, utilise la raie $K\alpha$ du cuivre avec filtre de nickel, de focalisation 8 mm. Le détecteur utilisé est de type linéaire. Nous avons caractérisé l'ensemble des échantillons de l'alliage Cu-Al-Be dénommé "CAB" à l'aide de ce diffractomètre.

III.4.2 En température

Afin d'identifier les transformations produites lors du traitement effectué, en DSC, sur la structure préalablement trempé. Nous avons utilisé un diffractomètre de type X'pert Pro, en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre, offrant la possibilité de travailler en température de l'ambiante à 1200°C. Nous avons effectué différents traitements de chauffage refroidissement à la vitesse de 5°C/min. Paramètre, de vitesse, identique à celui du traitement en DSC. Néanmoins, dans le but d'acquérir les clichés de diffraction des rayons X, nous avons été contraints de faire des maintiens isothermes de 10 min à la température désirée.

III.5 Microscopie optique

L'étude de la microstructure a pour objectif de vérifier les effets des traitements thermiques effectués. Elle a été effectuée à l'aide d'un microscope métallographique de marque Olympus PROVIS. Le réactif chimique "MI4" utilisé pour l'attaque des échantillons se compose de 1g de trichlorure de fer ($FeCl_3$), 100 ml d'eau, 20 ml d'acide chlorhydrique (HCl). La durée de l'attaque est d'environ 35 secondes.

III.6 Microscopie électronique à balayage

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de marque Jeol de type JSM-5800LV. La tension de ce microscope étant 20 kV. Le diamètre du faisceau utilisé est de 0,5 micron. Les échantillons préalablement enrobés sont attaqués par le MI4. Puis nous avons déposé une couche d'argent de l'extrémité de chaque échantillon jusqu'à la base de l'enrobé afin d'assurer la conduction entre l'échantillon et le support sur lequel repose l'enrobé. Un vide de l'ordre de 10^{-4} Pa est effectué dans l'enceinte. Les différentes photos prises lors de la caractérisation sont en mode d'électrons secondaires.

III.7 Microscopie électronique en transmission

L'étude par microscopie électronique en transmission a été réalisée à l'aide d'un microscope de marque Philips CM20 opérant sous une tension de 200 kV. Le protocole

expérimental pour la préparation des lames minces est le suivant :

Des pastilles d'épaisseur 500 μm sont découpées dans le matériau massif, à la micro tronçonneuse avec une vitesse modérée pour éviter l'écroutissage et la surchauffe du matériau.

La série de pastilles est alors collée sur un support et polie avec les papiers abrasifs 1200, 2400 et 4000. L'eau de la polisseuse mécanique doit couler de façon continue pour éviter la surchauffe des lames au cours du polissage. L'épaisseur des lames est contrôlée de façon continue à l'aide d'un palmer. Ensuite, les échantillons sont décollés à l'acétone sous ultrasons et nettoyé à l'éthanol. A la fin, les lames minces ont une épaisseur comprise entre 30-50 μm , avec des faces propres et bien brillantes. Une surface propre améliore considérablement le polissage électrochimique. En suivant ce protocole la couche d'écroutissage périphérique se situerait sur une épaisseur de 5 à 10 μm .

Les lames obtenues après polissage mécanique sont ensuite amincies par attaque électrochimique dans une solution comportant 20 CC acide perchlorique et 400 CC d'acide acétique (\Leftrightarrow à 5% HClO_4 + 95% HCH_3CO_2). Les paramètres de la source de courant stabilisé utilisé sont : une tension de 10 V pour la gamme d'ampérage de 100 mA. Indiquons juste que, avant de commencer l'amincissement des lames, nous avons introduit un échantillon dit "perdu" dans l'amincisseur électrolytique, dans le but de faire vieillir la solution qui permettrait d'avoir un meilleur rendement. Lorsque la couche visqueuse apparaît sous forme d'un filet sous la lame durant l'amincissement électrolytique, l'amincissement se déroule correctement.

Ainsi, ces conditions nous ont permis d'assurer un polissage doux, non agressif, donnant des lames de bonne qualité. Les observations de la microstructure sont réalisées au bord du trou transparent aux électrons, c'est-à-dire dans des zones où la couche d'écroutissage a été enlevée.

III.8 Méthodes de caractérisation des transformations thermoélastiques

La caractérisation de la transformation martensitique du type thermoélastique consiste principalement à déterminer les points caractéristiques de la transformation directe et inverse.

III.8.1 Méthode par analyse d'enthalpie différentielle (DSC)

Cette méthode 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 ; et en associant à la différence de température, une variation d'enthalpie de réaction.

III.8.1.1 Principe de la mesure

Le schéma de la cellule de mesure est montré dans la figure III.1. Deux creusets identiques sont disposés de manière symétrique sur la tête de mesure de sorte que les flux de chaleur reçus respectivement par le creuset de référence et le creuset comportant l'échantillon soient identiques. Un gaz de balayage est introduit dans l'enceinte du four pour produire une atmosphère neutre ; permettant d'éviter une réaction entre l'oxygène de l'air ambiant et l'échantillon à analyser 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 réglée 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 enregistrera alors une différence de température entre le creuset de référence et le creuset échantillon figure III.2 :

$$\Delta T = T_e - T_r \quad \text{(III-1)}$$

Ce signal est mesuré à l'aide d'un système de thermocouples placés dans le dispositif de mesure.

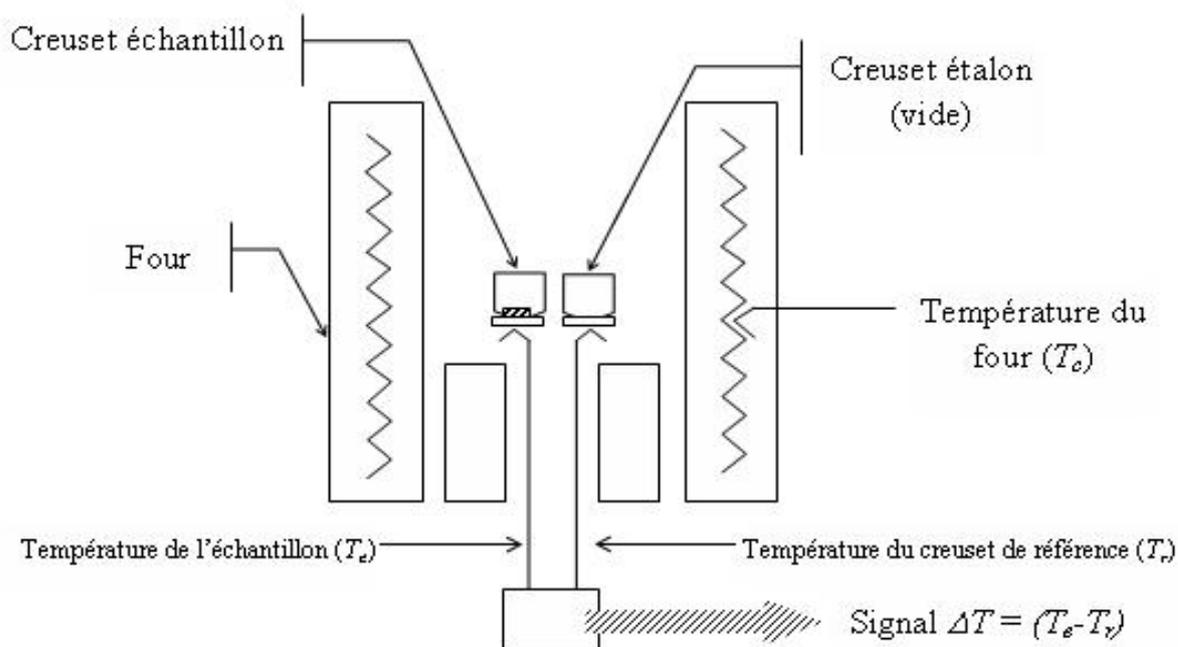


Figure III.1 : Schéma de principe de la cellule de mesure DSC.

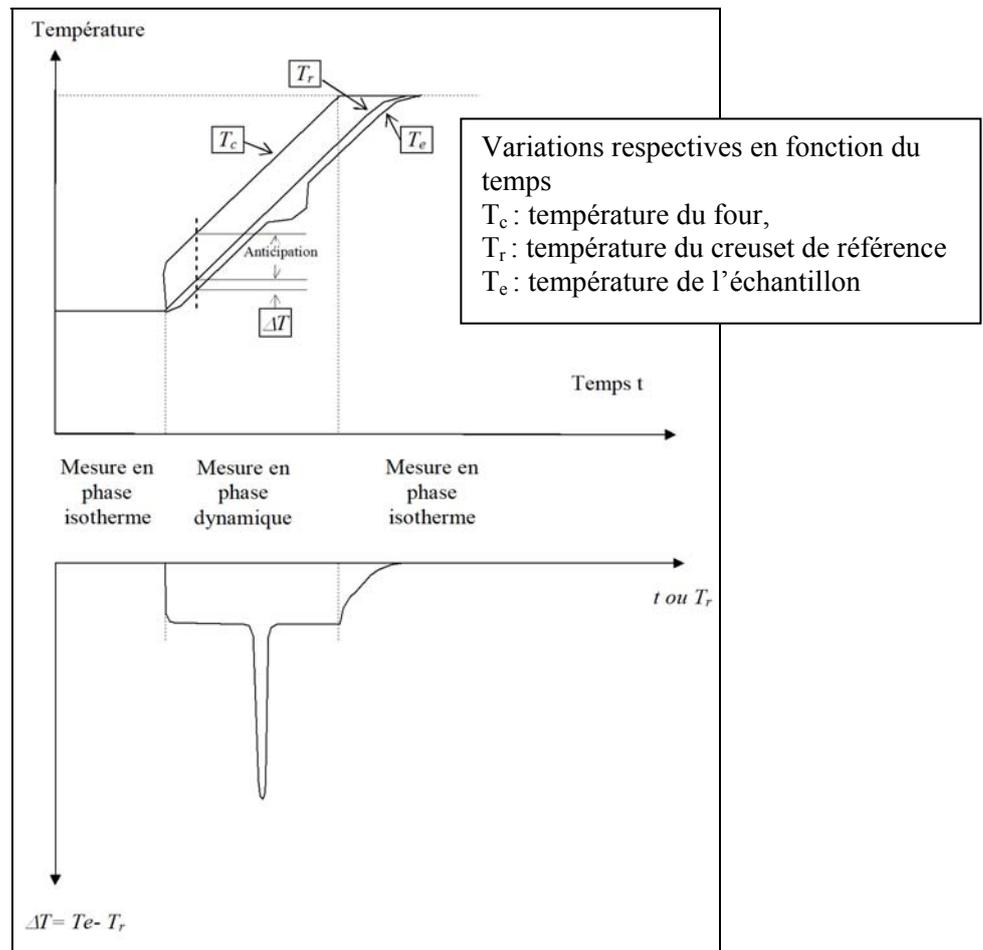


Figure III.2 : Caractéristiques physiques de mesure DSC.

La figure III.3 donne un exemple de diagramme DSC. Celui-ci traduit la transformation de la phase martensitique → phase austénitique, 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 respectivement t_i et t_f .

$$\text{Avec : } \Delta H = \int_{t_i}^{t_f} (dH / dt) dt \quad \text{(III-2)}$$

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 $y_j = A_j / A_T$.

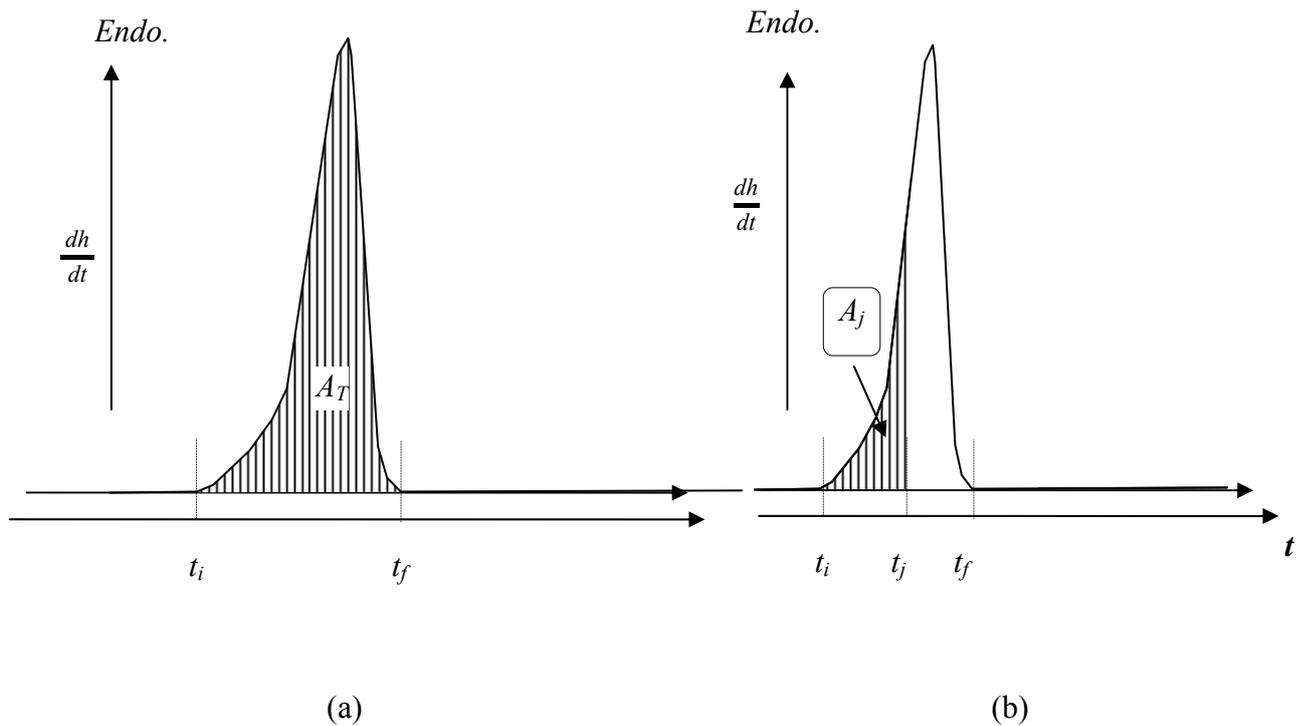


Figure III.3 : Diagramme DSC relatif à une transformation de la phase martensitique en phase austénitique. (a) Aire totale du pic, (b) Fraction A_j correspondant à un taux d'évolution y_j de la transformation.

Les points correspondants 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. Du fait que la base du pic de transformation est relativement étalée, différentes approches ont été proposées :

- Considérer comme points caractéristiques de la transformation, les points correspondants respectivement à 5% et 95% de l'évolution (la fraction transformée au point A_s égale à la fraction transformée au point $A_f = 5\%$). Ainsi, seulement 90% de la transformation est prise en compte. Par ailleurs, cette méthode ne tient pas en compte de l'allure du pic de transformation, lequel est souvent dissymétrique.
- La méthode "onset" consiste à déterminer les points de début et de fin de 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. Signalons par ailleurs que la courbe dérivée du signal DSC permet de mieux localiser les points d'inflexion du pic voir figure III.4.

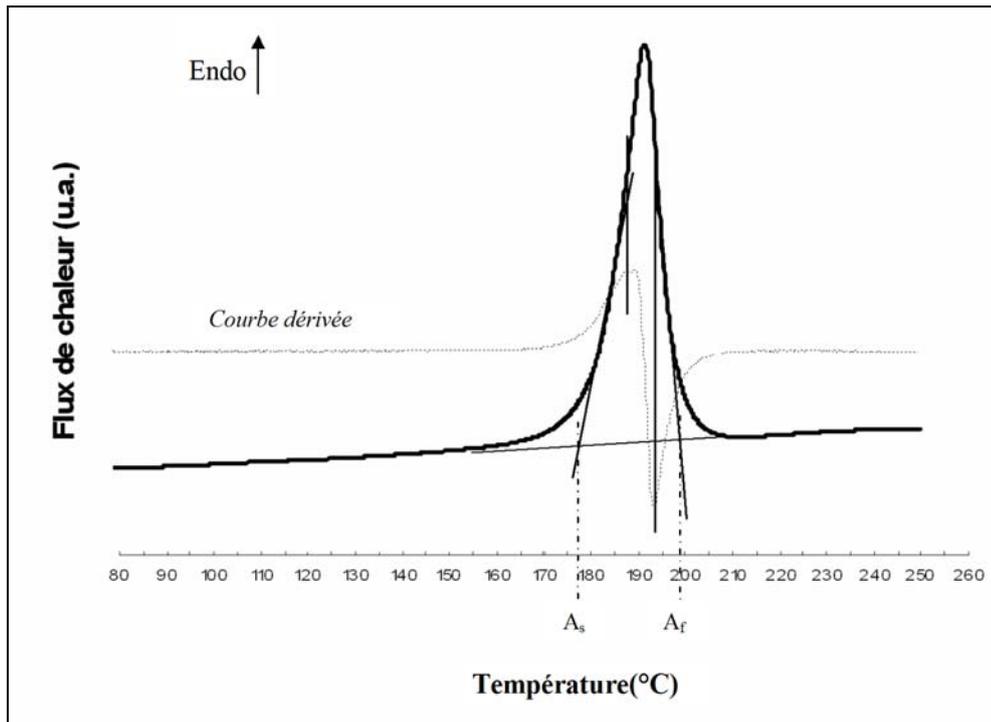


Figure III.4 : Caractéristiques de la méthode onset d'une courbe DSC.

En calculant la fraction "y" d'austénite transformée à chaque instant, on obtient la courbe de fraction transformée en fonction de la température (figure III.5).

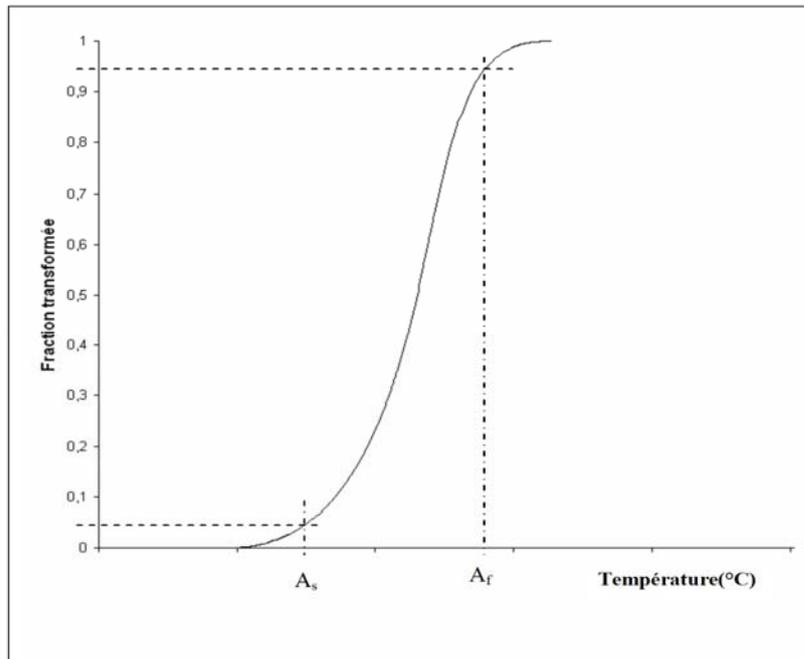


Figure III.5 : Courbe donnant la fraction transformée en fonction de la température.

Chapitre IV
Etude des alliages
Cu-Al-Ni

IV.1 Introduction

Parmi, la famille d'alliage à mémoire de forme à base cuivreuse, le système Cu-Al-Ni offre les meilleures potentialités d'applications à haute température. Ces alliages montrent un parfait recouvrement de forme sans qu'il y est pratiquement une dégradation sous l'effet d'un cycle thermique [XU03,MA03] lorsque la température maximale reste inférieure à 220°C. Ils se trouvent être donc de bon candidats pour les applications à hautes températures.

IV.2 Etude de la structure d'équilibre

L'observation de la structure métallographique de la structure d'équilibre de l'alliage CAN1 (figure IV.1), obtenue après le traitement d'homogénéisation de 20 heures montre que la forme des grains de la phase α tend vers une morphologie cellulaire arrondie. L'eutectoïde situé entre les cellules de phase α , se présente sous forme de lamelles alternées de phase α et de phase γ_2 (figure IV.2). On voit également une concentration de précipités dispersés dans la matrice et aux joints des grains.

La figure IV.3 montre, quant à elle, la structure d'équilibre de l'alliage CAN3. On voit l'eutectoïde et la phase α , en proportion nettement inférieure à celle de l'alliage CAN1, ainsi que les précipités envahissant la matrice.

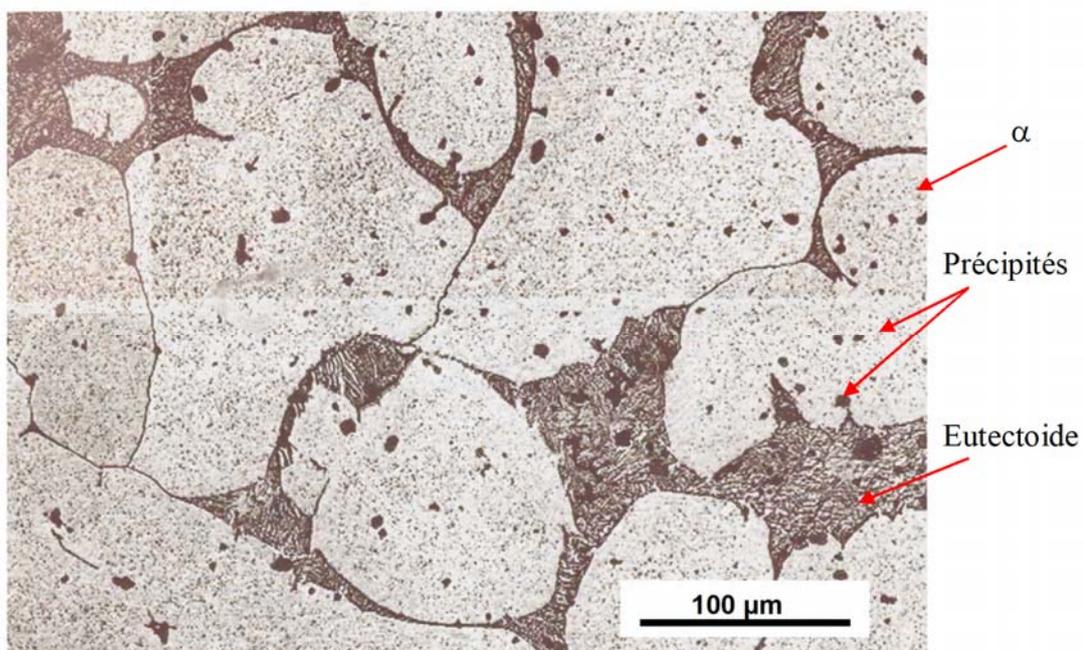


Figure IV.1 : Micrographie électronique à balayage de la structure d'équilibre de l'alliage hypoeutectoïde (CAN1).

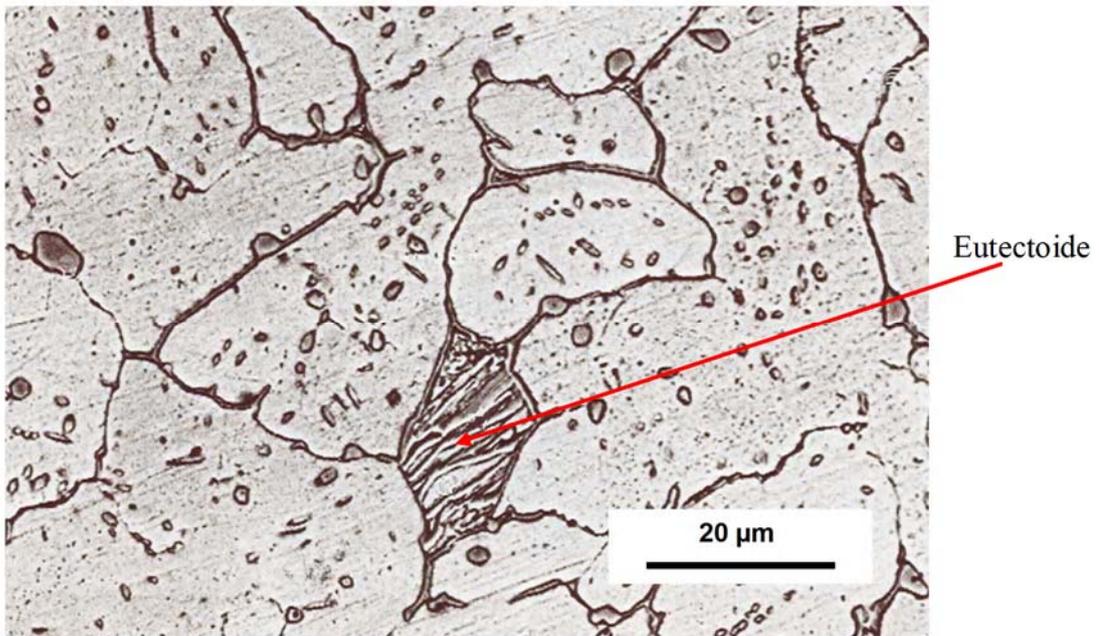


Figure IV.2 : Micrographie électronique à balayage (mise en évidence de l'eutectoïde).

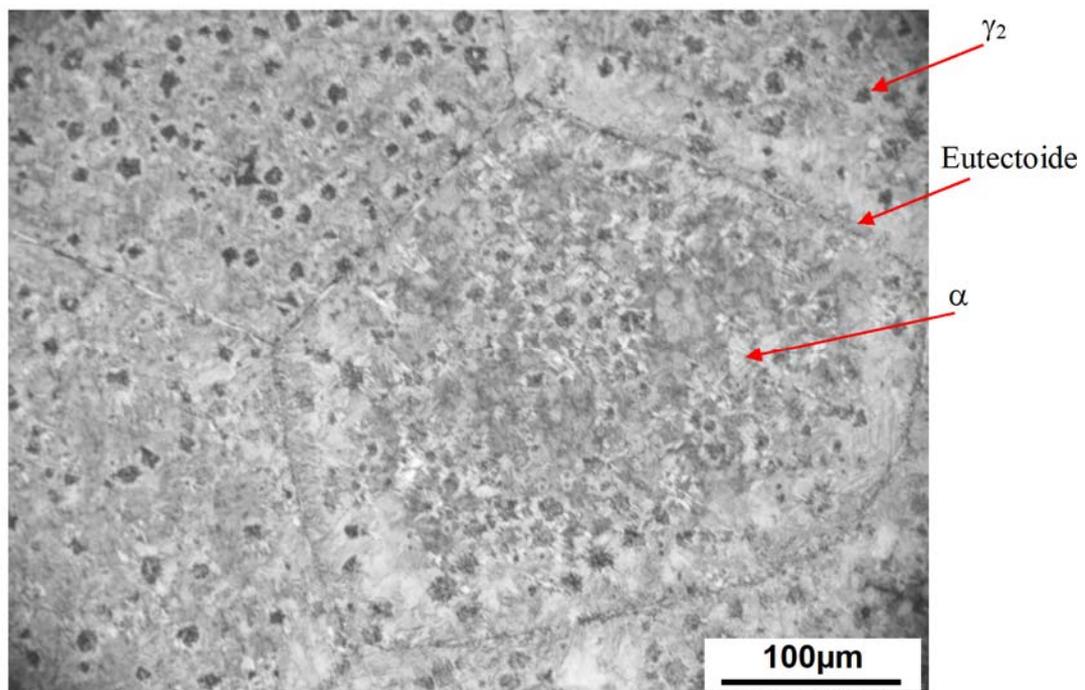


Figure IV.3 : Micrographie optique de la structure d'équilibre de l'alliage hypoeutectoïde (CAN3).

Les thermogrammes de chauffage/refroidissement pour deux cycles consécutifs appliqués sur l'alliage CAN1 sont présentés sur la figure IV.4.

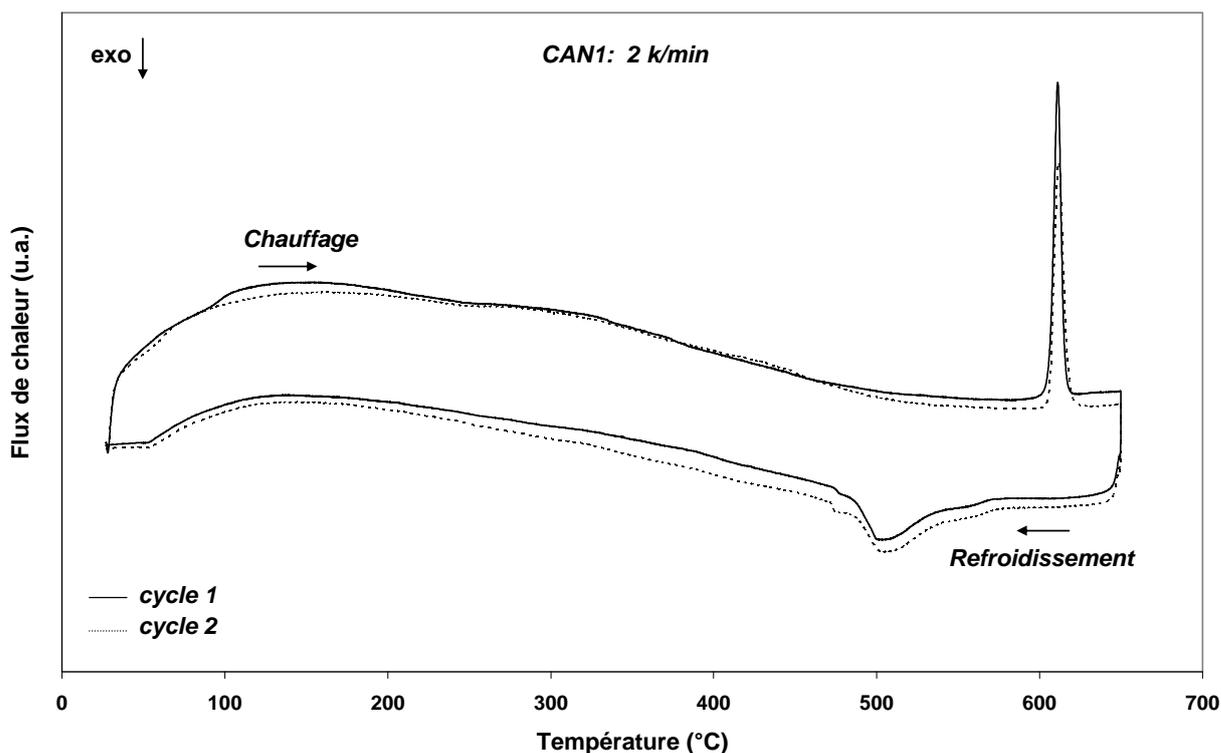


Figure IV.4 : Thermogramme de chauffage refroidissement de la structure d'équilibre de CAN1.

Rappelons que les alliages élaborés sont hypoeutectoides. Le thermogramme du premier cycle de chauffage montre un pic endothermique très fin qui débute vers 598°C et se termine vers 619°C, et la variation d'enthalpie qui lui est associée est d'environ 6,08 J/g. Cette transformation est attribuée à la redissolution d'une partie de la phase α qui se recombine avec la phase γ_2 pour former la phase β stable à haute température. Ainsi, nous nous retrouvons dans un domaine biphasé formé de la phase α et de la phase β . La phase riche en Nickel et aluminium formée précédemment suite au recuit d'homogénéisation, se serait dissoute au cours de cette évolution ; d'ailleurs nous avons prouvé cela dans le cas de l'étude de la structure trempée (dans le domaine de températures au dessus de 650 °C, les transformations sont similaires).

Au refroidissement depuis 650°C, on enregistre une seule évolution de type exothermique qui débute vers 566°C et se termine vers 472°C. Le refroidissement étant lent, cette réaction correspond à la décomposition de la phase β qui conduit à la formation des phases α et γ_2 . En réalité, la forme du pic de transformation suggère plusieurs évolutions qui se chevauchent. C'est ce qui explique la formation de précipités riches en Ni et Al. Par contre, la variation d'enthalpie est pratiquement similaire à celle correspondant au chauffage (5,87 J/g).

L'effet d'un deuxième cycle de chauffage-refroidissement dans les mêmes conditions que le premier, montre le même type d'évolution que cela soit au chauffage ou au refroidissement. Les valeurs des énergies mises en jeu sont sensiblement égales.

Le thermogramme de l'alliage CAN2 (à teneur plus importante en aluminium) (figure IV.5) montre des évolutions similaires à celles décrites précédemment. Néanmoins, la variation d'enthalpie relative à la transformation au chauffage est plus importante et vaut 13,76 J/g. Au refroidissement elle est égale à 12,17 J/g.

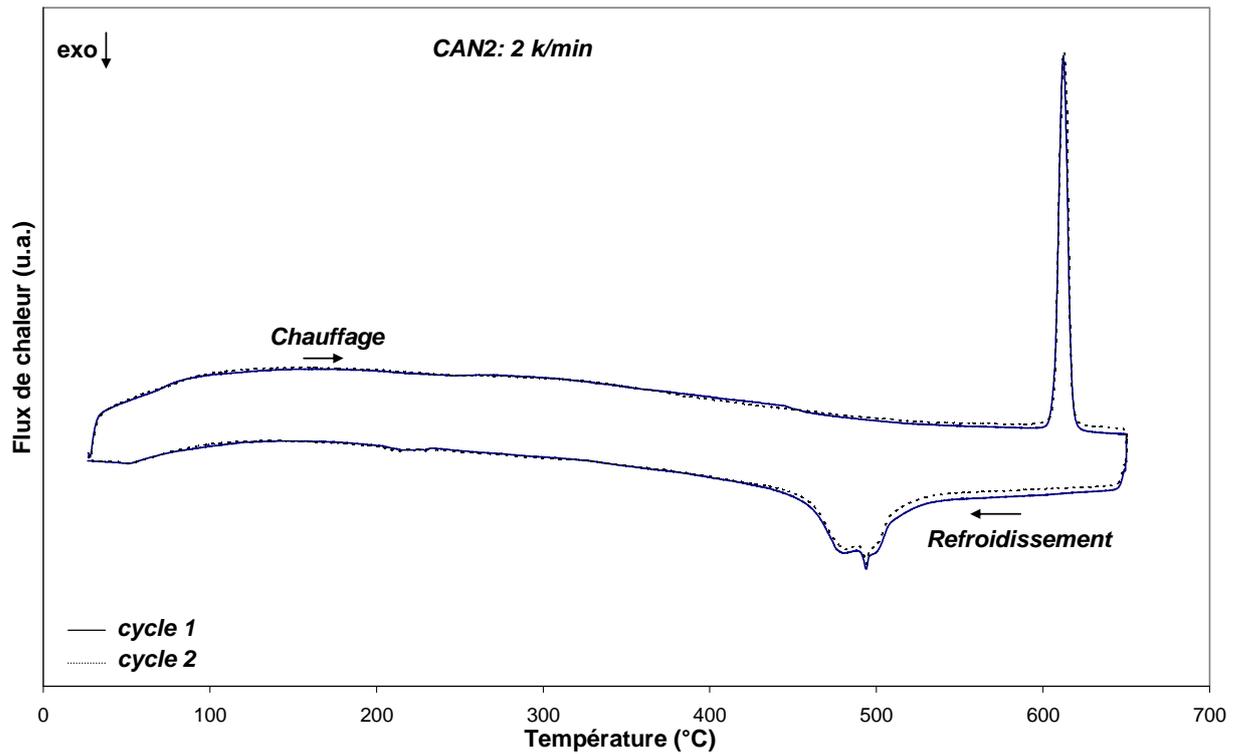


Figure IV.5 : Thermogramme de chauffage refroidissement de la structure d'équilibre de CAN2.

La figure IV.6 montre la structure d'équilibre de l'alliage CAN3, obtenue après le traitement effectué en DSC. On constate qu'elle est pratiquement similaire à la structure obtenue par refroidissement lent (four coupé).

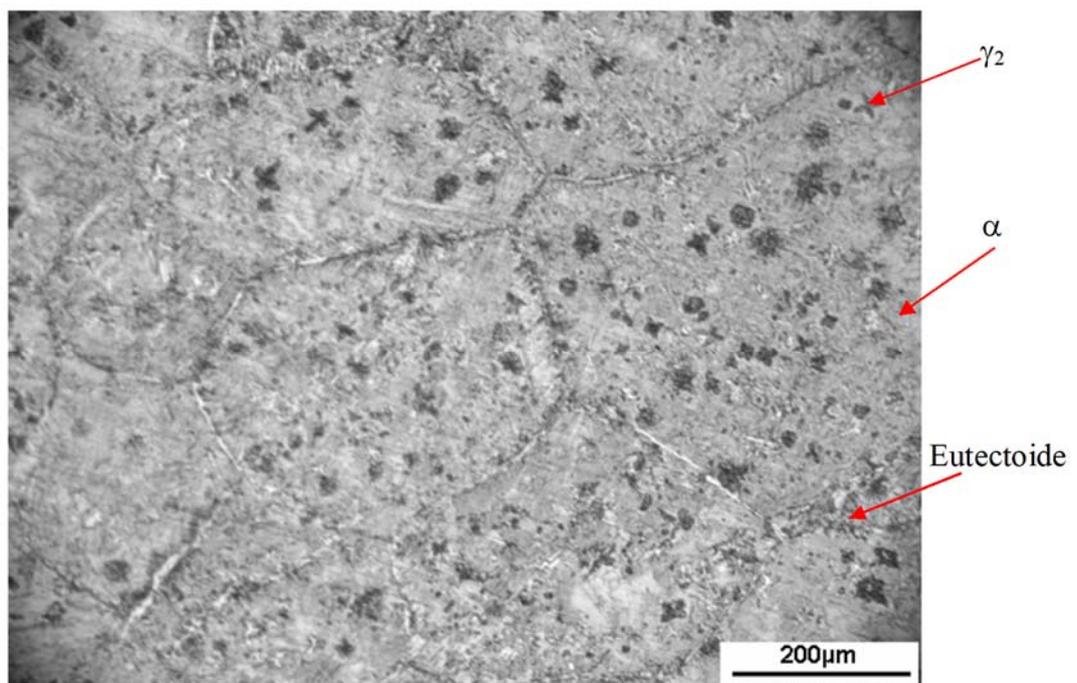


Figure IV.6 : Micrographie optique de la structure de CAN3.

IV.3 Etude de la structure de trempe

Dans le but d'étudier les structures de trempes. Plusieurs échantillons découpés des différents lingots, ont été portés à la température de 850°C pour un temps de maintien de 15 min, suivi d'une trempe à l'eau à la température ambiante.

Les micrographies optiques et les diffractogrammes, respectivement figures IV.7 et IV.8, montrent l'état des matériaux. En se basant sur la composition des différents alliages, les points suivants peuvent en ressortir.

Dans le cas des alliages CAN1 et CAN2 la structure de trempe exhibe un état biphasé formé de la phase martensitique de type β' et de la phase α . Pour ce qui est de l'alliage CAN2, il montre la même structure que CAN1. Néanmoins, le taux de phase α est moindre en raison de la teneur plus élevée en aluminium.

Du fait de la proportion importante en aluminium de l'alliage CAN3, le traitement thermique à la température de 850°C, suivi de la trempe à l'eau, a conduit à un mélange de deux types de martensite ($\beta' + \beta_1'$) respectivement de séquence 9R et 18R. Ces structures ne peuvent être différenciées métallographiquement. Elles sont identifiées aisément par diffraction des RX (figure IV.8).

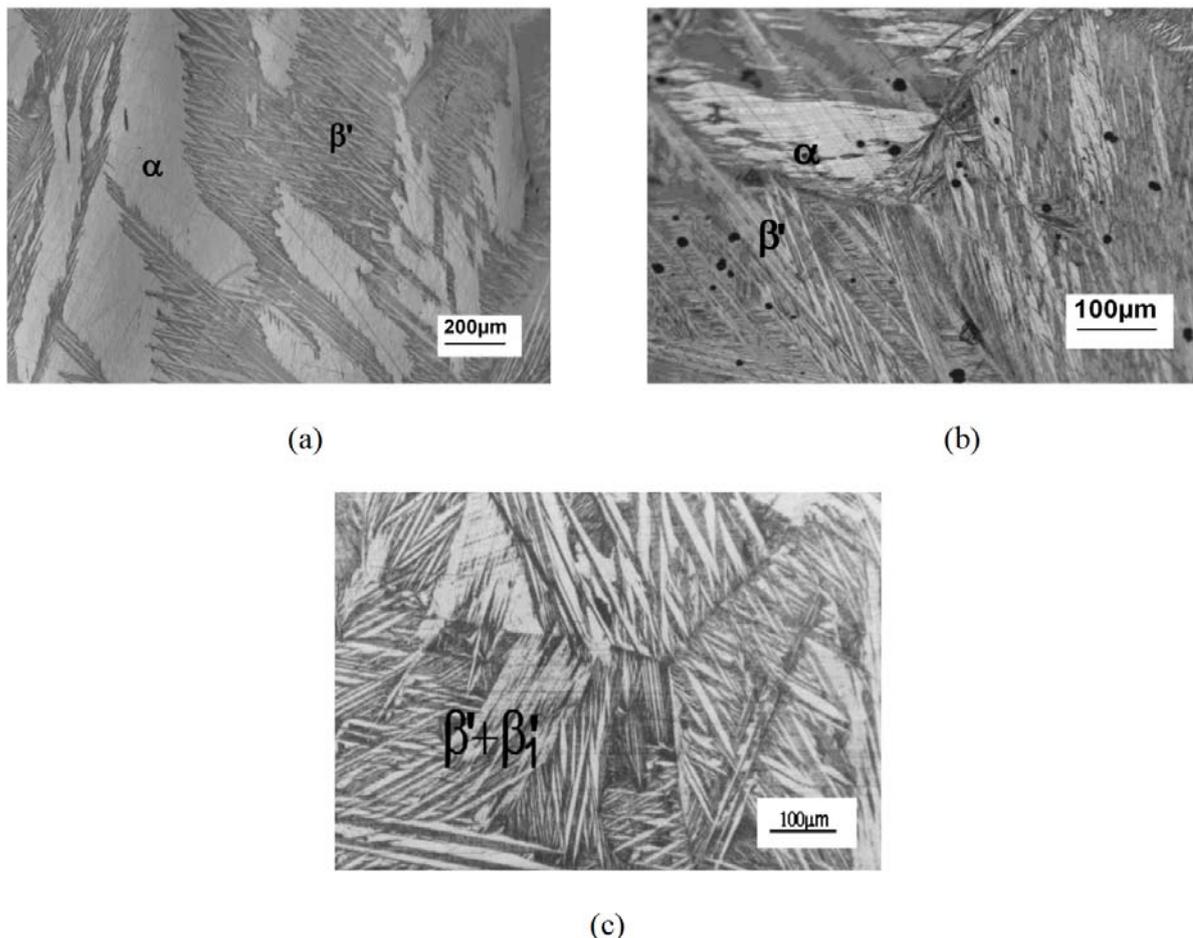


Figure IV.7 : Micrographies optiques des structures hors équilibre des alliages, (a) CAN1 (b) CAN2 et (c) CAN3.

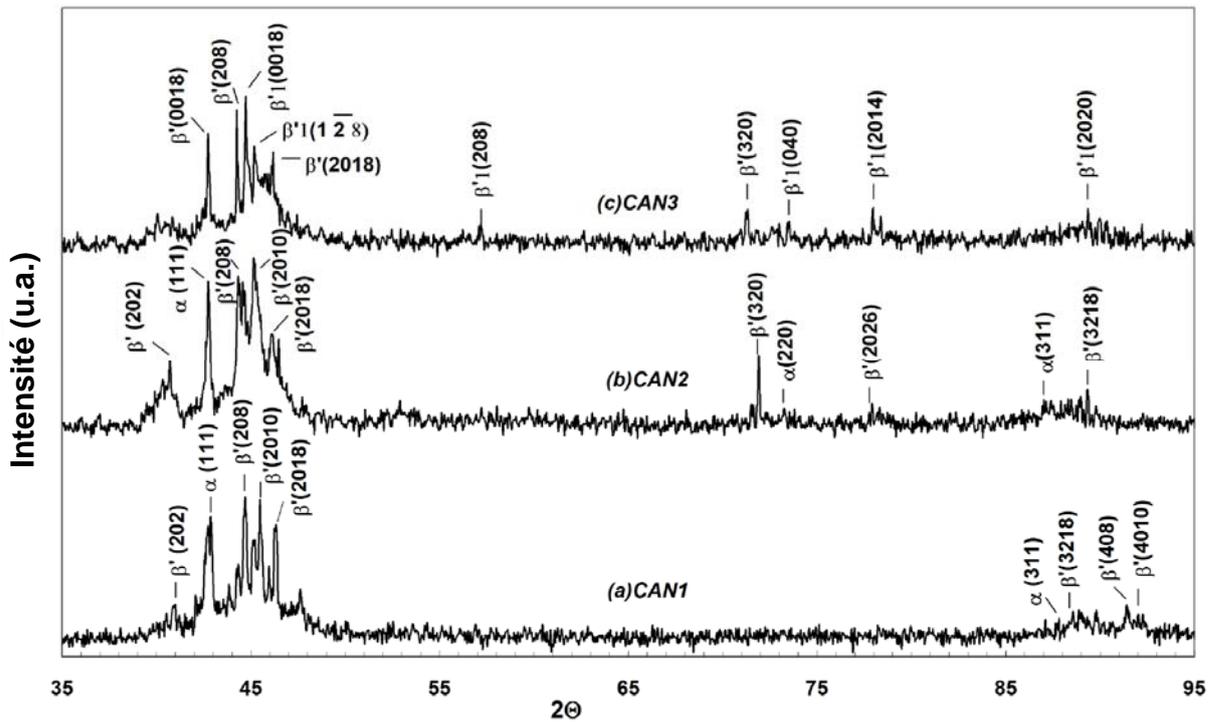


Figure IV.8 : Diffractogrammes des structures hors équilibre de CAN1, CAN2 et CAN3.

IV.4 Etude de l'évolution microstructurale durant le premier cycle de chauffage/refroidissement (cycle 1)

L'état structural de la structure de trempe représente la structure de départ dans l'étude des évolutions microstructurales. L'étude comporte deux cycles successifs de chauffage et de refroidissement à la vitesse de 5 °C/min sous atmosphère contrôlée d'argon.

Le premier cycle consiste en un chauffage/refroidissement entre l'ambiante et 650 °C avec maintien de 10 min à haute température et refroidissement. Comme on peut le constater sur la figure IV.9, l'allure des thermogrammes varie selon la composition nominale de l'alliage.

Dans le cas de l'alliage à plus forte teneur en aluminium CAN3, on enregistre aux environs de 200°C, une première transformation correspondant à la réversion de la phase martensitique β_1' en phase austénitique. Cette transformation dénommée (A) se manifeste par l'apparition d'une évolution du type endothermique (voir convention sur la figure IV.9).

Durant l'étape de chauffage, l'évolution (A) est suivie par une évolution de type exothermique dénommée (B) attribuée par [BOU98b,REC04] à la précipitation de la phase AlNi. La transformation suivante, évolution (C), correspond à la transformation inverse de la martensite β' en phase intermédiaire métastable β . Cette dernière évolution est suivie par la transformation (D), laquelle correspond à la formation des phases d'équilibre $\alpha + \gamma_2$ [PER05].

Aux alentours de 570°C, apparaît une évolution endothermique, dénommée (E), correspondant à la formation de la phase β stable à haute température. Cette transformation est le produit d'une réaction eutectoïde inverse $\alpha + \gamma_2 \rightarrow \beta$.

Pour les alliages à teneur en aluminium plus faible (CAN1 et CAN2), l'évolution (A) n'est pas détectée. Cependant les autres transformations (B, C, D et E) sont similaires à celles observées dans l'alliage CAN3.

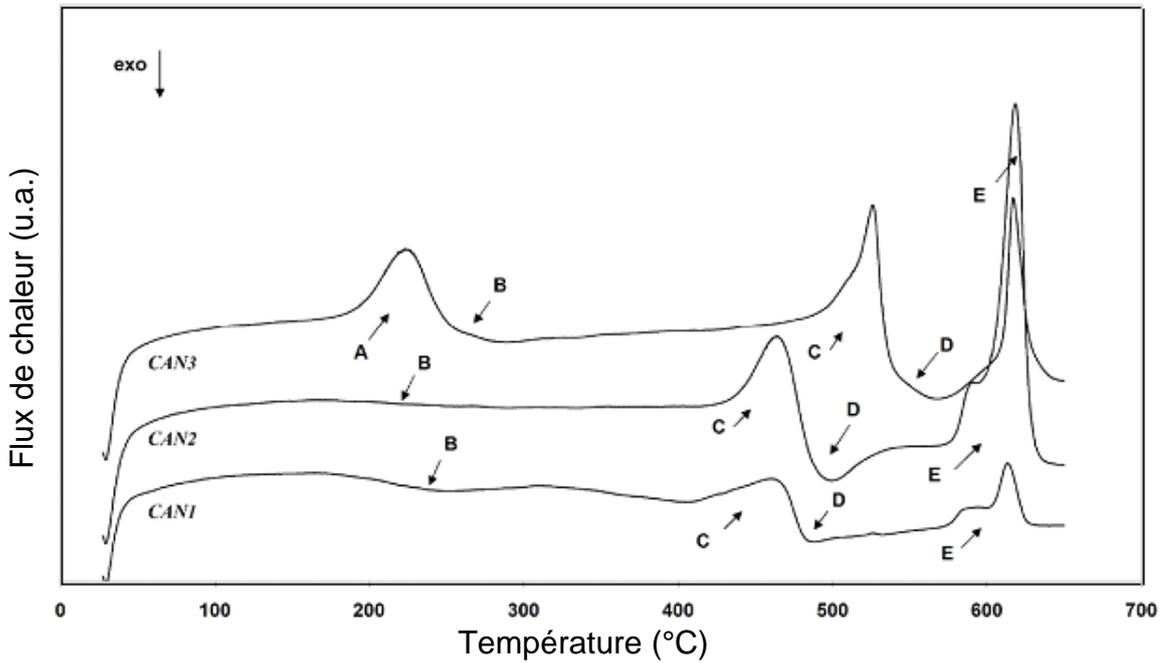


Figure IV.9 : Thermogrammes de chauffage, cycle 1.

Dans le but de mettre en évidence le caractère de réversibilité de cet alliage, nous avons effectué deux traitements de chauffage /refroidissement en DSC à la vitesse de 5°C/min depuis l'ambiante jusqu'à 300°C et inversement (voir figure IV.10).

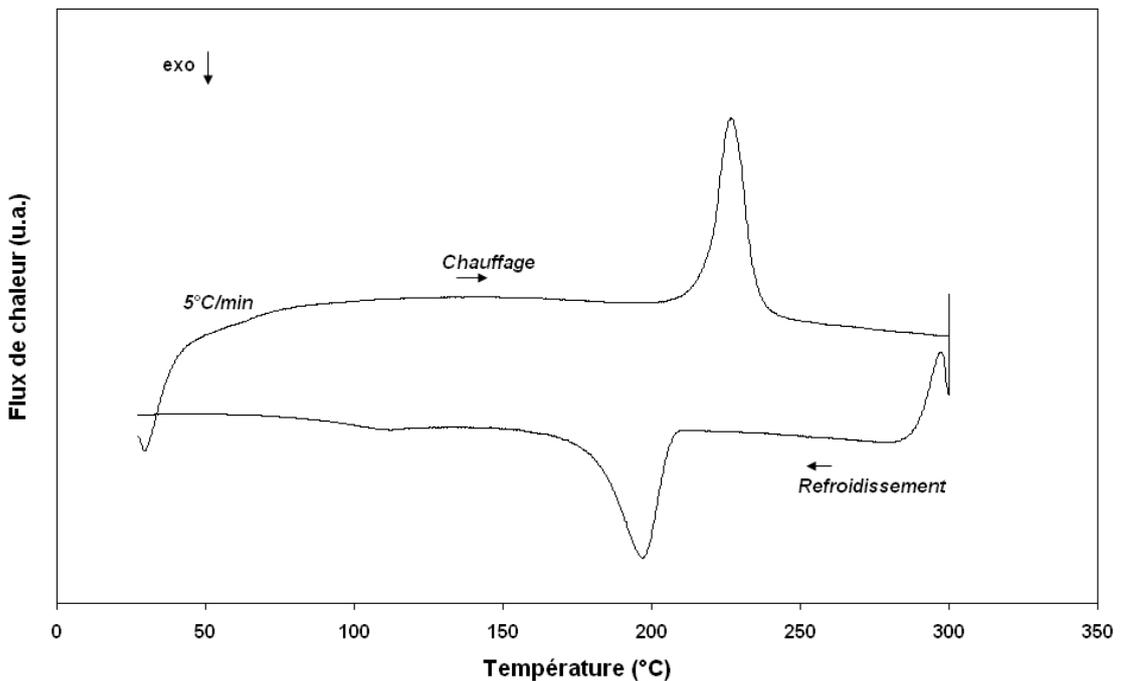


Figure IV.10 : Diagramme DSC de CAN3, caractère de réversibilité de la transformation.

Afin d'étayer les différentes évolutions citées précédemment. Nous avons procédé à des analyses par diffraction des rayons X en température (figures IV.11, IV.12 et IV.13) effectuées à la vitesse de 5 °C/min et maintien de 10 min. Ce temps étant dans notre cas la durée minimale nécessaire à l'acquisition des clichés de diffraction à la température désirée.

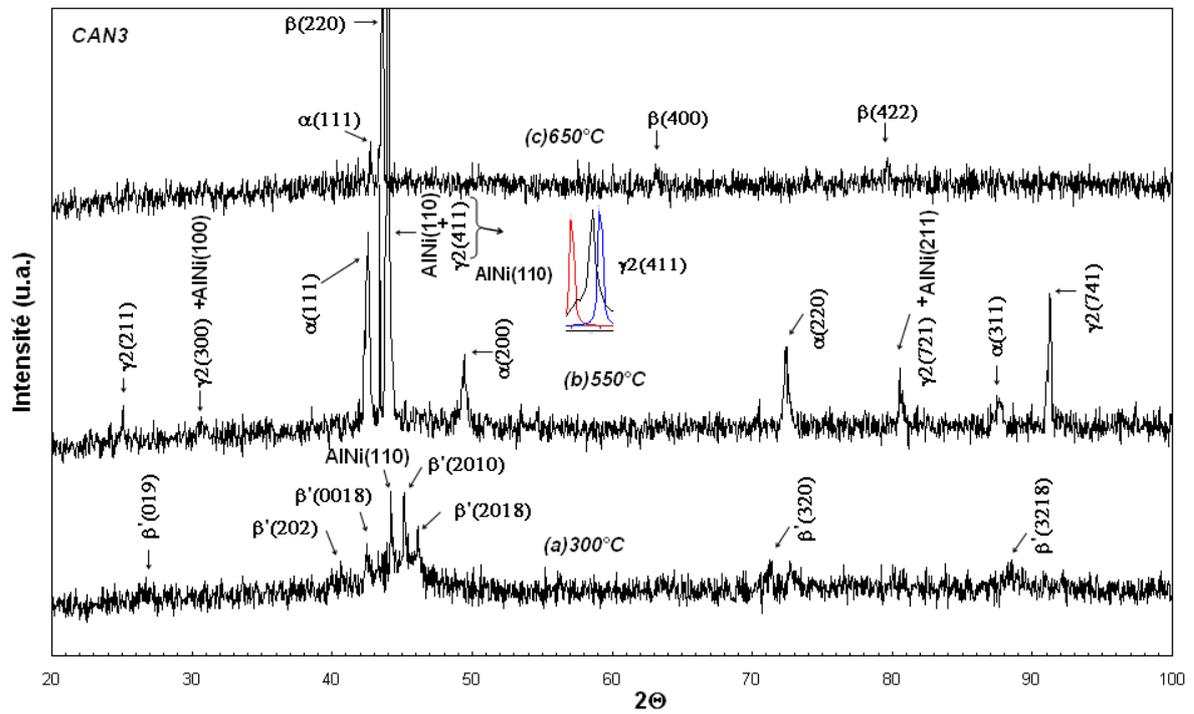


Figure IV.11 : Diffractogrammes de CAN3 à différentes températures de chauffage (cycle 1).

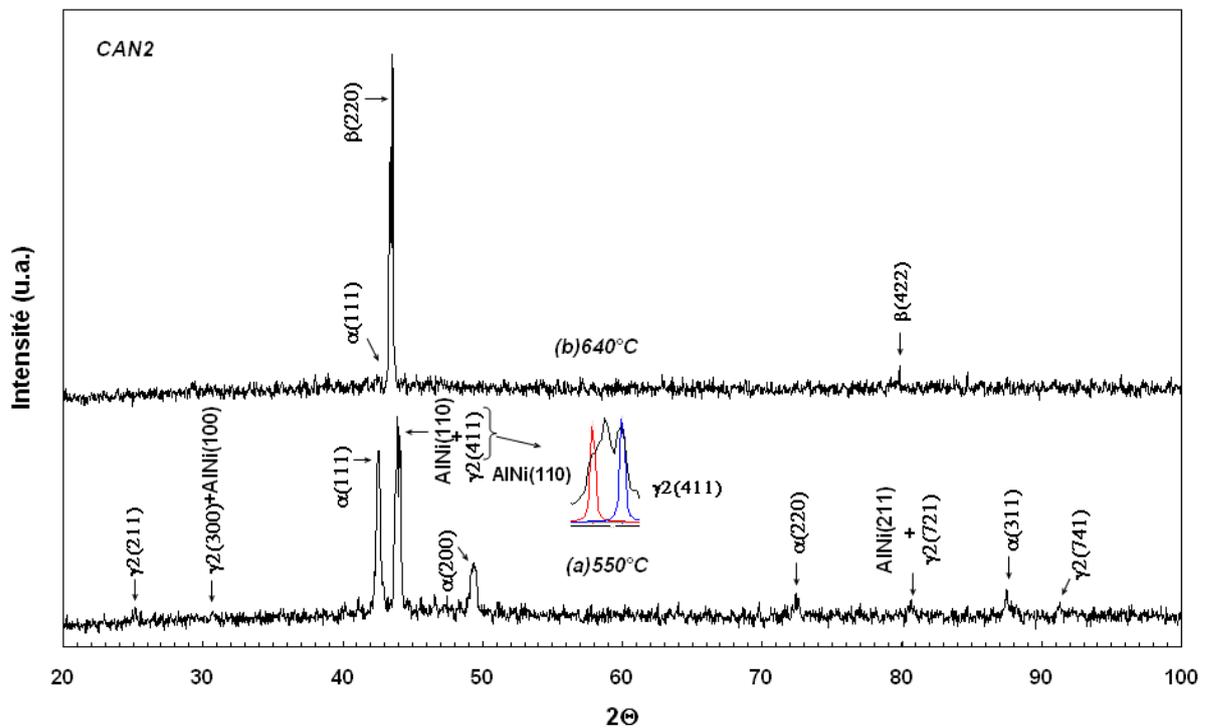


Figure IV.12 : Diffractogrammes de CAN2 à différentes températures de chauffage (cycle 1).

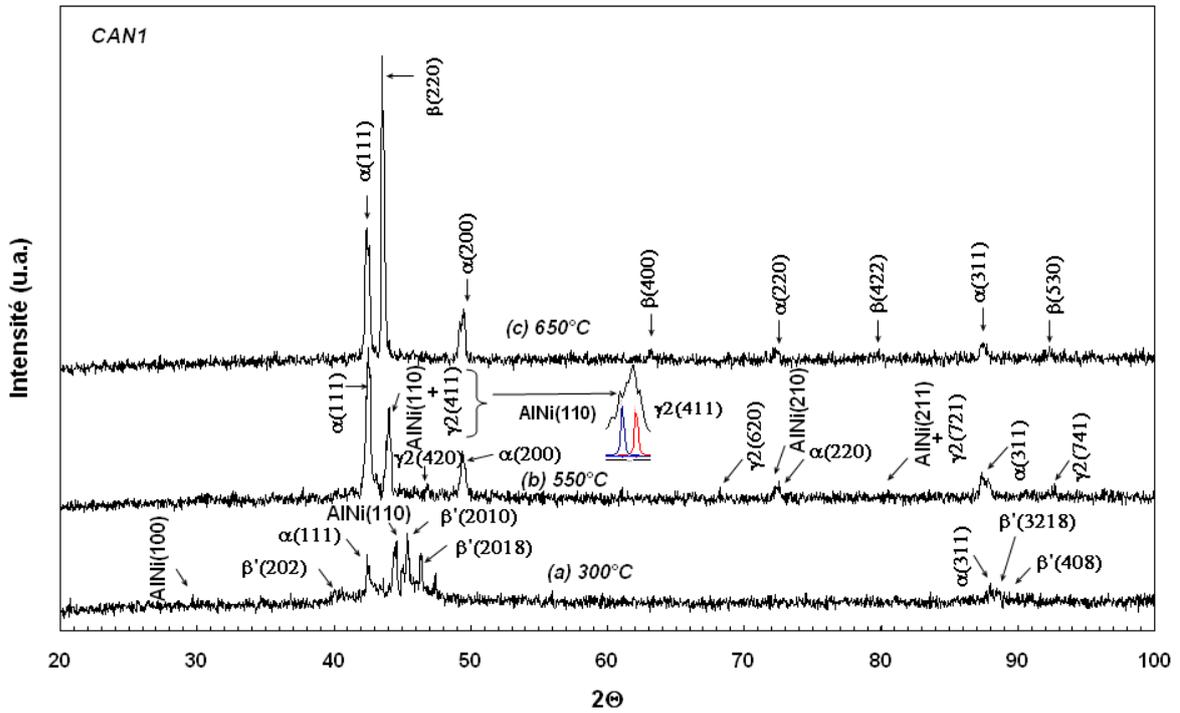


Figure IV.13 : Diffractogrammes de CAN1 à différentes températures de chauffage (cycle 1).

L'effet de l'augmentation du paramètre de maille avec la température causée par la dilatation thermique a été pris en considération. La formule suivante a été utilisée pour déterminer cette variation du paramètre de maille.

$$a(T) = a_0 (1 + \lambda \Delta T),$$

Avec : $a(T)$: Paramètre du réseau à la température T,
 a_0 : Paramètre du réseau à la température ambiante,
 λ : Coefficient de dilatation thermique (Al et Ni),
 ΔT : Différence de température.

A titre d'exemple, le paramètre cristallin de la phase AlNi à l'ambiante vaut 2,88 Å. A la température de 550°C il sera égal à 2,9236 Å.

Des précédents diffractogrammes ; on peut voir qu'à la température de 300°C, pour CAN3, l'évolution A ($\beta_1' \rightarrow \beta$ métastable) a disparu totalement due à la précipitation de la phase AlNi. Ce résultat a été également confirmé par l'étude effectuée en microscopie électronique en transmission. A cette température, on note également la présence de la phase martensitique β' de type 9R.

A la température de 550°C, pour l'ensemble des alliages, les diffractogrammes montrent la présence des phases α , γ_2 et AlNi. Ces résultats ne sont pas en accord avec les suggestions faites par Pelosin et al [PEL04] qui disent ne pas avoir détecté par diffraction des rayons X la phase AlNi.

A la température de 650°C, les spectres de diffraction montrent la présence de la phase β stable à haute température. En raison de l'absence de raies de surstructure, on déduit que les atomes occupent aléatoirement les sites du réseau montrant que la structure est désordonnée.

Comme on peut le voir, la raie relative à cette phase est le pic, principal, correspondant au plan (220). On note également la disparition des pics relatifs à la phase AlNi, concordant donc avec la dissolution de ce type de précipité. La présence de la phase α , avec pour raie principale correspondant au plan (111), et de la phase β montrent que le domaine atteint correspond à une structure biphasée formée des phases α et β .

Le diffractogramme de l'alliage CAN1 à la température de 650°C, montre également que l'intensité du pic (111) relatif à la raie de la phase α est importante. La proportion de cette phase serait donc plus importante pour cet alliage. Cela est expliqué par le fait que la teneur en aluminium soit la plus faible et que par contre celle du nickel soit la plus forte.

Sur les thermogrammes du refroidissement effectué à la même vitesse de 5°C/min (figure IV.14) on observe différentes évolutions. Dans le cas de l'alliage CAN1, nous observons juste une évolution (E') de type exothermique qui correspond à la décomposition de la phase β en constituants d'équilibre ($\alpha + \gamma_2$). A l'inverse, les alliages CAN2 et CAN3, subissent une première transformation au refroidissement (E') qui se produit en plusieurs étapes imbriquées correspondantes à la formation de phases d'équilibre. L'évolution exothermique (C') correspond à la transformation de l'austénite non décomposée en martensite.

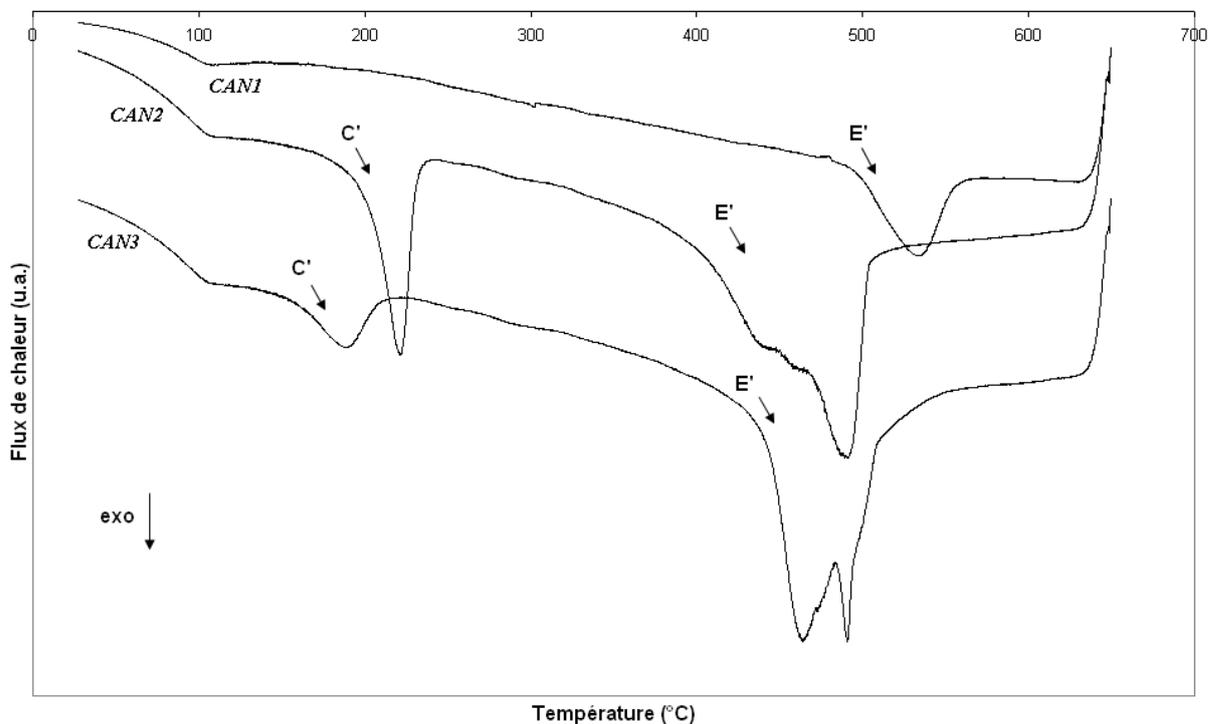


Figure IV.14 : Thermogrammes de refroidissement, cycle 1.

Les diffractogrammes des rayons X, de la figure IV.15, effectués au cours d'un refroidissement de la température de 650°C à l'ambiante, pour une vitesse de traitement de 5°C/min, mettent en évidence les différentes évolutions rencontrées au cours du traitement réalisé en DSC. Ainsi, l'alliage CAN1 à la température de 529°C, pour 50% de transformation, montre un pic relatif à la phase β qui disparaît après, par décomposition en constituants d'équilibre. A la température ambiante, il y'a existence d'une phase stœchiométrique Al_xNi_y de type AlNi qui diffracte suivant le plan (110). Présence également des phases d'équilibre γ_2 - Cu_9Al_4 et α .

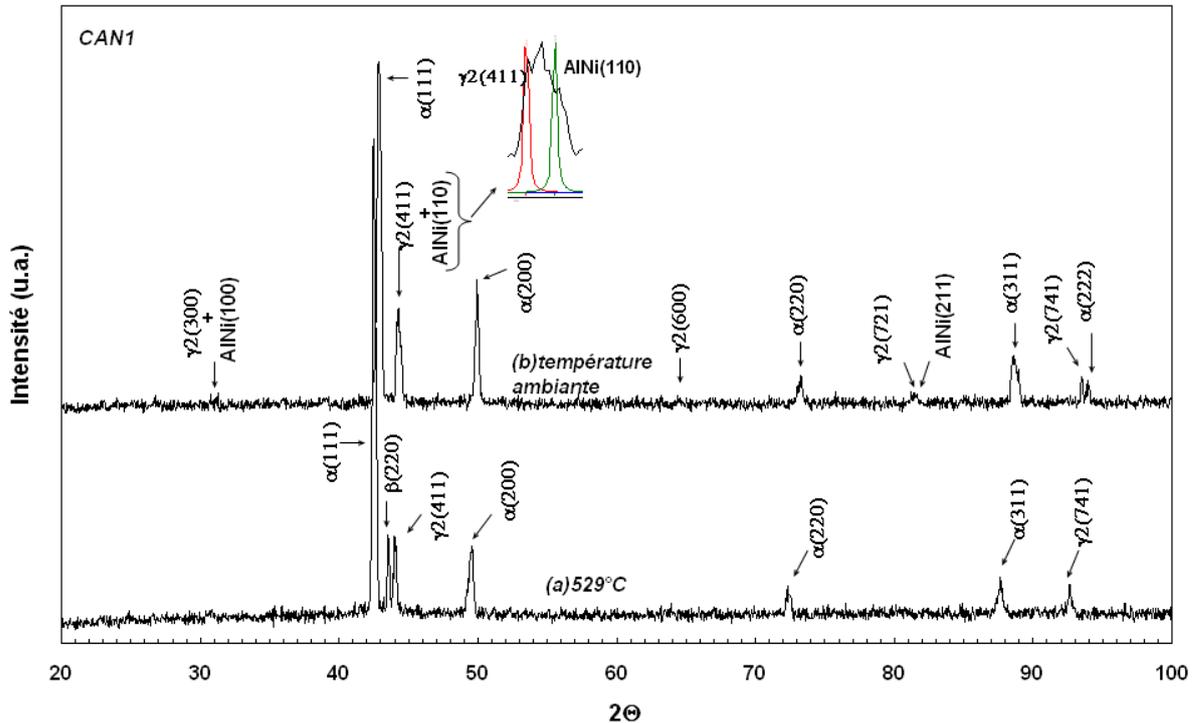


Figure IV.15 : Diffractogrammes de refroidissement de CAN1, cycle 1.

Pour les alliages à plus forte teneur en aluminium à savoir CAN2 et CAN3, (figure IV.14). A une température inférieure à 500°C, l'évolution exothermique (E') correspond d'une part, à une décomposition partielle de la phase β en constituants d'équilibre ($\alpha + \gamma_2$) et d'autre part, à la précipitation de la phase AlNi dont les pics de diffraction sont visibles sur le diagramme de diffraction des RX.

En raison de la décomposition partielle citée ci-dessus. La partie de la phase β restante se transformerait en phase hors équilibre. Les diffractogrammes de la figure IV.16 et IV.17 montrent bien que ce mode de refroidissement (5°C/min) conduit à la formation de phases d'équilibre et hors équilibre. De même, la nature de chaque phase est bien précisée. On peut donc conclure qu'il y a une bonne concordance entre les résultats de l'analyse microcalorimétrique et de l'analyse diffractométrique.

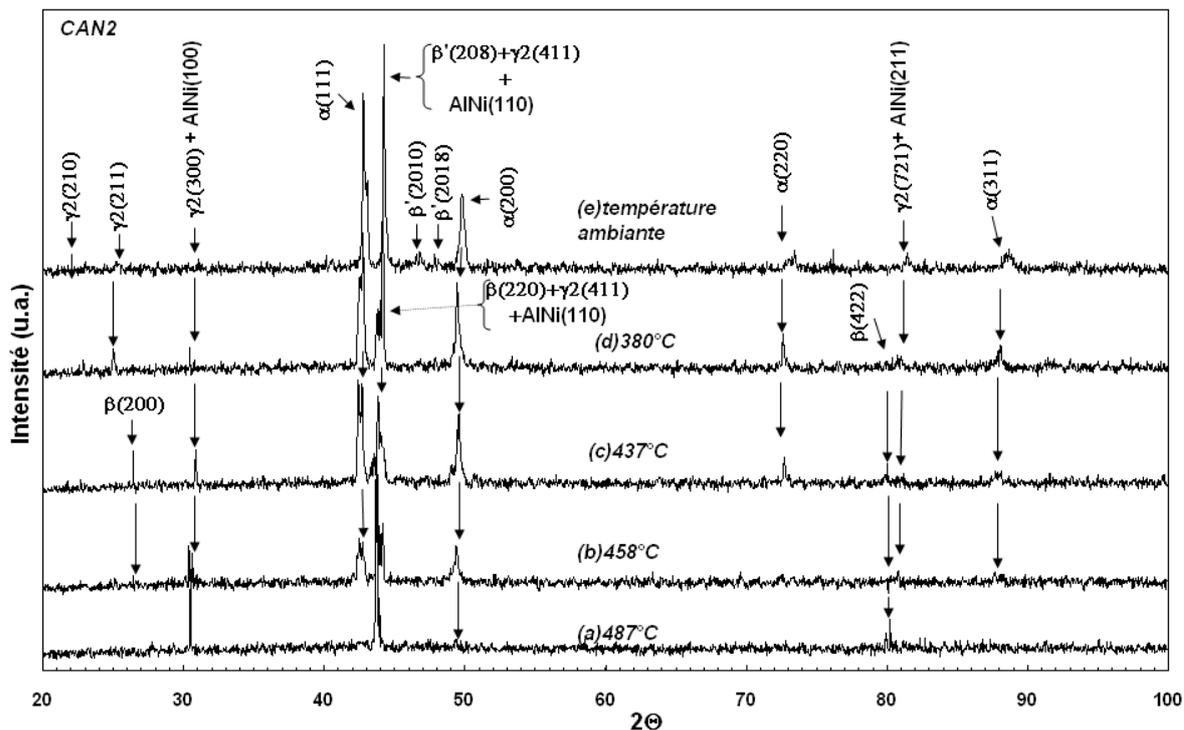


Figure IV.16 : Diffractogrammes de refroidissement de CAN2, cycle 1.

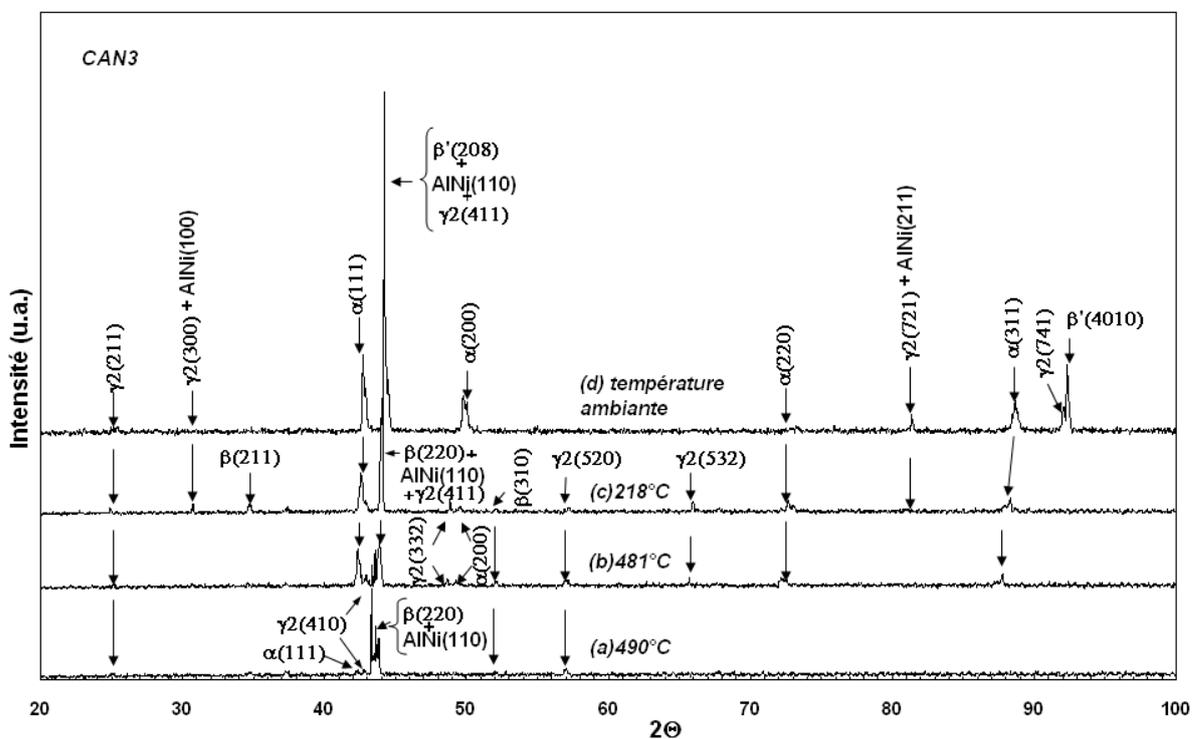


Figure IV.17 : Diffractogrammes de refroidissement de CAN3, cycle 1.

IV.5 Etude de l'évolution microstructurale durant le second cycle de chauffage/refroidissement (cycle 2)

L'effet d'un deuxième cycle de chauffage à la même vitesse de 5°C/min, montre que l'évolution (B) exothermique, correspondant à la précipitation de la phase AlNi, n'apparaît pas dans l'ensemble des thermogrammes (figure IV.18).

Le thermogramme de l'alliage CAN1 montre seulement une évolution de type endothermique, correspondant aux phases ($\alpha + \beta$). Cette évolution présente un domaine étroit de transformation.

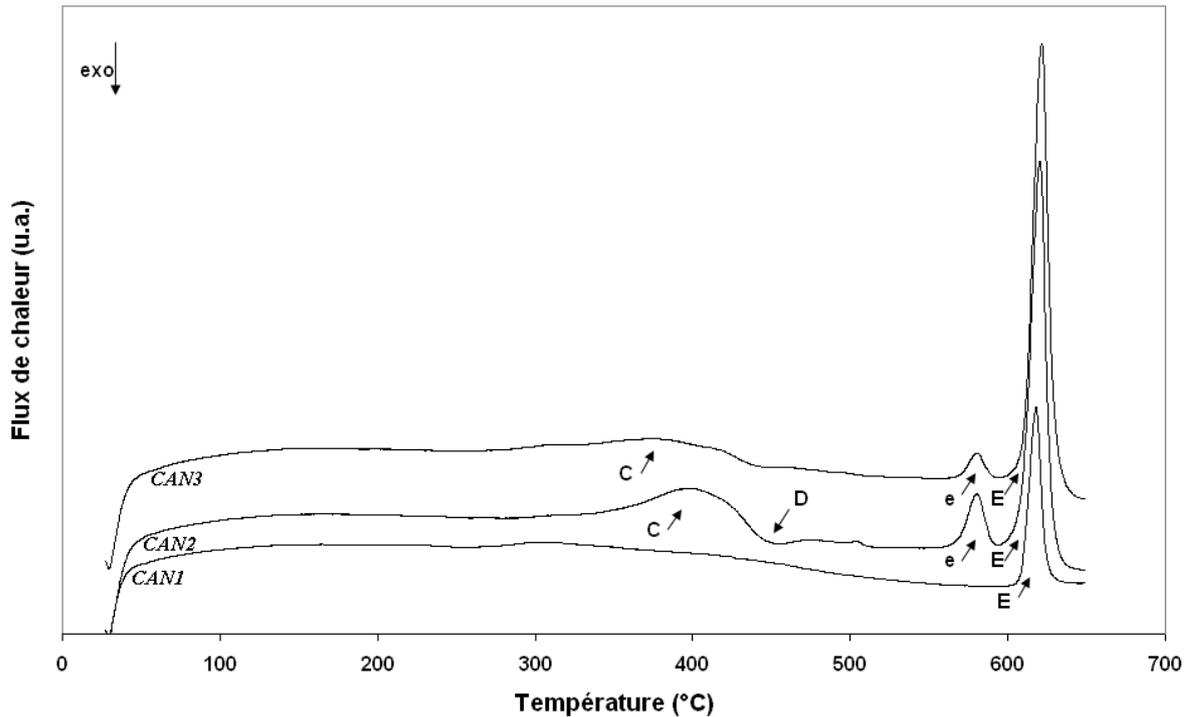


Figure IV.18 : Thermogrammes de chauffage, cycle 2.

Dans les cas des alliages CAN2 et CAN3. Le réchauffage montre des transformations avec des domaines de température relativement larges.

L'évolution (C) de type endothermique correspondant à la transformation ($\beta' \rightarrow \beta$ métastable), se déplace vers des températures plus basses. Dans le cas de l'alliage CAN3, l'évolution (A), de type endothermique, correspondant à la transformation ($\beta_1' \rightarrow \beta$ métastable), n'apparaît plus. Cela peut être aisément expliqué par le fait de l'appauvrissement de la matrice en l'élément aluminium.

La transformation (C) est suivie par l'évolution (D), de type exothermique, correspondant à la formation des phases d'équilibre ($\alpha + \gamma_2$). Notons que cette évolution n'apparaît pas sur le thermogramme de DSC pour l'alliage CAN3, bien que le diffractogramme des rayons X met en évidence la présence du pic (411) relatif à la phase γ_2 -Cu₉Al₄. On constate également à travers les diagrammes de DRX un taux plus important en phase AlNi du fait que la proportion en nickel soit assez importante pour cet alliage.

Au-dessus de la température de 560°C, nous observons deux transformations nettement distinctes. La première dénommée (e) correspond à l'apparition du domaine

triphasé constitué des phases ($\alpha + \beta + \text{AlNi}$). Quant à la seconde transformation, celle-ci représente l'évolution (E) endothermique, correspondant au domaine biphasé ($\alpha + \beta$).

Les figures IV.19, IV.20 et IV.21 montrent les diffractogrammes du deuxième cycle de chauffage effectué à la vitesse de 5°C/min. On peut voir à différentes températures, les raies des phases citées précédemment et correspondant aux différentes évolutions des diagrammes de DSC du deuxième cycle de chauffage.

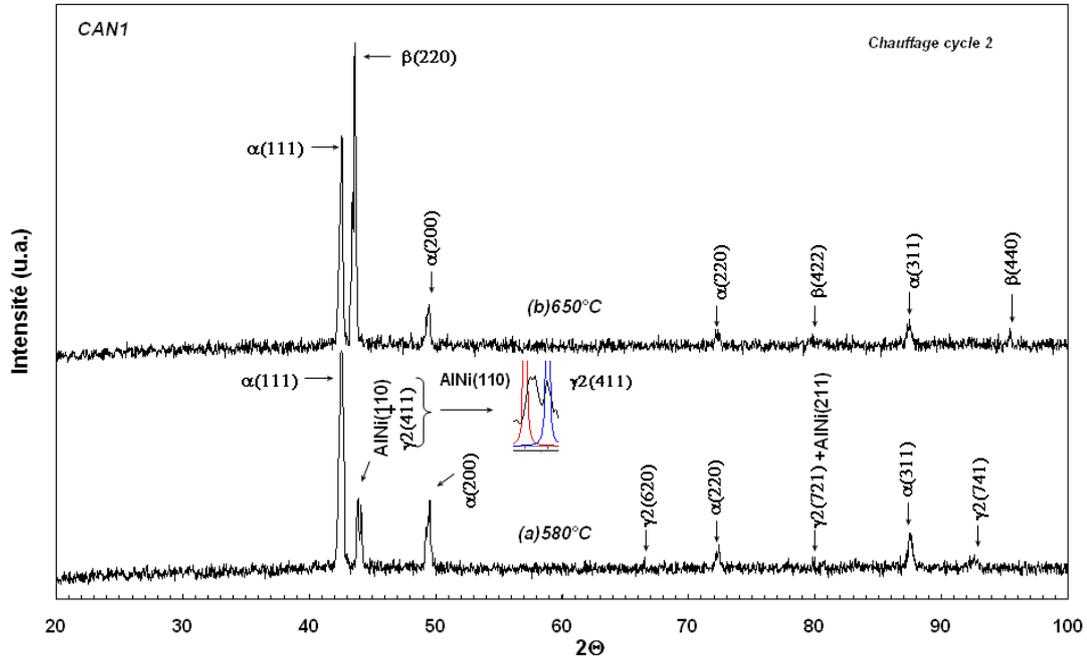


Figure IV.19 : Diffractogrammes de CAN1 à différentes températures de chauffage (cycle 2).

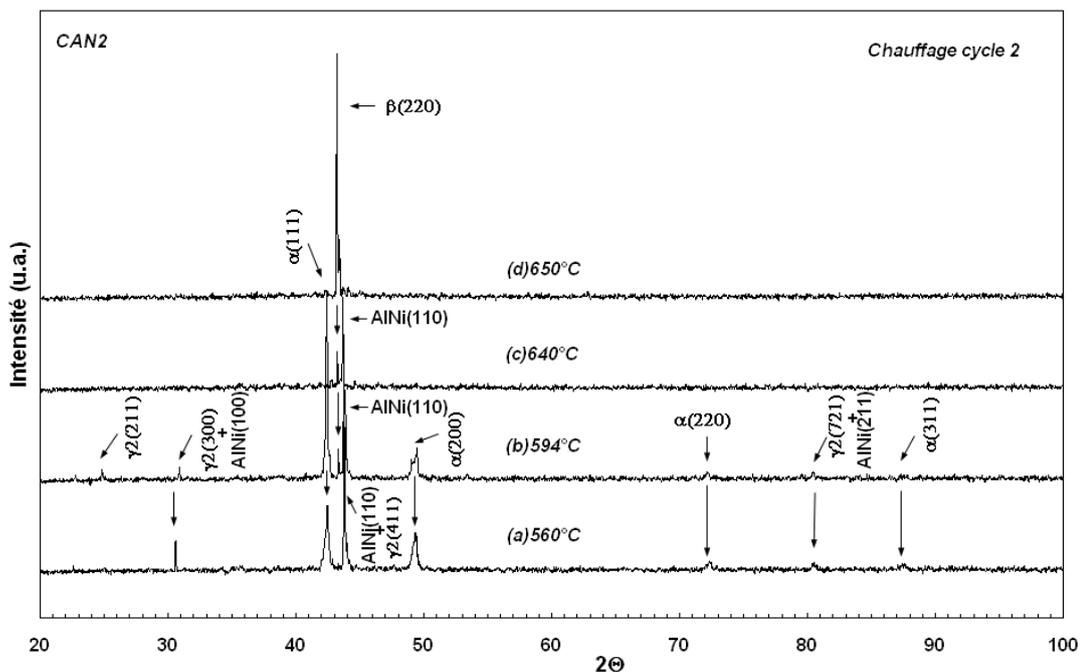


Figure IV.20 : Diffractogrammes de CAN2 à différentes températures de chauffage (cycle 2).

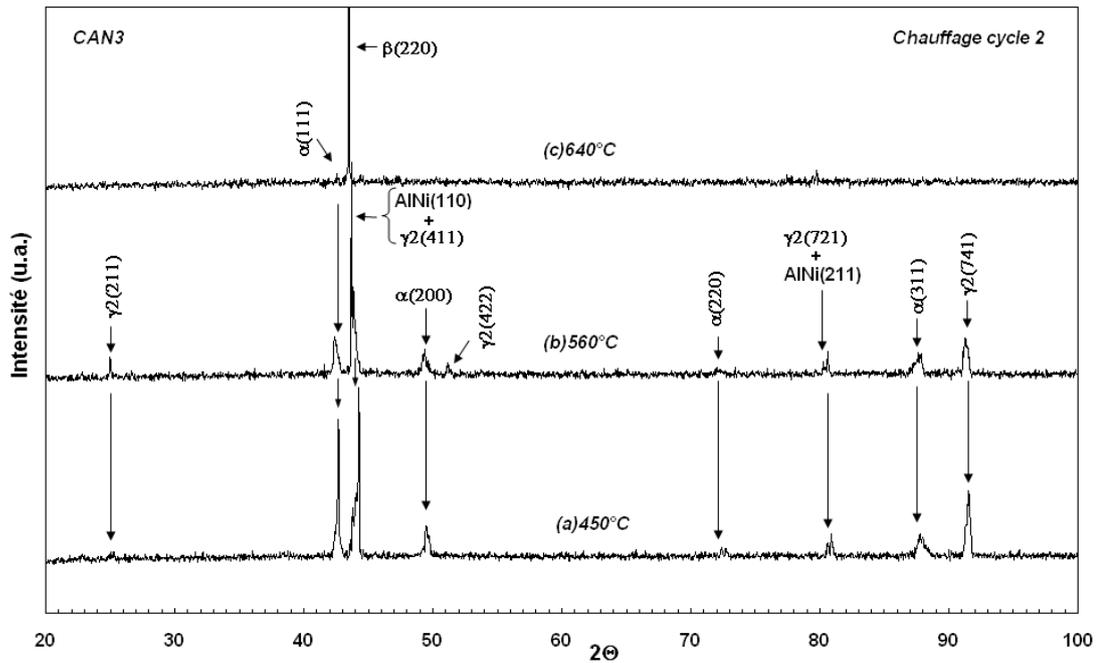


Figure IV.21 : Diffractogrammes de CAN3 à différentes températures de chauffage (cycle 2).

Au cours du second refroidissement (figure IV.22), les évolutions des différents thermogrammes semblent être similaires à celles du premier refroidissement. L'évolution exothermique (E'), correspondant à ($\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$) + précipitation de AlNi, est observée dans le cas de l'alliage CAN1.

Pour les alliages CAN2 et CAN3, la même évolution est également observée. Néanmoins, la phase β se décompose, cette fois-ci, partiellement. On note également, que les points de transformation de l'évolution suivante (C'), correspondant à (β métastable $\rightarrow \beta'$), sont légèrement décalés vers de plus basses températures.

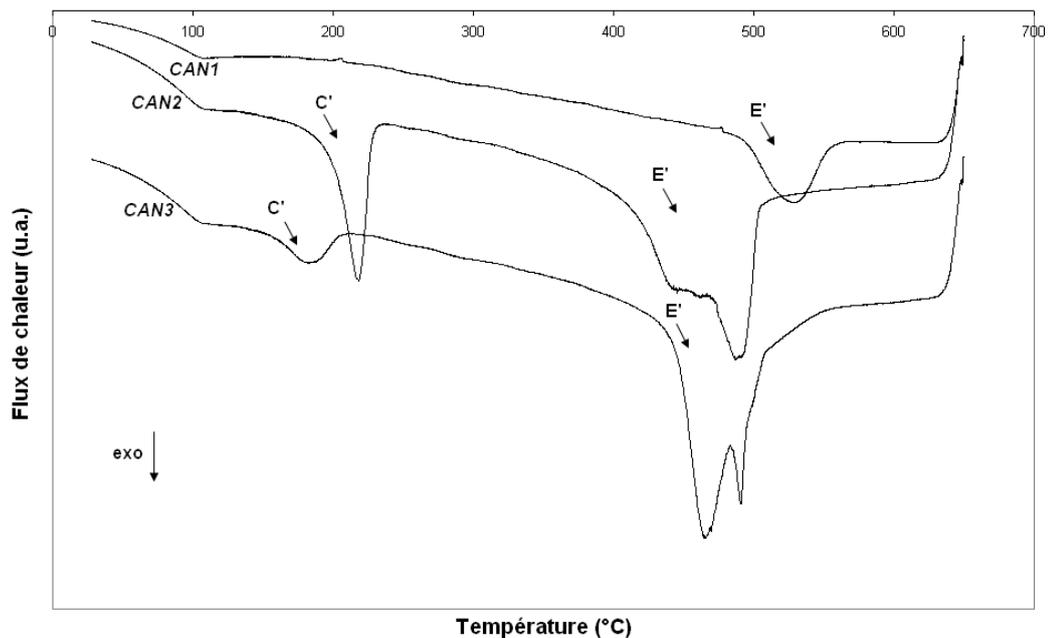


Figure IV.22 : Thermogrammes de refroidissement, cycle 2.

La figure IV.23 montre les diffractogrammes des rayons X des phases d'équilibre et hors équilibre des différents alliages formés suite aux deux cycles de traitement de chauffage refroidissement. On peut voir la présence de la phase α et de la phase AlNi pour l'ensemble des alliages. On voit également, dans le cas des alliages CAN2 et CAN3 la présence de pics de la phase hors équilibre β' .

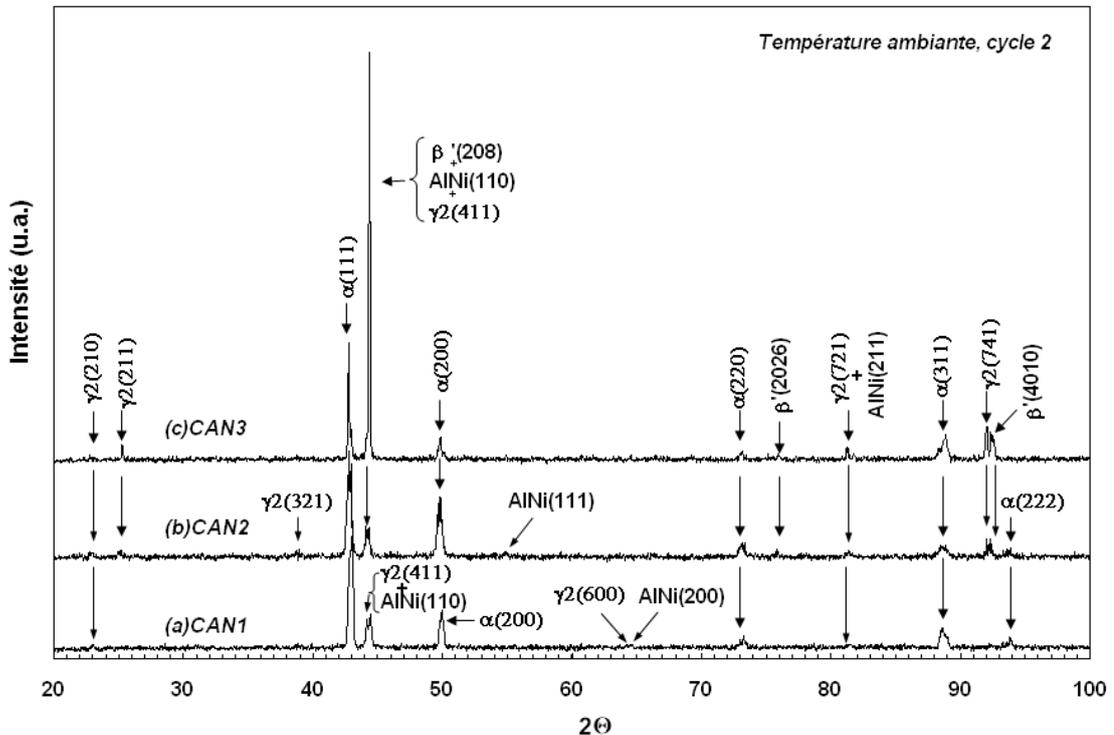


Figure IV.23 : Diffractogrammes de refroidissement à la température ambiante, cycle 2.

IV.6 Etude de l'évolution microstructurale par microscopie électronique en transmission

L'étude par microscopie électronique en transmission (MET) a été effectuée sur les différents alliages ayant subi des traitements de cyclage thermique identiques à ceux réalisés dans l'appareil de DSC.

Le dosage par cartographie X (figures IV.24, IV.25 et IV.26) donne pour l'ensemble des alliages la distribution en éléments chimiques. Cette analyse nous a également permis de confirmer l'inexistence d'oxydes dans nos alliages. D'ailleurs, une étude effectuée par [LIU03] a montré que les alliages Cu-Al-X possèdent une bonne tenue à la corrosion. Ils ont expliqué cela par le fait que les atomes de cuivre ne peuvent être oxydés initialement durant les premières étapes de traitement, du fait que l'énergie libre de Gibbs pour la formation d'oxyde de cuivre soit grande par rapport à celle de la formation de l'alumine.

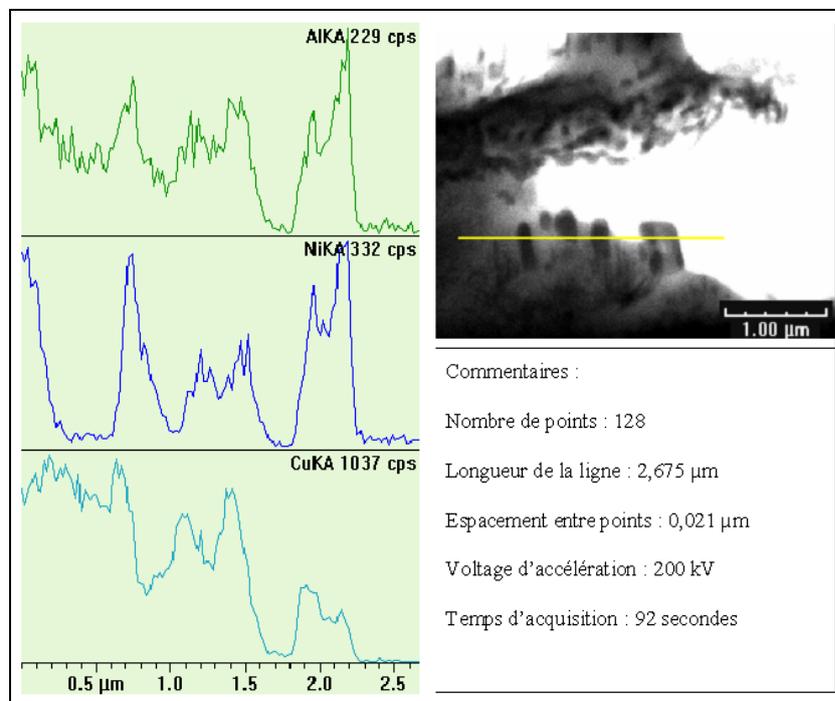
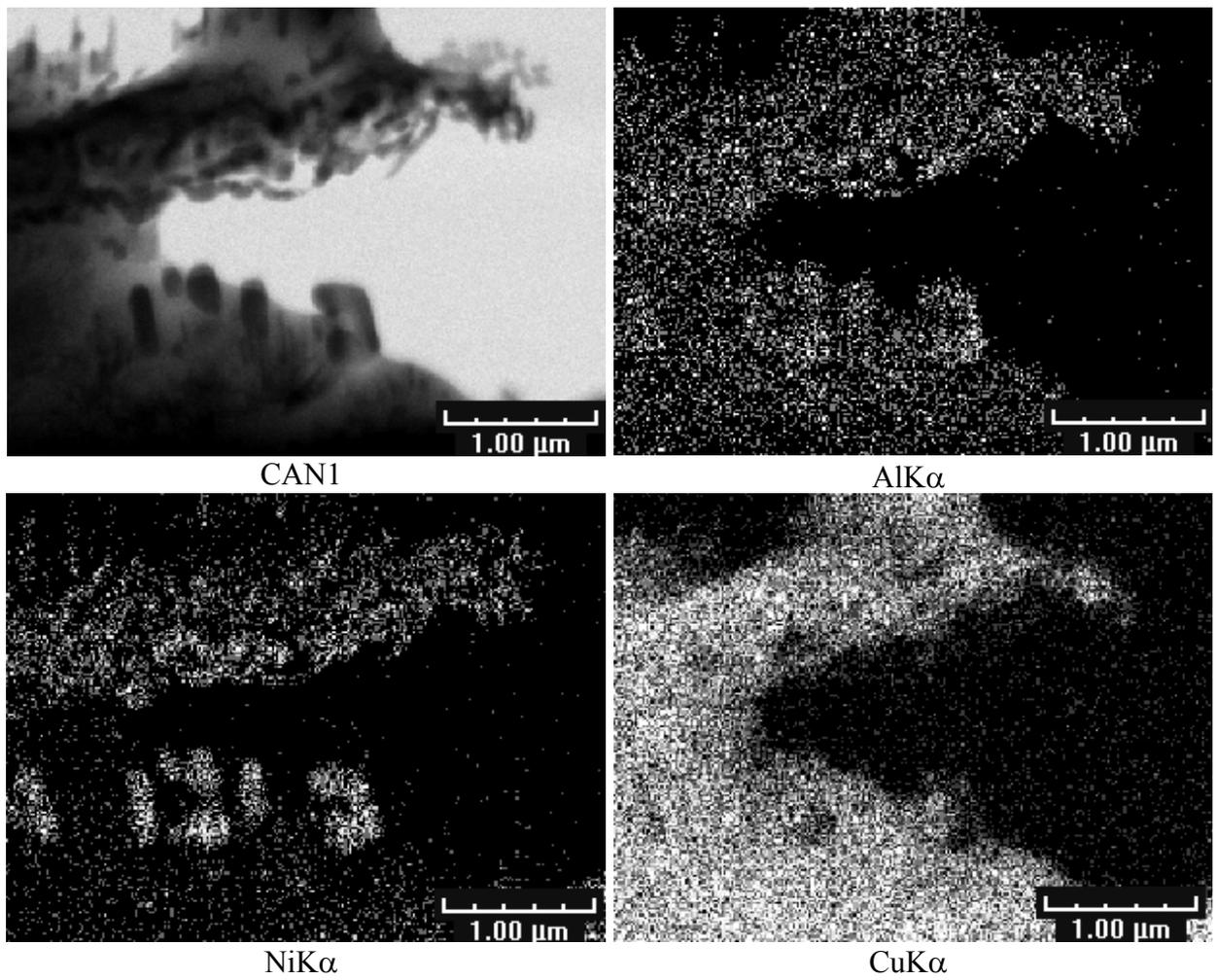


Figure IV.24 : Cartographie X de l'alliage CAN1.

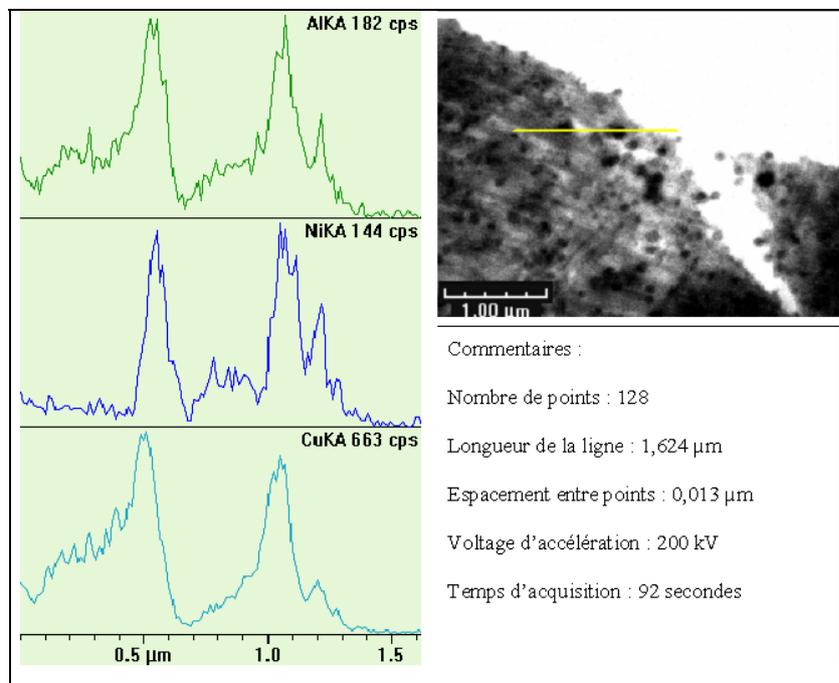
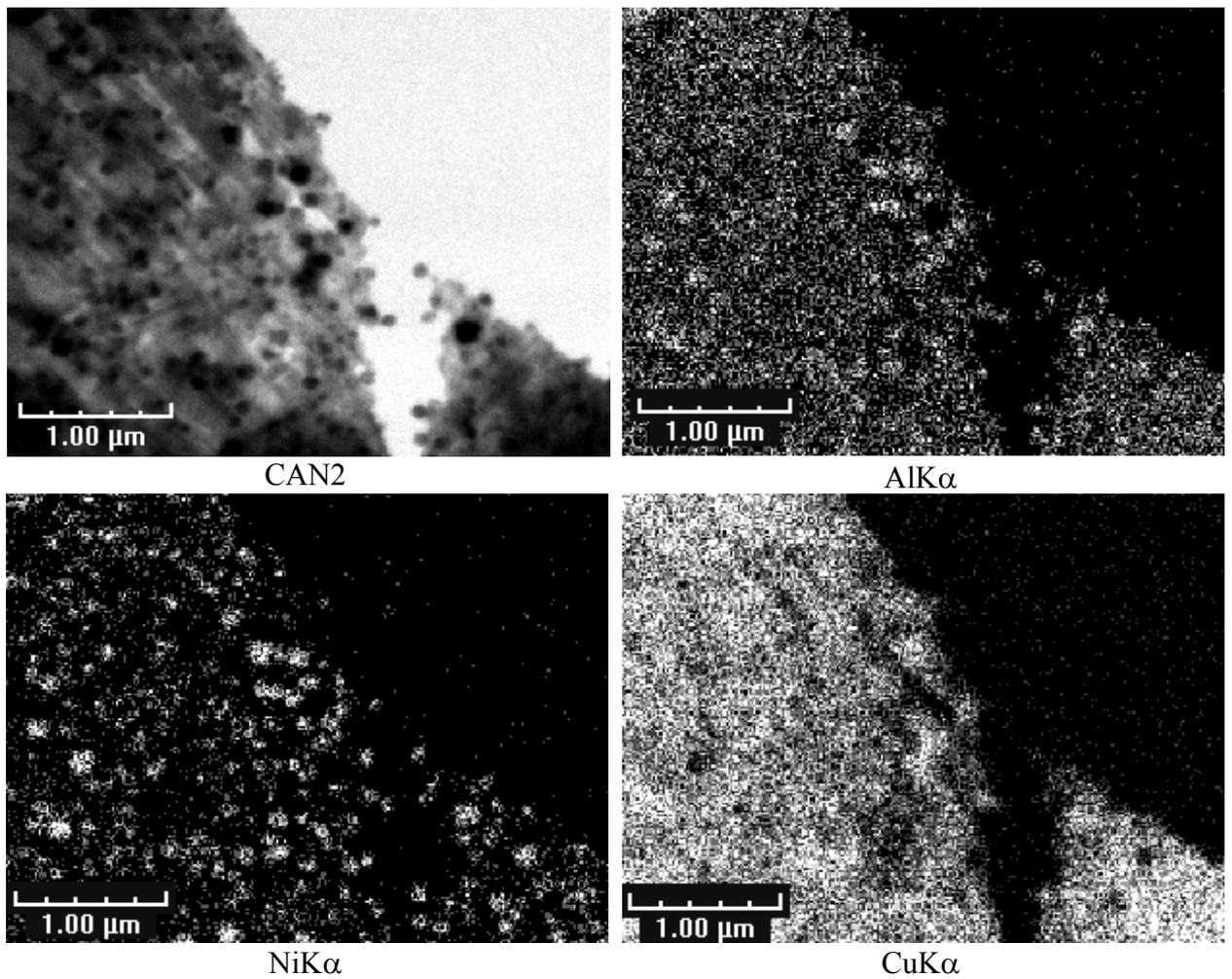


Figure IV.25 : Cartographie X de l'alliage CAN2.

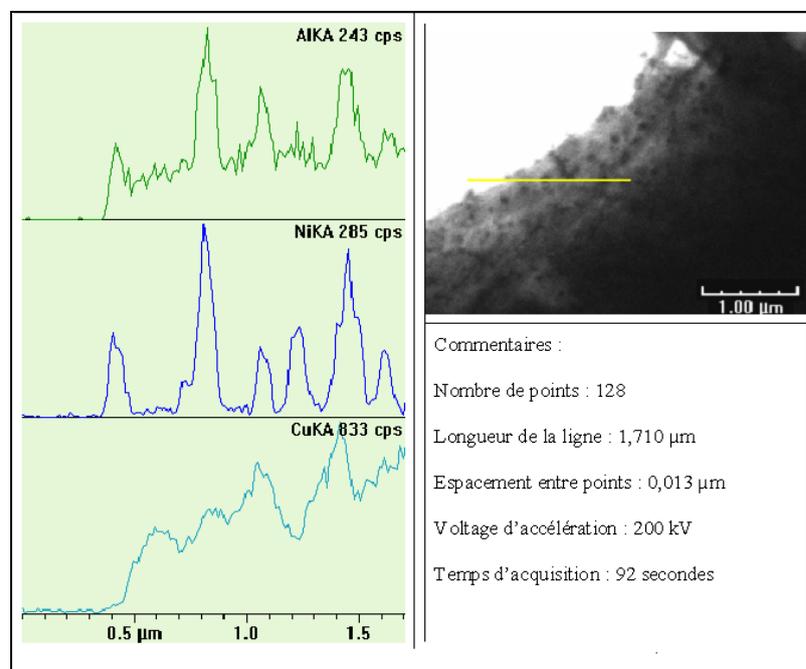
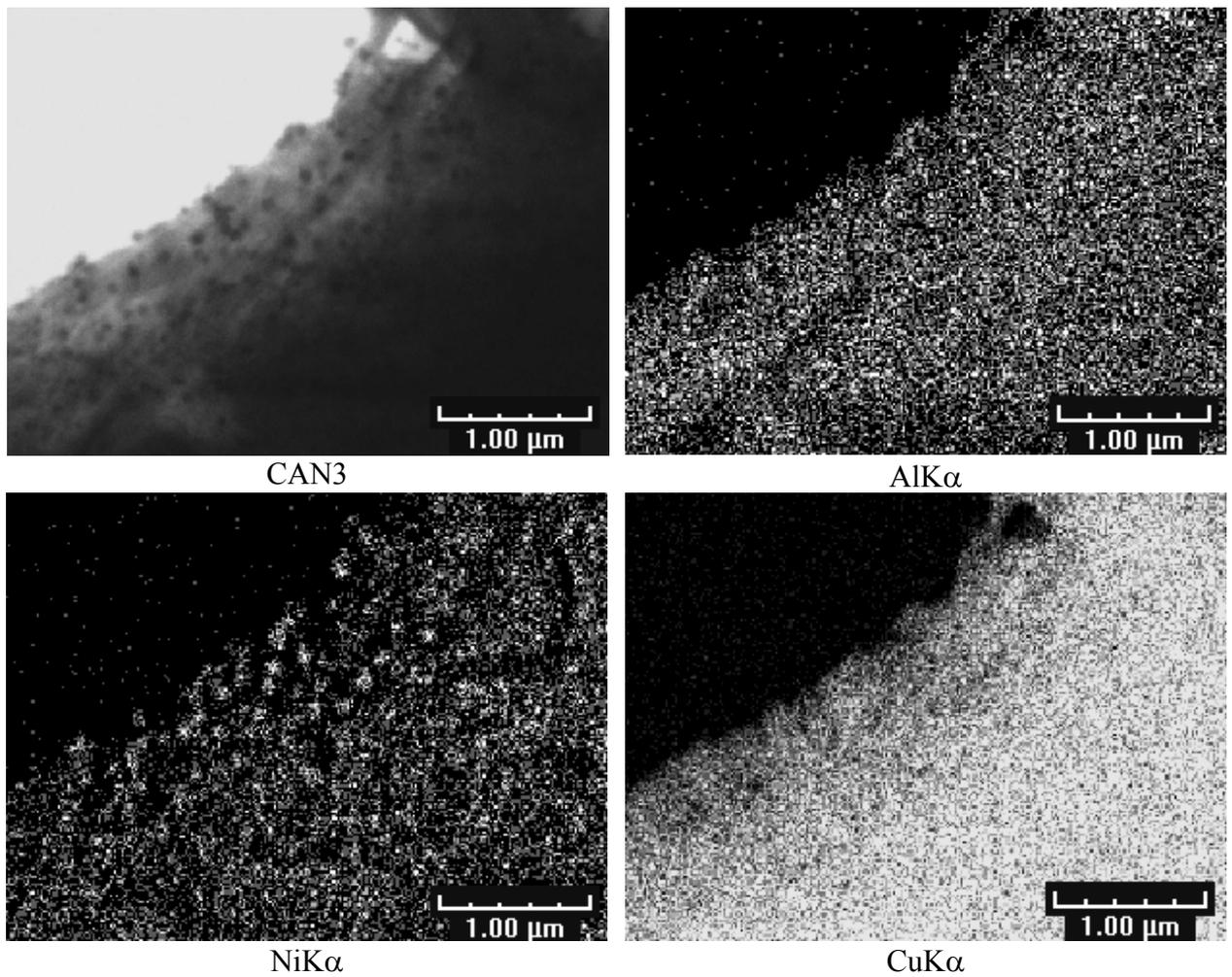


Figure IV.26 : Cartographies X de l'alliage CAN3.

Les différentes micrographies pour la cartographie X ont été prises avec un grossissement X50000 (figures IV.24, IV.25 et IV.26). On voit clairement apparaître des précipités riches en Al et en Ni alors que la matrice est constituée essentiellement de Cu. Ce résultat se confirme bien en réalisant un profil de concentration des divers éléments. Il apparaît clairement que lorsque la ligne d'analyse traverse le précipité, on observe un pic d'Al et un pic de Ni. Notons également que pour le cas des alliages CAN2 et CAN3, la martensite bien qu'elle soit présente, celle-ci n'est pas visible sur les micrographies. Cela est dû au fait que nous avons optimisé pour l'analyse chimique, cependant lorsque nous optimisons pour l'image celle-ci apparaît.

L'analyse ponctuelle effectuée, sur les différents alliages, montre que les précipités sont constitués des éléments aluminium et nickel ; quant à la matrice celle-ci est cuivreuse.

La figure IV.27 montre, dans le cas de l'alliage CAN1, les points analysés avec leurs spectres. Le point 1 est pointé sur le précipité, les points 2 et 3 quant à eux correspondent à la matrice.

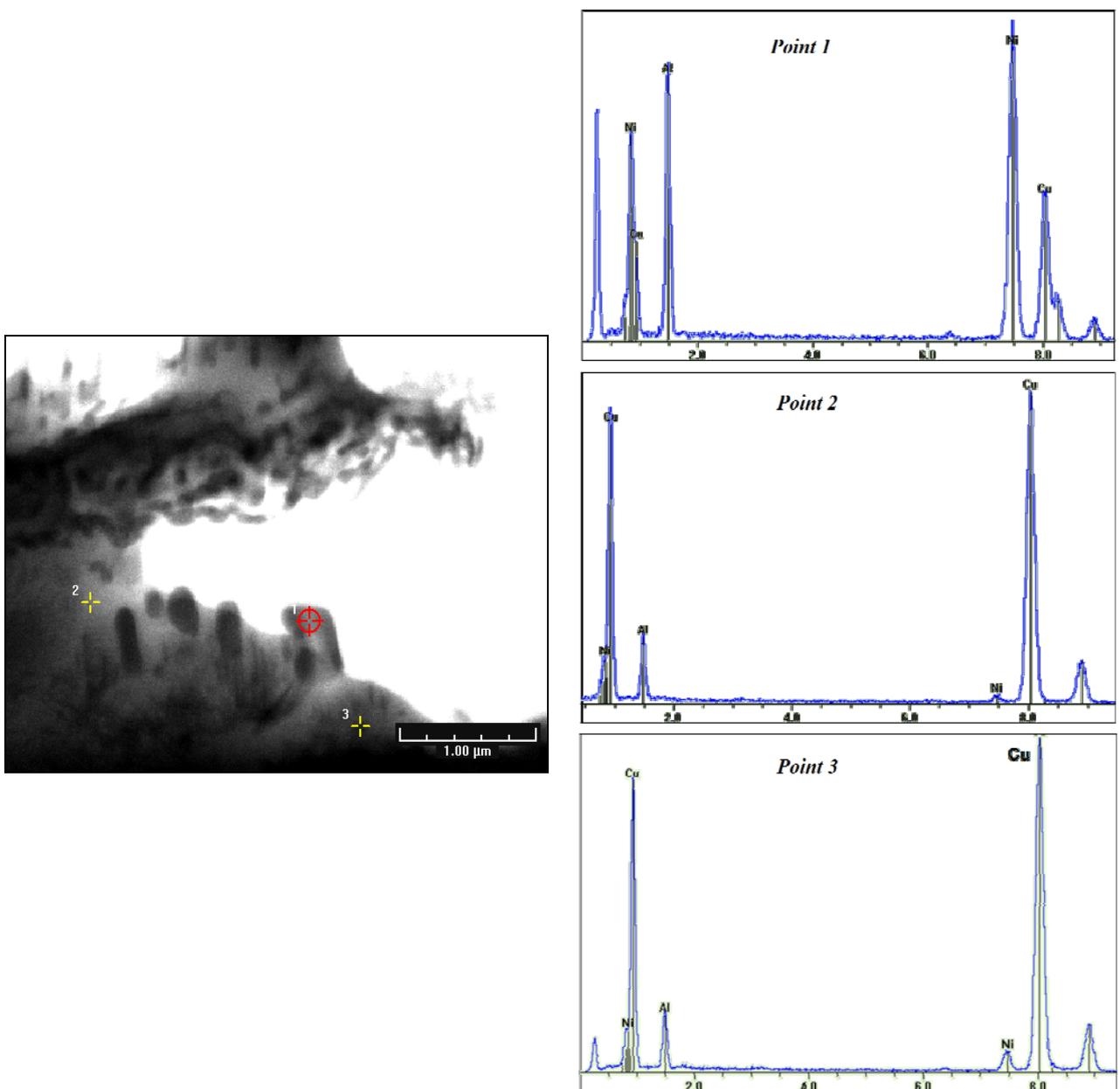


Figure IV.27 : Analyses qualitatives de CAN1.

On voit clairement, à travers ces différents spectres de l'analyse qualitative, qu'au niveau du précipité les raies correspondent aux éléments aluminium et nickel.

Quant à l'alliage CAN2, celui-ci présente également la même nature de précipité et de matrice (figure IV.28). La figure IV.29 quant à elle concerne CAN3, où l'on voit que la nature des précipités est identique à celle des autres alliages.

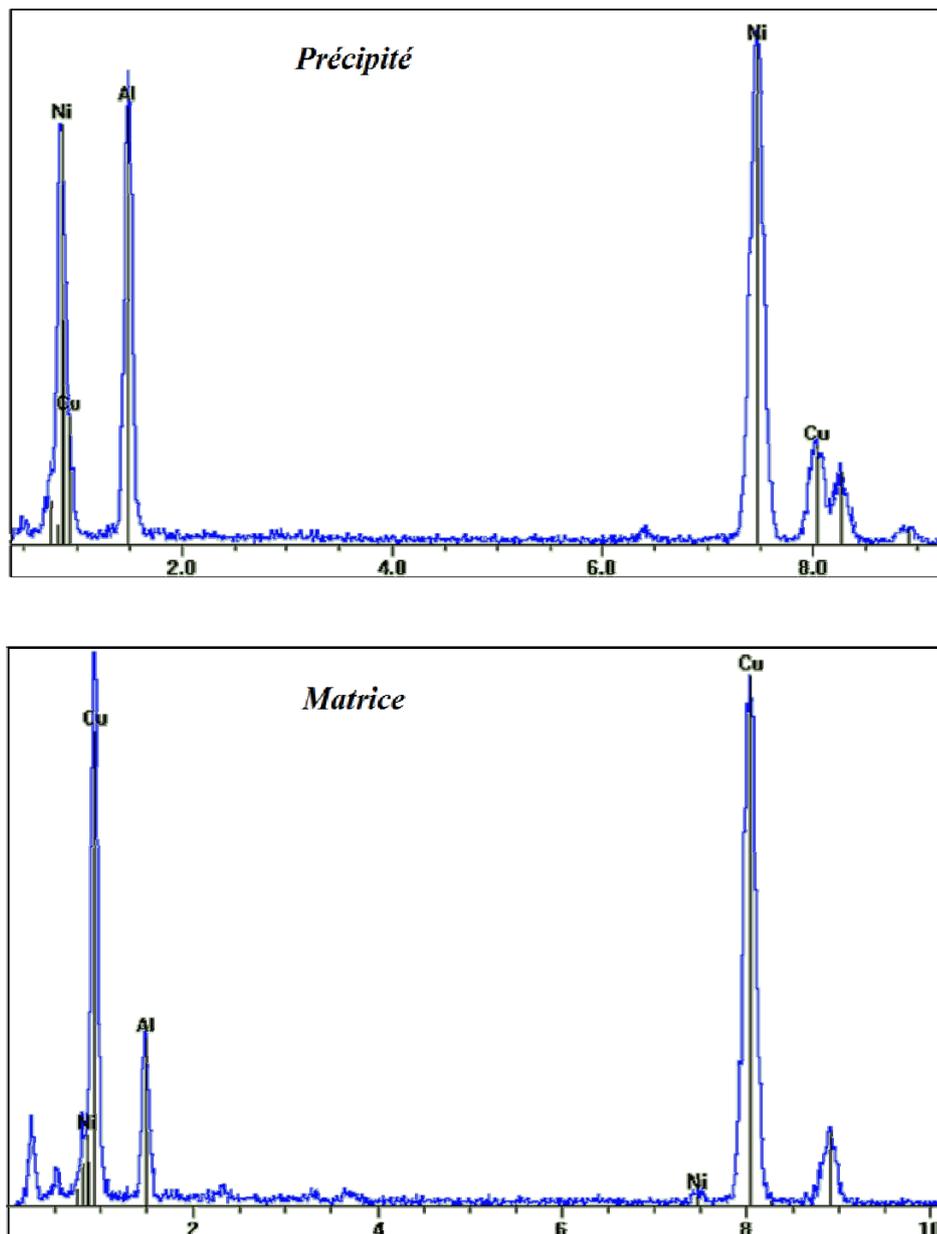


Figure IV.28 : Analyses qualitatives de CAN2.

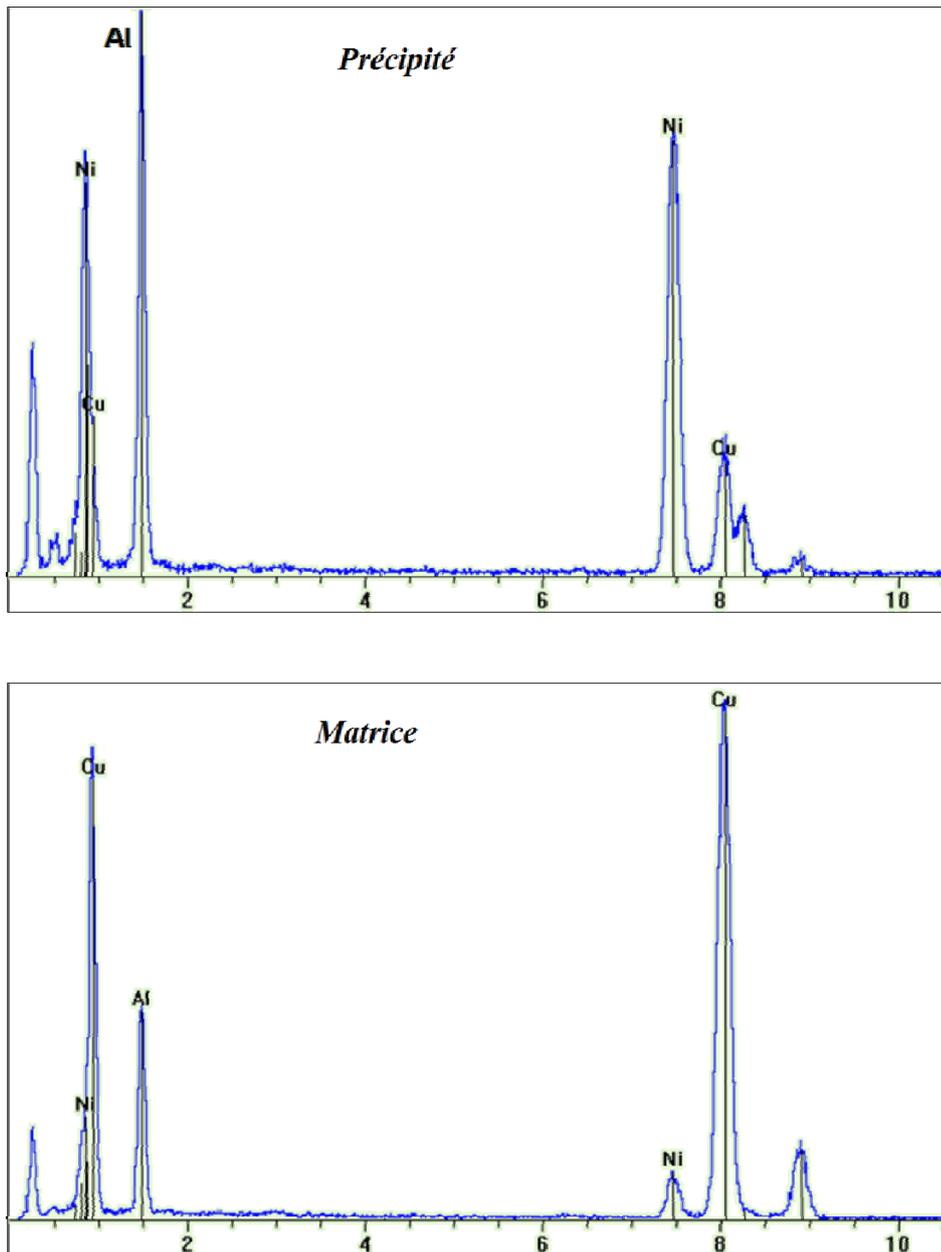


Figure IV.29 : Analyses qualitatives de CAN3.

L'analyse quantitative des précipités formés, tableau IV.1, montre que la proportion de l'aluminium et de nickel est pratiquement égale à 1. Ainsi, la stœchiométrie des précipités, présents dans les alliages élaborés, serait donc pour Al_xNi_y équivalente (avec $x=y=1$) à $AlNi$.

Notons, par ailleurs que la présence de cuivre, dans les analyses, est expliquée par le fait que le faisceau déborde légèrement sur la matrice qui est cuivreuse.

Tableau IV.1 : Analyse chimique des précipités formés dans les divers alliages étudiés.

Références	Elément	Line	keV	CL Ratio	Poids. %	At. %
<i>CAN1</i>	Al	K α 1	1.487	1.0400	23.43	40.60
	Ni	K α 1	7.477	1.5200	50.50	40.22
	Cu	K α 1	8.046	1.5300	26.08	19.18
	Total			0.0000	100.00	100.00
<i>CAN2</i>	Al	K α 1	1.487	1.0400	26.67	44.49
	Ni	K α 1	7.477	1.5200	60.97	46.75
	Cu	K α 1	8.046	1.5300	12.37	8.76
	Total			0.0000	100.00	100.00
<i>CAN3</i>	Al	K α 1	1.487	1.0400	31.56	50.52
	Ni	K α 1	7.477	1.5200	53.14	39.09
	Cu	K α 1	8.046	1.5300	15.30	10.40
	Total			0.0000	100.00	100.00

Des différentes micrographies prises en microscopie électronique en transmission, nous pouvons voir dans le cas de l'alliage CAN1 (figure IV.30), que la microstructure est composée notamment de précipités de type AlNi baignant dans une matrice composée principalement de la phase α . Ces précipités ont une forme ovoïde.

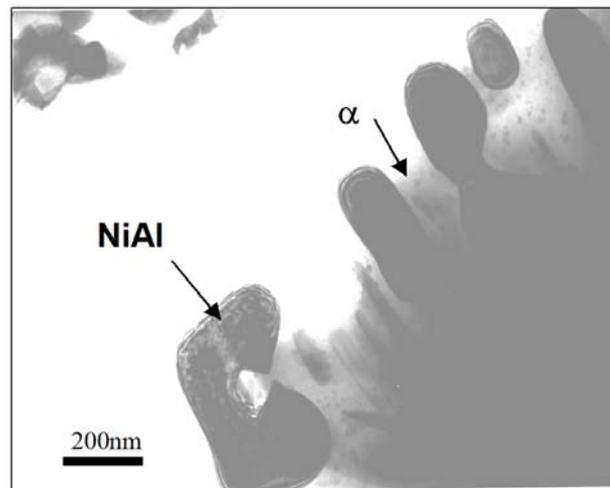


Figure IV.30 : Micrographie en microscopie électronique en transmission de l'alliage CAN1.

Dans le cas de l'alliage CAN2 (figure IV.31), on voit bien que la matrice est formée essentiellement de martensite de type β' . Elle est également envahie par une dispersion de précipités de forme arrondie et de taille voisine de 40 nm. En raison du fait que ces précipités sont de tailles relativement fines, il semble qu'ils perturbent peu les plaquettes de martensite en croissance [CHE08,BOU07].

Les précipités de l'alliage CAN3 (figure IV.32) présentent pratiquement une forme et une taille identique à ceux de l'alliage CAN2.

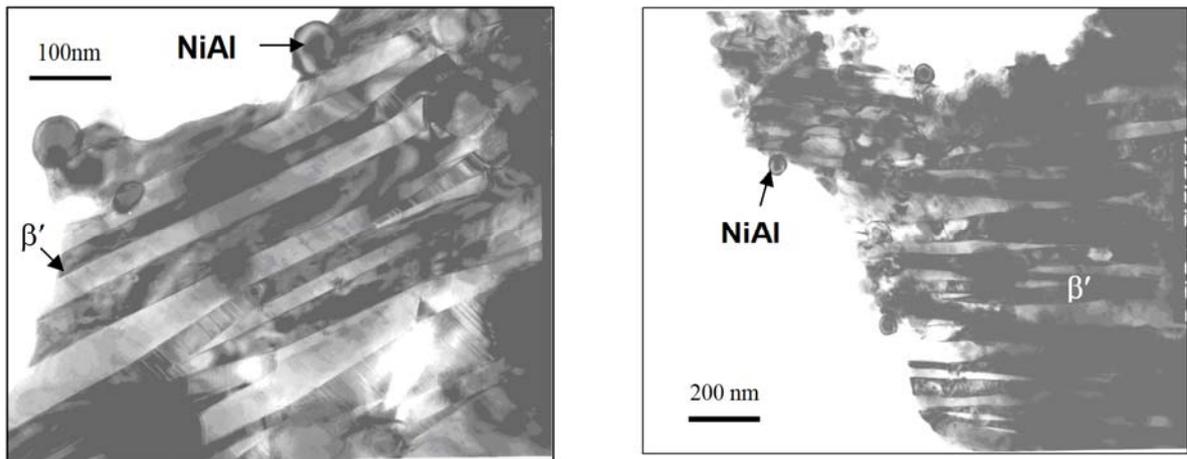


Figure IV.31 : Micrographies en microscopie électronique en transmission de l'alliage CAN2.

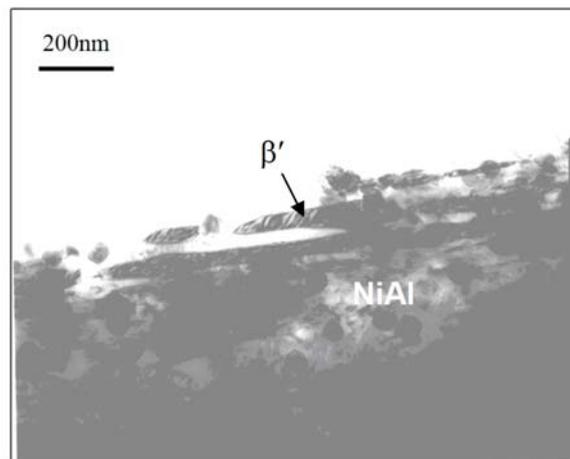


Figure IV.32 : Micrographie en microscopie électronique en transmission de l'alliage CAN3.

IV.7 Etude thermodynamique des alliages Cu-Al-Ni

Nous nous sommes intéressés aux calculs des énergies mises en jeu lors des différentes transformations se déroulant, soient au cours du chauffage, ou pendant le refroidissement.

Ainsi, pour chaque cycle de traitement nous avons répertorié l'ensemble des points de transformation et des énergies mises en jeu (Tableaux IV.2 et IV.3). Ces résultats révèlent, pour tous les alliages, que la transformation martensitique au chauffage met en jeu une énergie plus importante que celle nécessaire au refroidissement (transformation inverse).

Une étude réalisée par [DAG03] sur des alliages Cu-Al-Ni, ayant une teneur en aluminium fixe et une teneur en nickel variable, a montré que le nickel serait responsable du changement de la valeur de l'entropie et de l'énergie de Gibbs de la transformation martensitique.

En comparant les valeurs des énergies mises en jeux lors de la transformation de la martensite au chauffage, on constate que ces énergies augmentent en fonction de l'augmentation des teneurs en aluminium et en nickel de l'alliage.

Cependant, pour le second cycle, on remarque bien au contraire une diminution de l'énergie de transformation martensite-austénite et cela pour une augmentation de la teneur en aluminium. Nous pouvons déduire que cela serait attribué au fait que l'alliage CAN3, a une teneur plus importante en nickel que CAN2, et au fait que la proportion en aluminium aurait diminué dans la matrice pour se retrouver au niveau des précipités formés au cours du premier cycle de chauffage.

Tableau IV.1 : Températures de transformation, enthalpie et entropie du cycle 1.

Références	Evolutions	A _s (°C)	A _r (°C)	M _s (°C)	M _r (°C)	$ \Delta H^{M \rightarrow A} $	$ \Delta H^{A \rightarrow M} $	$ \Delta S^{M \rightarrow A} $	$ \Delta S^{A \rightarrow M} $
						(J/g)	(J/g)	(x 10 ⁻³ J/g K)	(x 10 ⁻³ J/g K)
CAN1	C	412,26	476,46	-	-	7,75	-	-	-
CAN2	C	429,89	480,48	235,02	181,65	9,33	7,19	15,40	11,87
CAN3	A	177,65	255,18	-	-	10,50	-	-	-
	C	478,22	538,89	209,35	156,73	15,55	2,65	25,2	4,29

Tableau IV.2 : Températures de transformation, enthalpie et entropie du cycle 2.

Références	Evolutions	A _s (°C)	A _r (°C)	M _s (°C)	M _r (°C)	$ \Delta H^{M \rightarrow A} $	$ \Delta H^{A \rightarrow M} $	$ \Delta S^{M \rightarrow A} $	$ \Delta S^{A \rightarrow M} $
						(J/g)	(J/g)	(x 10 ⁻³ J/g K)	(x 10 ⁻³ J/g K)
CAN1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CAN2	C	341,02	442,97	229	184,64	10,77	6,84	19,29	12,25
CAN3	C	301,5	446,24	202,81	156,24	7,5	1,87	14,28	3,56

Chapitre V

Etude de l'alliage

Cu-Al-Be

V.1 Introduction

La caractéristique de stabilité thermique du système binaire Cu-Al est d'autant meilleure que la composition de l'alliage se trouve proche de l'eutectoïde. Une composition hypoeutectoïde faciliterait la précipitation de la phase α , et une composition hypereutectoïde faciliterait quant à elle la précipitation de la phase γ_2 .

Dans le cas du binaire Cu-Al eutectoïde, la température de transformation M_s de l'alliage se situe vers 400°C. Cette température est très élevée et ne présente pas d'intérêt pour les applications en effet mémoire de forme, étant donné que la diffusion est très active à cette température.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'addition du nickel au binaire Cu-Al déplace la composition de l'eutectoïde vers des concentrations plus élevées en aluminium sans pour autant en modifier la température de transformation du palier eutectoïde. [ROD89] a montré ainsi que l'addition de 4% en poids de nickel au binaire Cu-Al pour une composition eutectoïde de 13%, correspondrait une température de transformation M_s voisine de 180°C. Ce type d'alliage serait excellent pour les utilisations de mémoire de forme à haute température de (60 à 220°C) [CHE98], car l'alliage en phase β est très stable. Si l'on désire par contre diminuer la température de transformation M_s de l'alliage, il faudrait alors augmenter la concentration en aluminium au-delà de la composition eutectoïde, ce qui est préjudiciable pour les applications à mémoire de forme car la martensite obtenue de structure 2H (hexagonale) est moins thermoélastique.

D'après les résultats de [BEL90], l'alliage Cu-Al-Be apporte une solution à ce problème. En effet, l'addition de l'élément béryllium ne modifie pas la composition correspondant au minimum de température de stabilité de la phase β ; par conséquent la stabilité thermique de cette phase à température modérée resterait excellente. C'est-à-dire que nous aurons moins de risques de précipitation. Cependant, cette même addition abaisserait fortement la température de transformation M_s . Néanmoins, la nature de la martensite formée ne sera pas modifier ainsi que la qualité de l'effet mémoire de forme.

V.2 Caractéristiques microstructurales et thermodynamiques de l'alliage étudié

L'alliage Cu-Al-Be étudié a une composition nominale en poids de Cu- 11,42 wt.% Al- 0,52 wt.% Be. Sous forme de lingot cylindrique, avec un diamètre de 3 mm. Cet alliage, hypoeutectoïde, présente à l'ambiante, une structure monophasée composée de la phase β_1 métastable (figure V.1).

Les points de transformation martensitique de cet alliage (figure V.2) se situent au-dessous de l'ambiante avec une température de transformation $M_s = -36,9$ °C et $M_f = -43,7$ °C. Au chauffage, nous avons $A_s = -23,73$ °C et $A_f = -17,8$ °C. La température maximale du pic au refroidissement est de -40,64 °C, et au chauffage -20,96 °C.

L'étalement de la transformation au refroidissement est de 6,8 °C. Quant au chauffage celui-ci est de 5,93 °C.

Les intensités maximales mises en jeu que cela soient, au cours du refroidissement où, au cours du chauffage, sont respectivement de 3,57 et 3,54 mW.

Les énergies de transformation mises en jeu au cours du refroidissement et pendant le chauffage sont respectivement de $|\Delta H^{A \rightarrow M}| = 3,26 \text{ J/g}$ et $|\Delta H^{M \rightarrow A}| = 3,41 \text{ J/g}$.

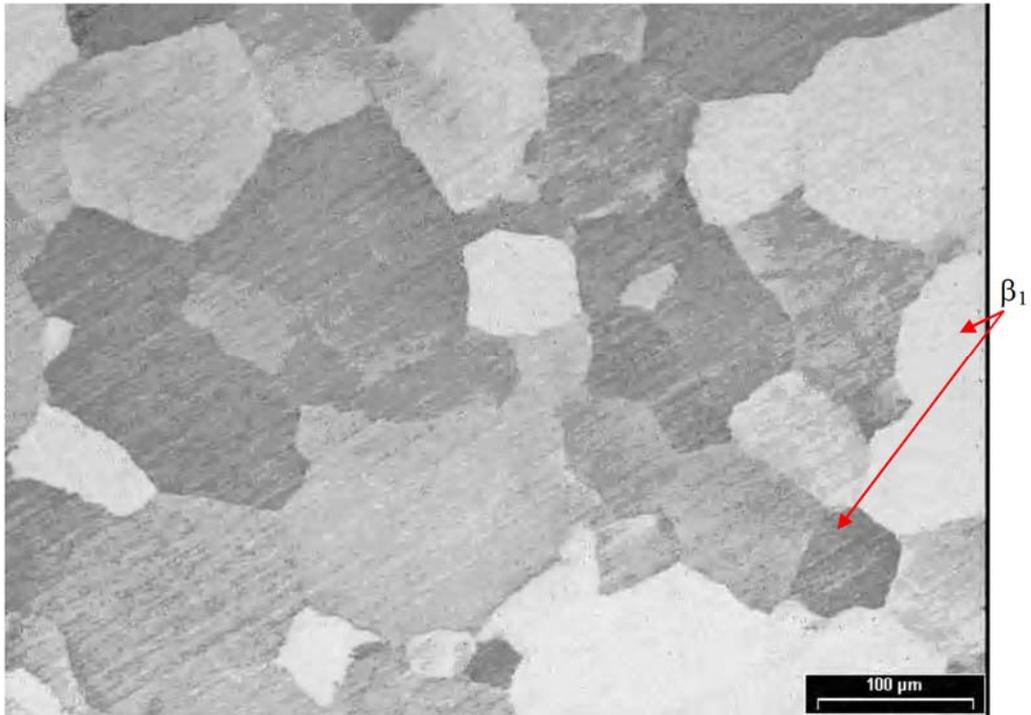


Figure V.1 : Microstructure du témoin, de l'alliage Cu-Al-Be.

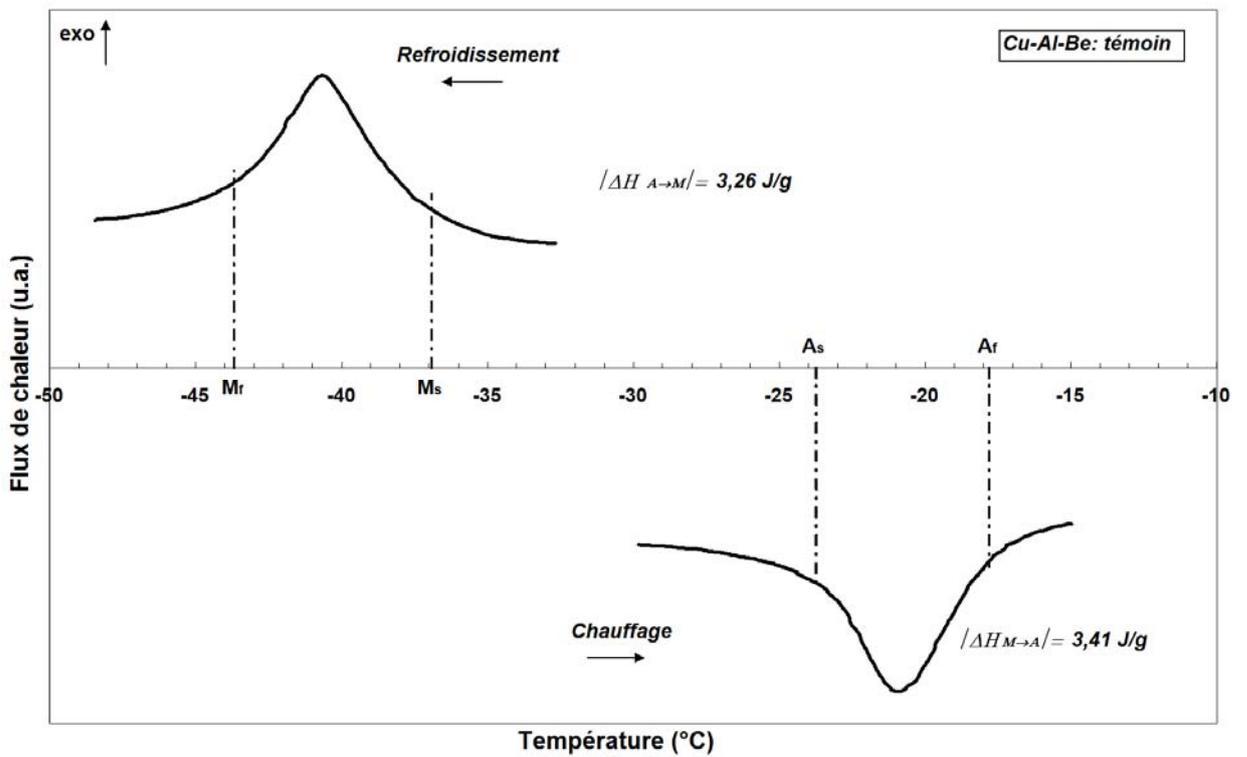


Figure V.2 : Thermogrammes du témoin de l'alliage Cu-Al-Be.

Afin de mettre en évidence les différentes transformations de la structure de trempe, un cycle de chauffage / refroidissement est appliqué en DSC. Les températures extrêmes sont l'ambiante et 550°C à la vitesse de 5 °C/min avec un court maintien de 3 min.

Les thermogrammes obtenus nous ont permis de voir différentes évolutions (figure V.3). Au chauffage, on observe une première transformation de type exothermique, qui a été également observée par [KUS04]. Cette transformation correspond à un domaine de précipitation de phase d'équilibre (vérifié dans la suite de l'étude). Cette zone se situe dans l'intervalle de température compris entre 330 et 370°C, avec une énergie de transformation égale à 1,94 J/g. Pour le système Cu-Al-Ni cette zone de précipitation, dénommée (B), se trouve décalée vers de plus faibles températures. Elle débute vers 220°C et prend fin vers 350°C [BOU02,BOU04,CHE08], elle présente une énergie de transformation d'environ 7,2 J/g. Durant le vieillissement nous remarquons également des similitudes dans les étapes successives de décomposition de la phase mère. Dans le système Cu-Al-Ni hypoeutectoïde nous avons constaté que l'évolution (B) correspond à la formation de la phase AlNi. Le mécanisme de transformation dans ce cas est de type continu selon la réaction β_1 saturée $\rightarrow \beta_1 + \text{AlNi}$. Par contre le système Cu-Al-Be vieilli dans le domaine (B) conduit à la décomposition de la phase β_1 par un mécanisme discontinu selon la réaction $\beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$.

A des températures plus élevées, vers 500 °C, nous observons l'apparition d'une évolution endothermique. Elle correspond à l'apparition du palier eutectoïde [BEL90]. Dans le cas du système Cu-Al-Ni, ce palier apparaîtrait vers 565°C. Son apparition a pour effet la dissolution des constituants d'équilibre α et γ_2 pour former la phase d'équilibre haute température β . L'énergie mise en jeu est d'environ 11,21 J/g par contre pour le système Cu-Al-Ni l'énergie est d'environ 16 J/g.

Au refroidissement, on observe une seule évolution, de type exothermique, qui correspond, cette fois-ci, à la décomposition de la phase d'équilibre, haute température, β en constituants d'équilibre α et γ_2 . L'énergie mise en jeu est de 10,5 J/g.

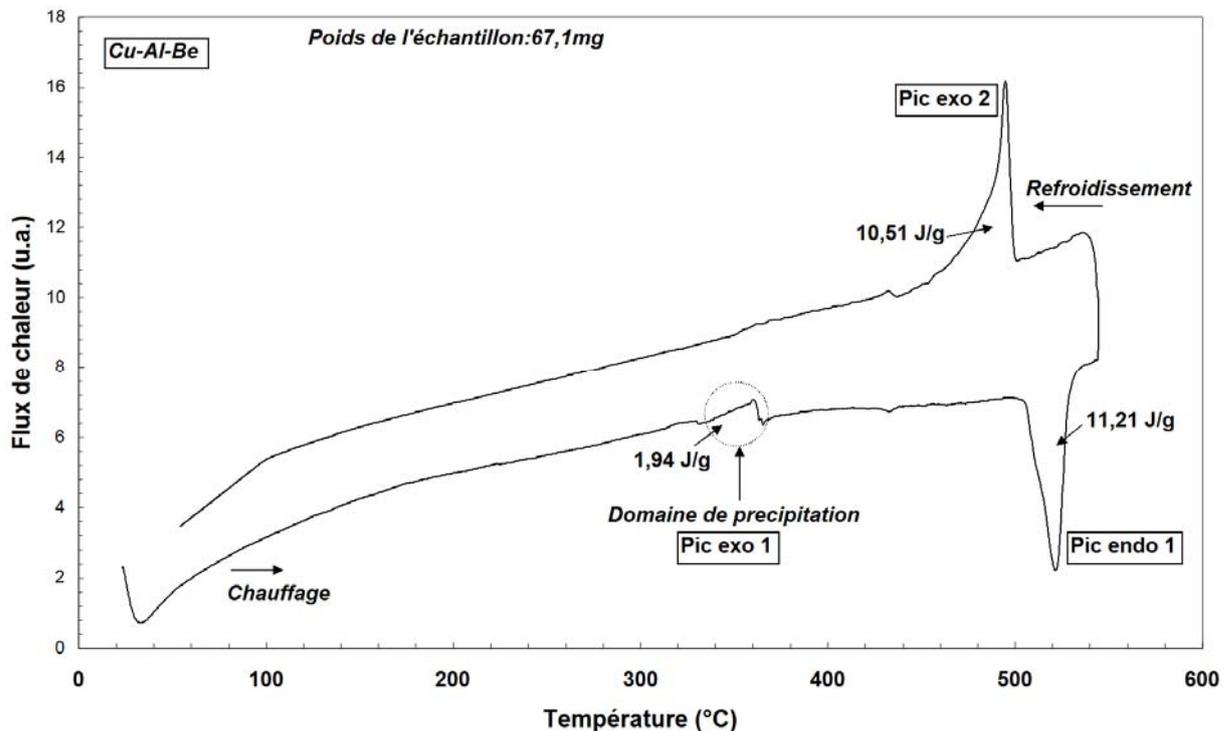


Figure V.3 : Thermogrammes de chauffage/refroidissement du témoin.

Sur la base des investigations précédentes, nous nous sommes, tout d'abord, intéressés à l'étude des phénomènes de précipitation, se déroulant, à la température de vieillissement de 350°C, pour des durées de maintiens différentes.

En parallèle, dans l'appareil de DSC, pour suivre l'évolution des points de transformation, nous avons effectué plusieurs cycles de refroidissement chauffage. Nous avons tout d'abord commencé par un refroidissement, à la vitesse de 5 °C/min, de la température ambiante à -55 °C, suivi d'un chauffage jusqu'à l'ambiante à la même vitesse. Puis chauffage à la vitesse de 10°C/min, de la température ambiante à 350°C, avec maintien de 5 min à cette température. Enfin, un refroidissement, à partir de cette température, jusqu'à l'ambiante pour une vitesse de traitement égale à 10 °C/min. Nous avons, ainsi, pu décrire l'évolution des points de transformation en fonction de la durée cumulée de vieillissement à la température de 350 °C.

V.3 Vieillessement à la température de 350 °C

La dégradation de l'effet de mémoire est liée aux phénomènes de précipitations suite à une surchauffe accidentelle. C'est pourquoi, la connaissance des mécanismes et cinétique de précipitation soit dans la phase mère ou dans la phase martensitique est d'une importance capitale. Dans le cas présent, les temps de maintien à 350°C sont échelonnés comme suit : 5, 10, 20, 40, 100, 400, 800 min, 26, 39, 53, 76, 100, 150, 175, 200 et 240 heures.

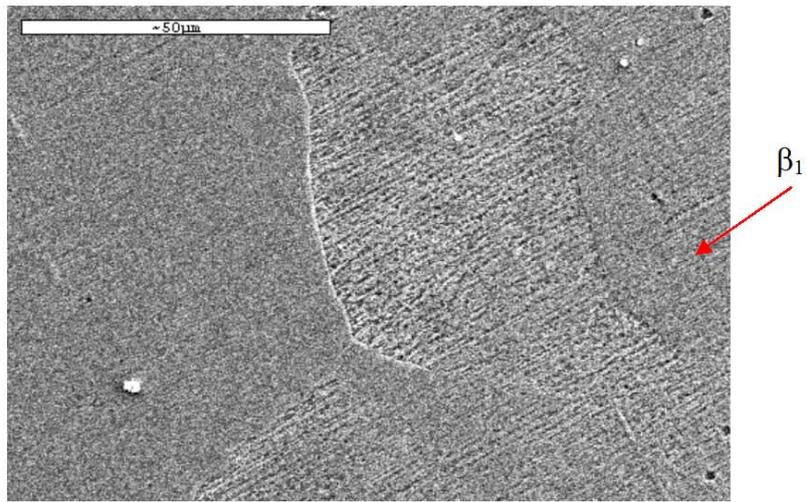
Une fois que les temps de maintien désirés sont atteints, nous procédons au défournement de l'échantillon en lui faisant subir une trempe à l'air. Cette vitesse est équivalente à une vitesse de refroidissement de l'ordre de 10 °C/min suffisante pour une trempe martensitique. Chaque échantillon subit alors une série de caractérisations comportant une étude par microscopie, une caractérisation en diffraction des rayons X et enfin des tests de microcalorimétrie différentielle (DSC).

V.3.1 Etude de la microstructure

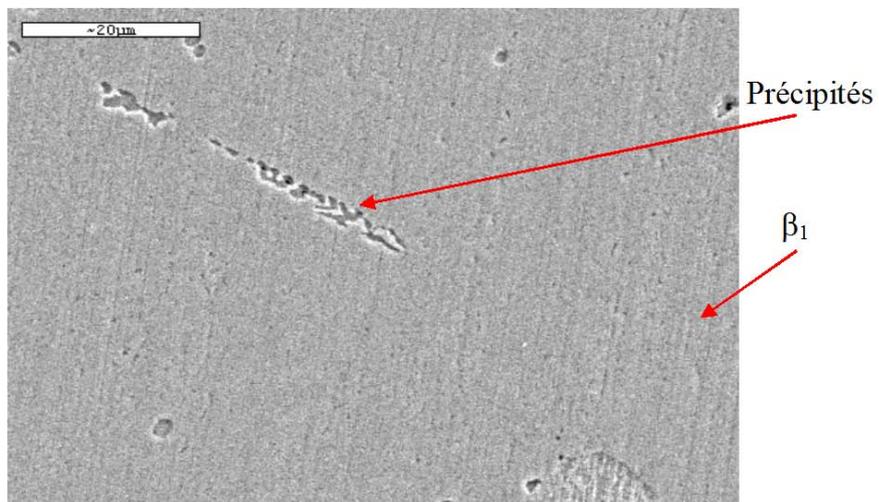
Cette partie s'est axée tout d'abord, sur la détermination du temps au bout duquel débute la précipitation et d'autre part sur l'identification de la nature des phases susceptibles d'apparaître à la température de 350 °C. Nous présentons ci –dessous quelques micrographies de l'alliage traité pour différents temps de maintien à la dite température (figure V.4).

A travers toutes ces micrographies, on peut constater que le début de précipitation débute pour un temps de maintien de 39 heures. Comme on peut le voir, pour ce temps, on observe un petit îlot, formé de phase d'équilibre ($\alpha + \gamma_2$), baignant dans une matrice formée de la phase β_1 .

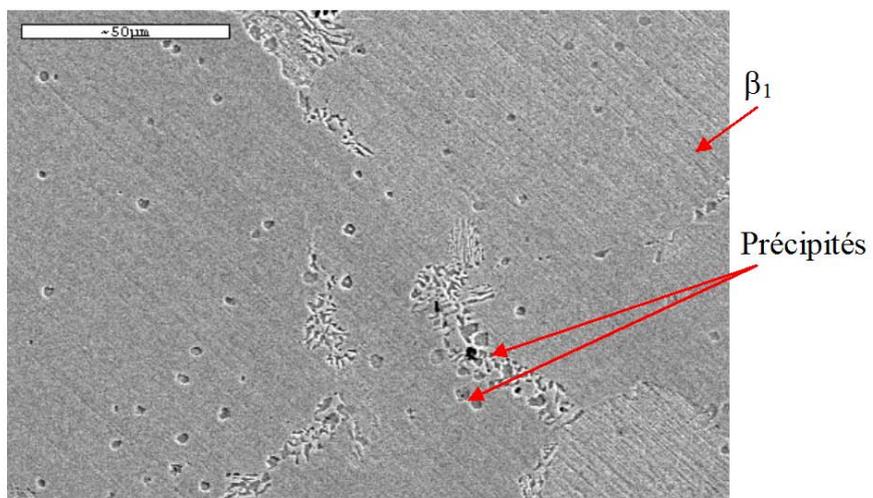
Au fur et à mesure, cette précipitation prend clairement place. Effectivement, on voit des îlots se former principalement aux niveaux des joints de grains pour tendre à se généraliser pour le temps de maintien de 240 heures.



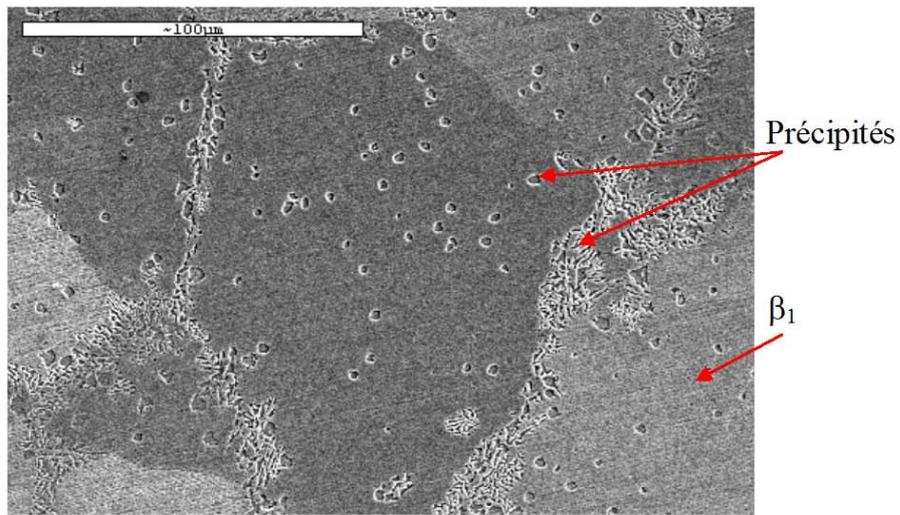
(a) 26 heures



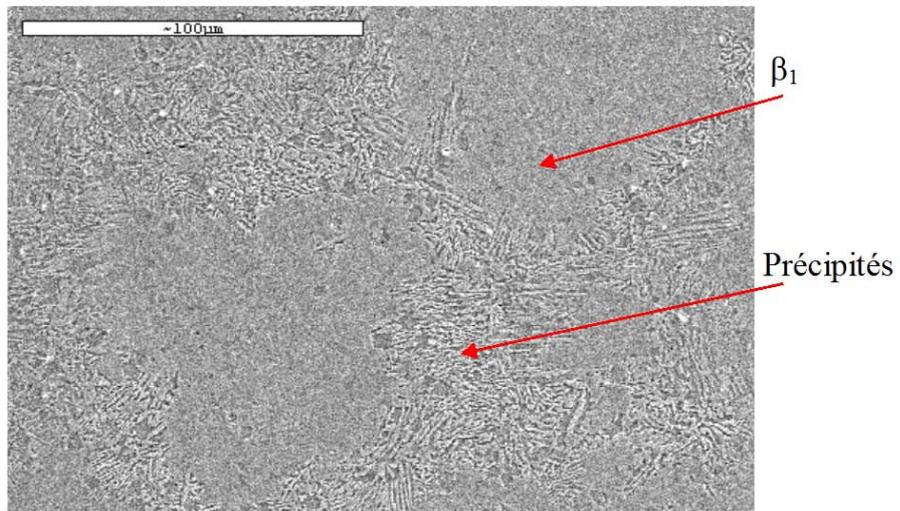
(b) 39 heures



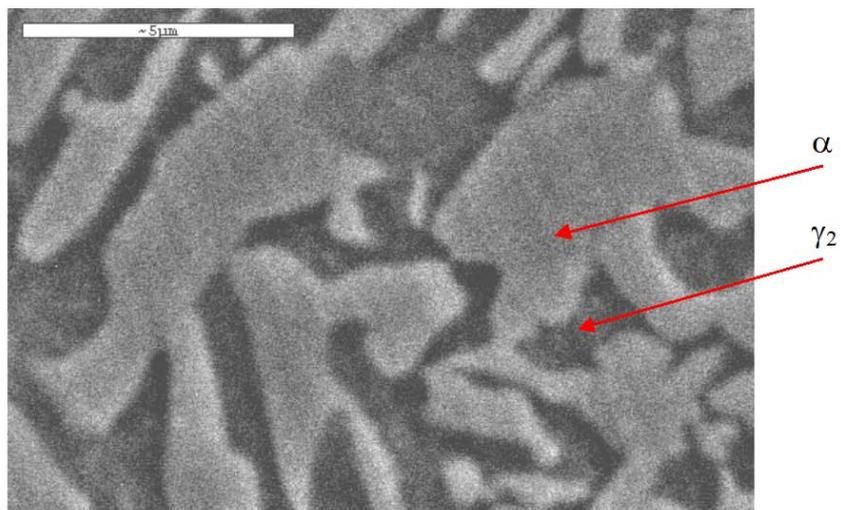
(c) 53 heures



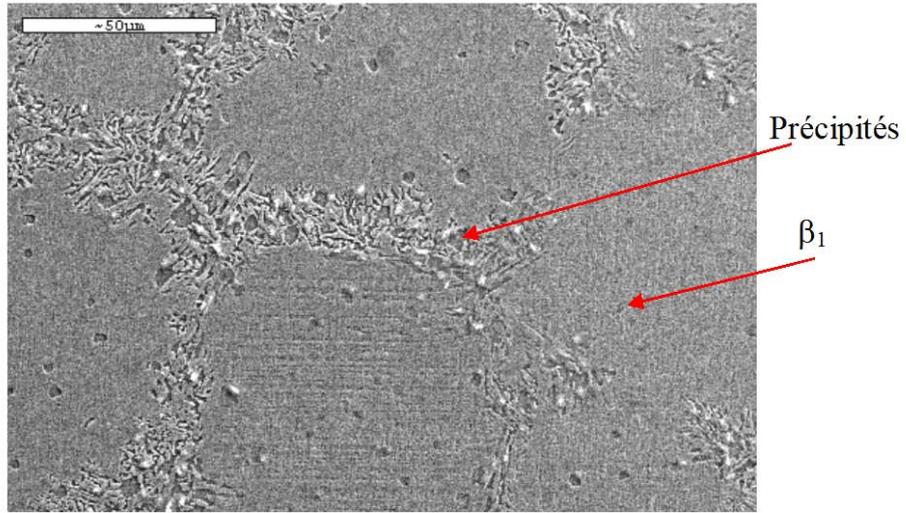
(d) 150 heures



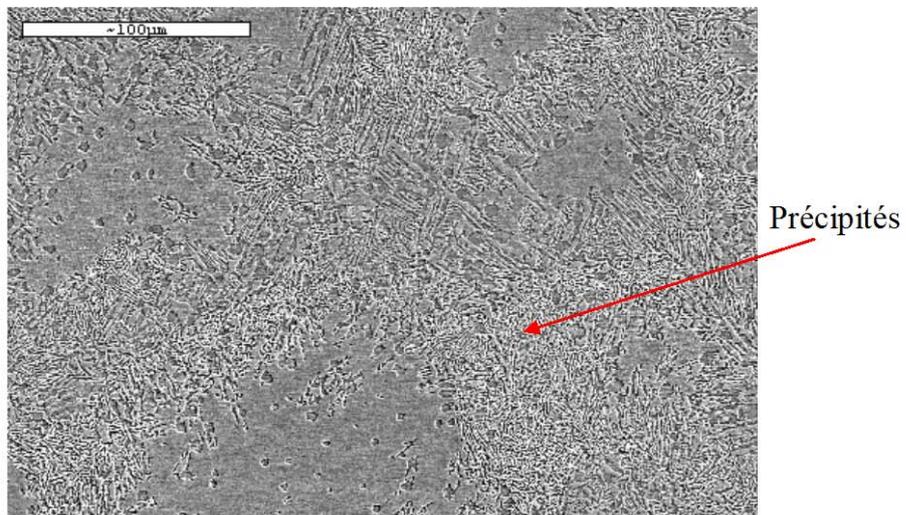
(e) 175 heures



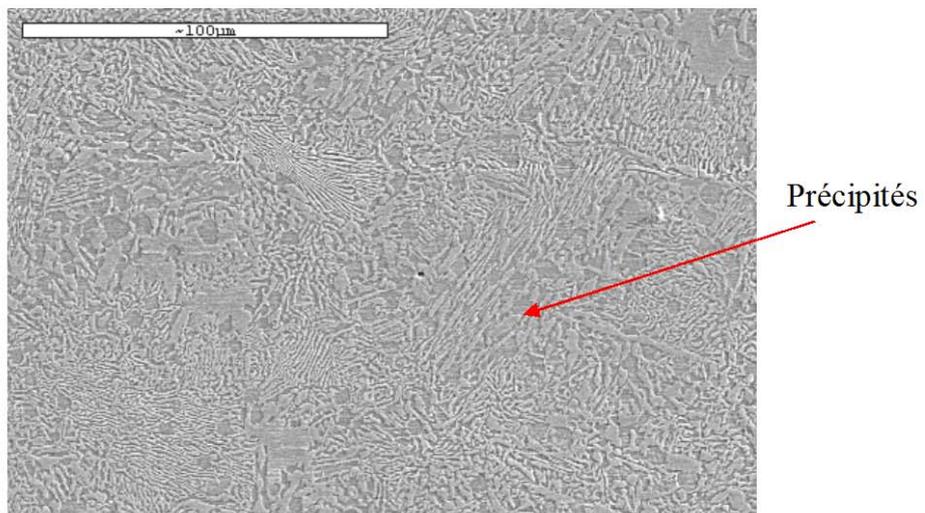
(f) 175 heures (au niveau du joint de grain)



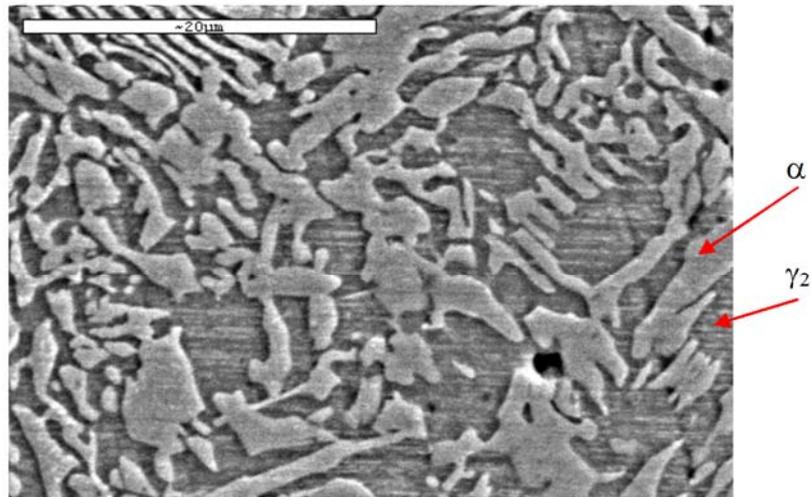
(g) 200 heures



(h) 240 heures



(i) 240 heures



(j) 240 heures

Figure V.4 : Micrographies électroniques à balayage relatives à la précipitation des phases d'équilibre.

Les tableaux V.1 et V.2, ci-dessous, montrent les analyses de dosage effectuées au niveau du joint de grain (figure V.4 cas f). Ce qui laisserait déduire que la zone sombre correspondrait à la phase γ_2 et la zone claire à la phase α . En se référant aux travaux effectués par [OCH06] les analyses effectuées par EDS ont été corrigées en prenant en compte l'addition de l'élément Be estimé à 3,09 at% dans l'échantillon polycristallin et cela en supposant que les atomes de Be occupent les sites du Cu.

Tableau V.1 : Analyse quantitative de la zone claire du joint de grain pour le temps de maintien de 175h.

Elément	Spect. Type	Inten. Corr.	Std. Corr.	Elément %	Sigma %	Atomique %	(at.%) Corrigé
Al K	ED	0,473	0,94	8,74	0,12	18,40	15,31
Cu K	ED	0,980	1,00	91,26	0,12	81,60	84,69
Total				100,00		100,00	100,00

Tableau V.2 : Analyse quantitative de la zone sombre du joint de grain pour le temps de maintien de 175h.

Elément	Spect. Type	Inten. Corr.	Std. Corr.	Elément %	Sigma %	Atomique %	(at.%) Corrigé
Al K	ED	0,487	0,94	14,03	0,15	27,77	24,68
Cu K	ED	0,968	1,00	85,97	0,15	72,23	75,32
Total				100,00		100,00	100,00

L'évolution de la précipitation des phases d'équilibre en fonction du temps de maintien suivi par diffraction des rayons X montre aussi que progressivement, les phases α et γ_2 se forment au détriment de la phase austénitique intermédiaire β_1 (figure V.5). Rappelons par ailleurs que la phase austénitique intermédiaire (β_1) est de structure cubique centrée ordonnée et la phase austénitique mère (β) est de structure cubique centrée désordonnée ainsi pour les deux phases nous aurons les mêmes raies sauf que dans le cas de la structure cubique centrée désordonnée nous aurons extinctions de certaines raies (raies de surstructure).

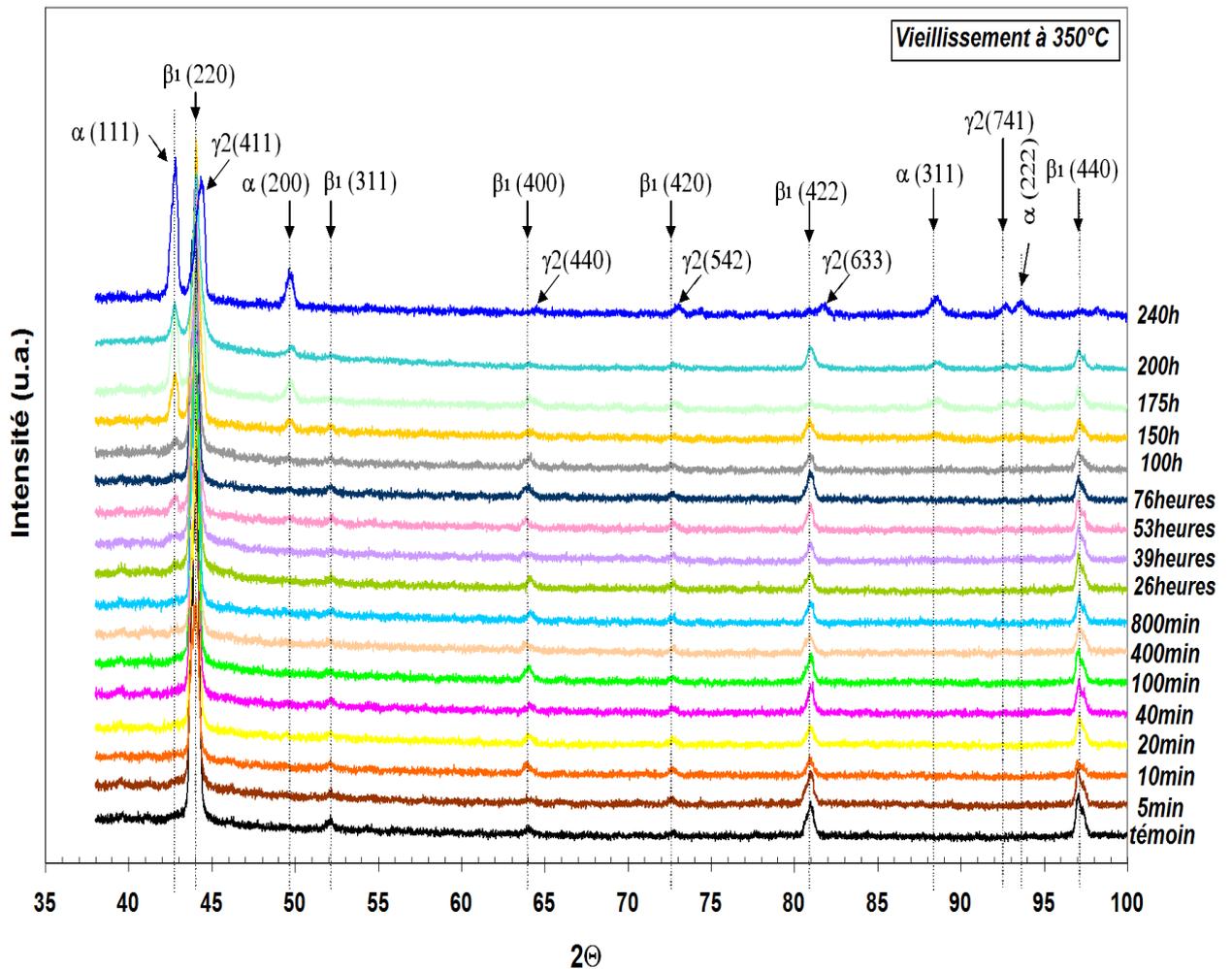


Figure V.5 : Diffractogrammes de l'alliage Cu-Al-Be pour différents temps de maintien à 350 °C.

La structure du témoin présente des raies se rapportant à la phase austénitique intermédiaire β_1 . Le changement que l'on remarque au niveau de ces diffractogrammes s'opère au niveau du spectre relatif à un temps de maintien de 39 heures. En effet, on remarque l'apparition d'un premier pic correspondant au plan (111) de la phase d'équilibre α .

D'autres pics relatifs à cette phase apparaissent à partir du temps de maintien de 53 heures, avec une augmentation significative de l'intensité. Par contre, les pics relatifs à la phase d'équilibre γ_2 , apparaissent après 175 heures de maintien.

V.3.2 Influence du vieillissement sur les propriétés de transformation thermoélastique

Dans le cadre de cette étude nous nous sommes intéressés aux effets du vieillissement sur les caractéristiques de la transformation tels que : points de transformation, intensité des transformations, hystérésis...etc.

A titre d'exemple, nous présentons dans la figure V.6 quelques thermogrammes de chauffage / refroidissement après différents traitements isotherme à 350°C. Le constat qui

peut être fait, c'est qu'au fur et à mesure que la précipitation augmente on remarque, un aplatissement des pics, correspondant aux transformations de refroidissement ou de chauffage, avec disparition totale de la transformation pour un temps de maintien égal à 240 heures concordant à la généralisation de la précipitation.

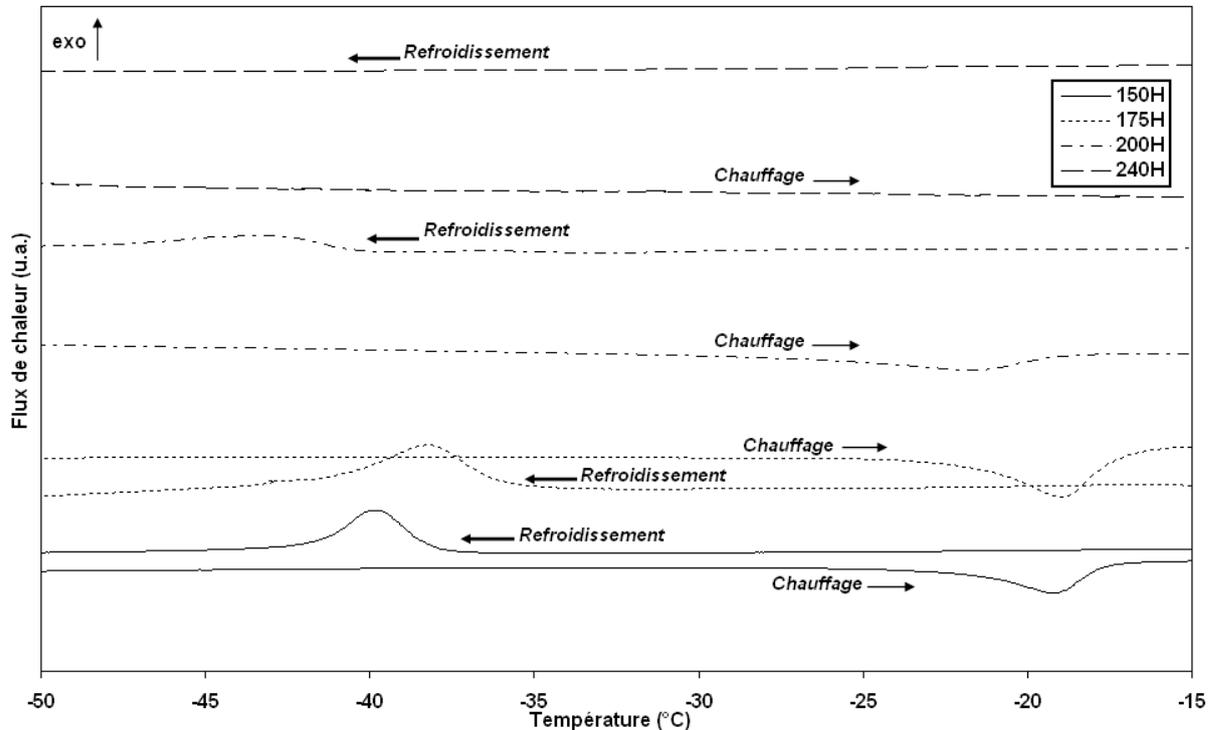


Figure V.6 : Thermogrammes de l'alliage Cu-Al-Be pour différents temps de maintien.

En observant les courbes de variation des températures de transformation au chauffage et au refroidissement on peut distinguer trois zones (figure V.7).

Durant les 39 premières heures de maintien (zone 1), on observe une légère variation des points de transformation. Ces variations peuvent être attribuées aux petites hétérogénéités chimiques qui peuvent exister entre les échantillons prélevés. Nous pouvons alors considérer que dans cette zone, les températures de transformation sont pratiquement constantes. Au-delà de 39 h de maintien à 350°C (zone 2), on voit une tendance nette vers une augmentation des températures de transformation.

Cette augmentation pourrait être expliquée par une diminution de la matrice en l'élément aluminium en raison de la précipitation.

Le troisième stade de vieillissement (zone 3) correspond à une stabilisation des points A_f et M_s et la chute des points A_s et M_f .

Ce stade correspond à la décomposition ultime de la phase mère conduisant à la disparition des points de transformation pour le temps de maintien de 240 heures. Ce genre de comportement, nous rappelle un peu celui de l'alliage Cu-Al-Ni à 13,1% en poids d'Al et 4% en poids de nickel vieilli à 225 °C [BOU03].

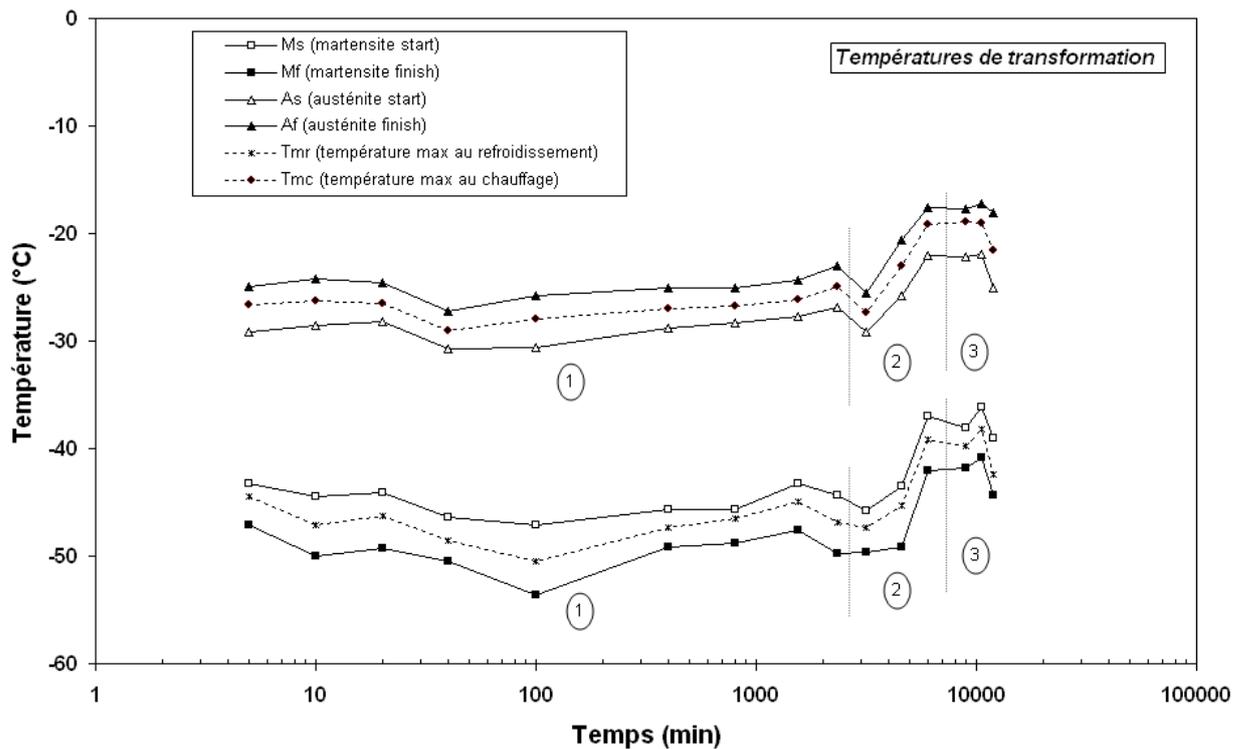


Figure V.7 : Variation des températures de transformation en fonction du temps de maintien.

La figure V.8 représente l'évolution de l'enthalpie de transformation au chauffage et au refroidissement au terme de chaque temps de vieillissement. D'une manière générale, nous pouvons remarquer qu'au bout d'un certain temps de maintien, correspondant à 76 heures, il y'a une chute prononcée de la valeur de l'enthalpie que cela soit pour le refroidissement ou pour le chauffage. Rappelons cependant que la précipitation a débuté pour le temps de maintien de 39 heures.

Nous expliquons la chute de l'enthalpie, par le fait de l'aplatissement des courbes qui correspondront donc à une diminution de l'enthalpie de transformation. Comme l'enthalpie de transformation est proportionnelle à la fraction de martensite transformée cela signifie que la fraction transformée diminue. Cela s'expliquerait par une décomposition, partielle, de la phase β_1 en produits d'équilibre α et γ_2 puis généralisation de ces dernières pour un temps de maintien adéquat (240 heures dans notre cas).

Cependant, ce que nous remarquons, au cours du chauffage, c'est une légère augmentation après le temps de maintien de 150 heures. Nous expliquons cela par le fait que, l'accentuation de la précipitation génère des barrières (ou frein) à la transformation inverse de la martensite en austénite intermédiaire nécessitant ainsi plus d'énergie pour vaincre les contraintes existantes et cela jusqu'à épuisement de la fraction de martensite suite à des temps plus importants de vieillissement.

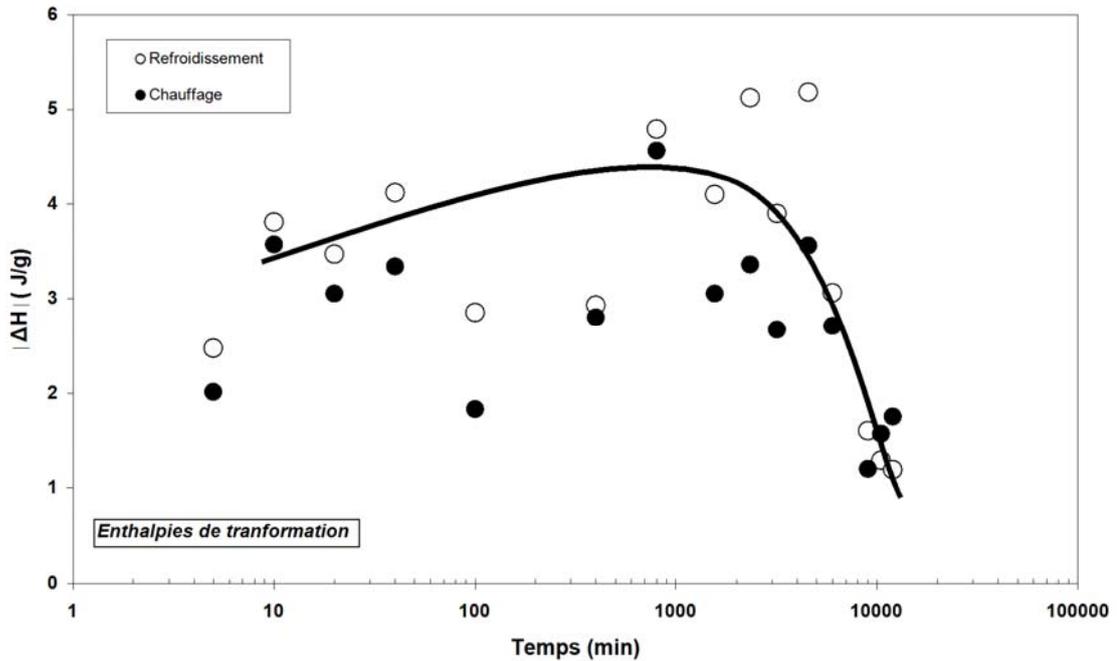


Figure V.8 : Enthalpies de tranformation pour différents temps de maintien.

L'étude de l'évolution de l'hystérésis de transformation pour différents temps de maintien n'a pas montré de changement significatif des valeurs. En effet, nous avons constaté que l'écart entre la plus haute et la plus faible valeur d'hystérésis est de l'ordre de 4,5 °C.

S'agissant de l'étalement en température (figure V.9), que cela soit au cours du chauffage ou au cours du refroidissement. On voit clairement une augmentation des valeurs de l'étalement, que nous expliquons par le fait de l'augmentation du taux de précipité, due au temps de maintien en température plus important, ce qui constitue un obstacle au déplacement des interfaces austénite/martensite pendant la transformation directe ou lors de la transformation inverse.

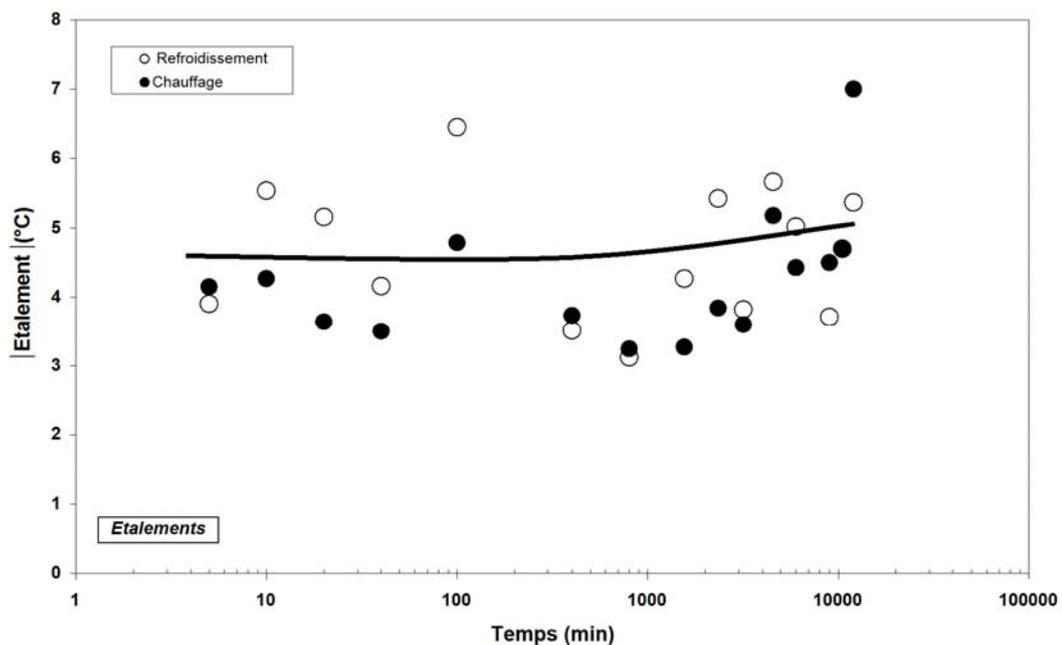


Figure V.9 : Evolution des étalements de transformation pour différent temps de maintien.

L'attention portée aux intensités (figure V.10), des pics de transformation se déroulant au cours du chauffage ou au cours du refroidissement, montre une diminution des amplitudes de transformation. Cela est expliqué par le fait que la précipitation se généralise progressivement et par conséquent la transformation commence à diminuer pour disparaître au cours du traitement de 240 heures.

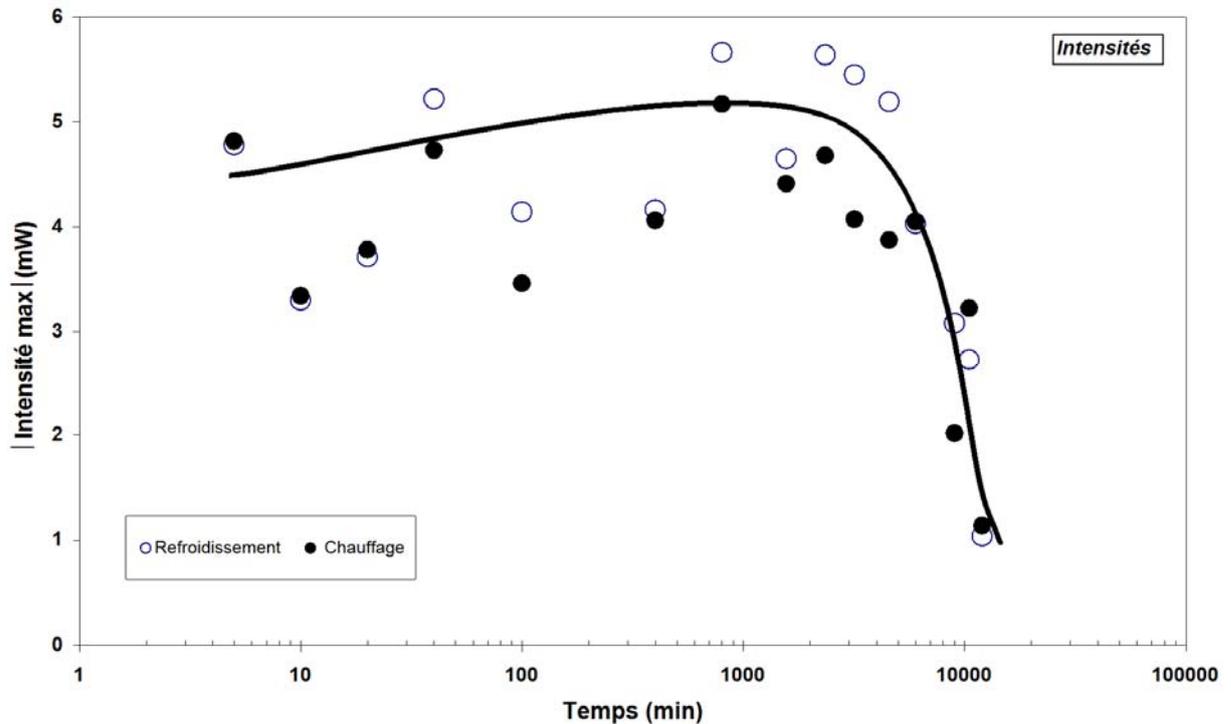


Figure V.10 : Intensités des pics de transformation pour différents temps de maintien.

V.4 Vieillissement in situ en DSC à la température de 350 °C.

Afin de décrire l'évolution des points de transformation, en fonction de la durée cumulée de vieillissement, à la température de 350°C. Nous avons effectué à l'aide de l'appareil de DSC des cycles successifs de chauffage et de refroidissement, sous atmosphère contrôlée d'azote, à différentes vitesses de traitements. La figure V.11 montre le cycle thermique appliqué.

D'un état austénitique, intermédiaire (β_1) à la température ambiante, nous avons effectué un refroidissement jusqu'à la température négative de -55 °C, à la vitesse de 5 °C/min, suivi d'un chauffage, jusqu'à la température ambiante, à la dite vitesse. Une fois la température désirée atteinte, nous avons continué le traitement de chauffage jusqu'à la température de 350 °C, à la vitesse de 10 °C/min cette fois-ci, puis maintien de 5 min à cette température suivi d'un refroidissement à la dite vitesse jusqu'à la température ambiante.

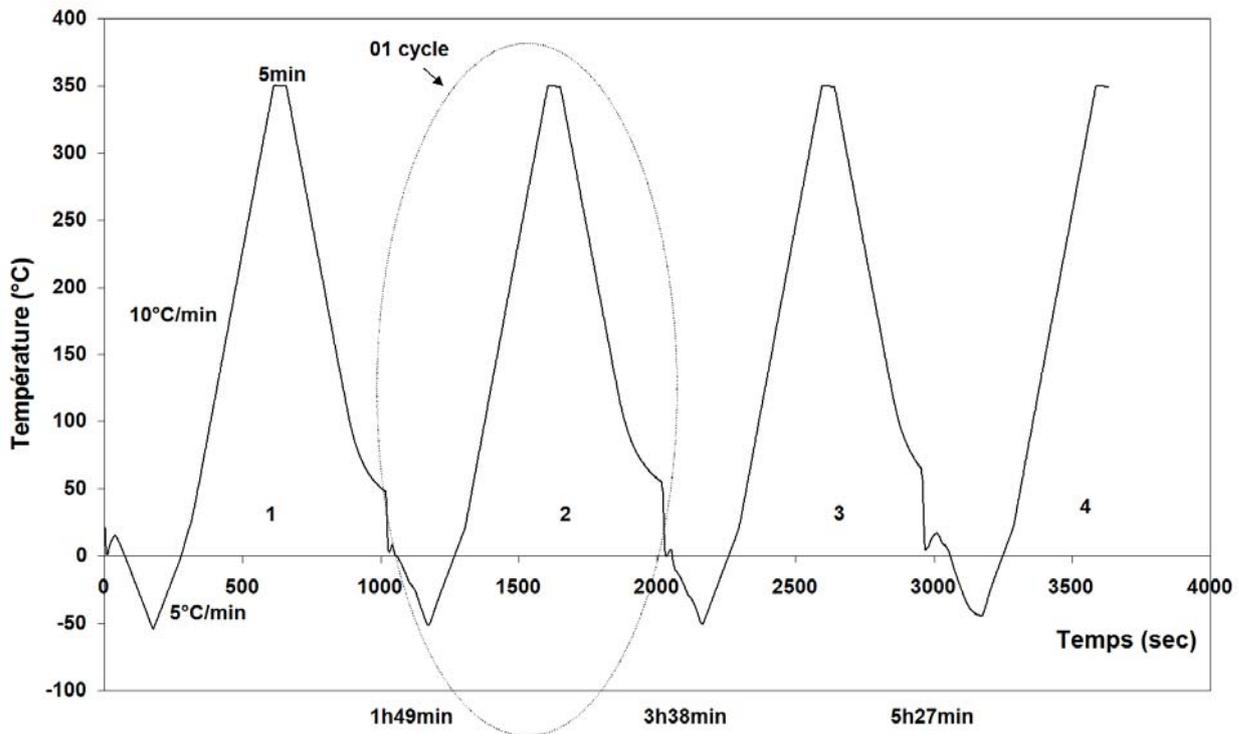


Figure V.11 : Cycle thermique du traitement de vieillissement effectué en DSC.

Les thermogrammes de refroidissement, de la figure V.12, montrent lors du premier cycle un pic assez étalée de faible amplitude. Le second cycle, quant à lui, montre plutôt une forme de pic étroite et allongée, ayant lieu à des températures plus basses. De même pour le troisième cycle où la forme paraît, entre autre, encore plus allongée. Alors que pour le cycle 4, on voit que le pic diminue considérablement en intensité.

Mise à part le cycle 1, pour les autres cycles on voit que le début des températures de transformation est du même ordre. Cela peut être expliqué par le fait d'un réarrangement atomique.

La caractéristique intéressante remarquée, dans ce traitement, pour le cycle 2 et le cycle 3 est l'existence d'une transition d'ordre se déroulant dans le cas du cycle 2 aux alentours de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ alors que pour le cycle 3 cette transition d'ordre a lieu plutôt vers $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ces deux transitions s'effectuent apparemment à des températures très distinctes l'une de l'autre pourtant l'écart entre les points de transformation est vraiment négligeable.

Quant aux thermogrammes de chauffage, de la figure V.13, on voit clairement qu'en dehors du premier cycle les thermogrammes sont décalés vers des températures plus basses avec pour forme générale des pics assez allongés et étroits.

La figure V.14 montre les températures de transformation pour les différents cycles de traitement. On voit clairement qu'en dehors du premier cycle, la variation des températures de transformation n'est pas significative, elle est pratiquement du même ordre. Ce qui nous permet de conclure que l'alliage subit une certaine stabilisation par ces températures.

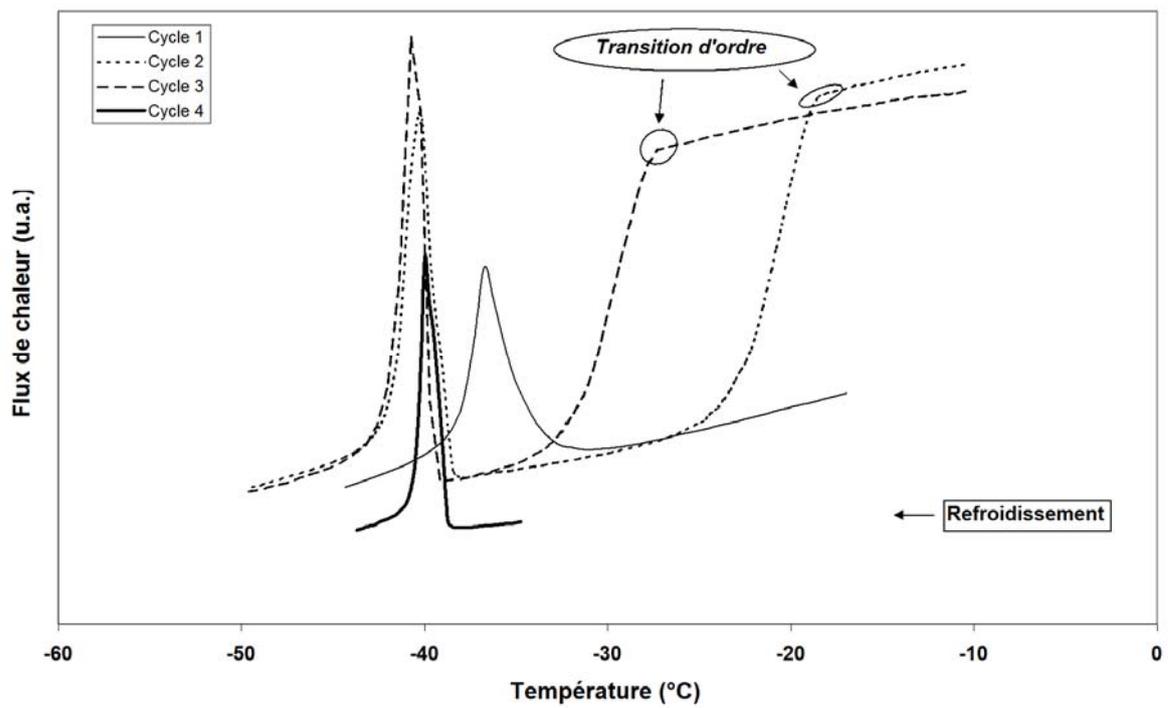


Figure V.12 : Thermogrammes de refroidissement des différents cycles de vieillissement effectués en DSC.

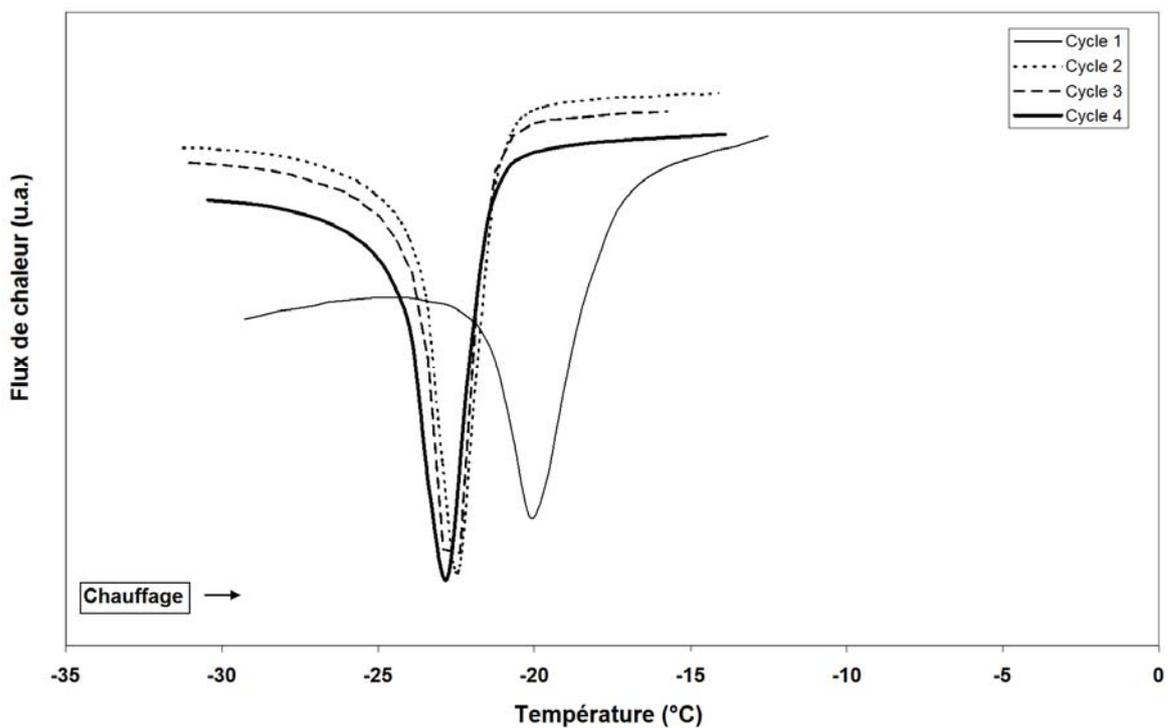


Figure V.13 : Thermogrammes de chauffage des différents cycles de vieillissement effectués en DSC.

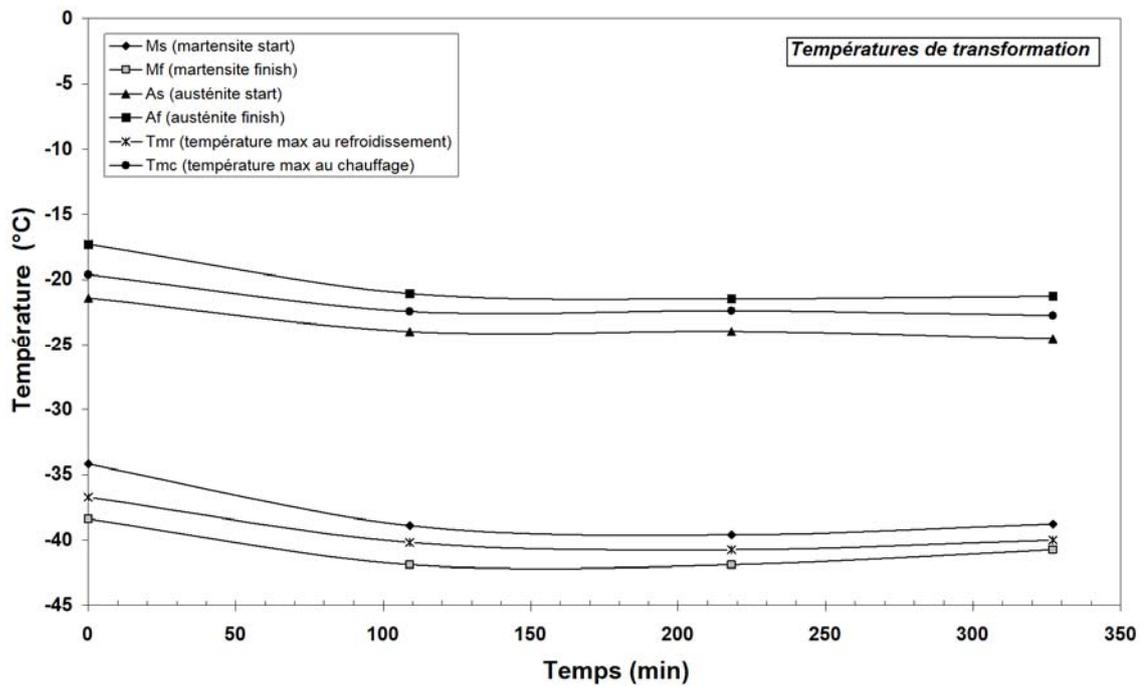


Figure V.14 : Evolution des températures de transformation.

Que ce soit au chauffage ou au refroidissement, on voit que les enthalpies de transformation suite à une augmentation lors du second cycle subissent une baisse et reste à peu près constante, figure V.15. De même, on voit que les valeurs des enthalpies de transformation au refroidissement sont plus importantes que celles du chauffage. Egalement, nous constatons que l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu que ce soit au cours du chauffage ou au cours du refroidissement n'excède pas la valeur de 6 J/g. Ce qui permet de dire que les transformations, martensitique austénitiques, mises en jeu dans ce type d'alliage ne sont pas très énergétiques.

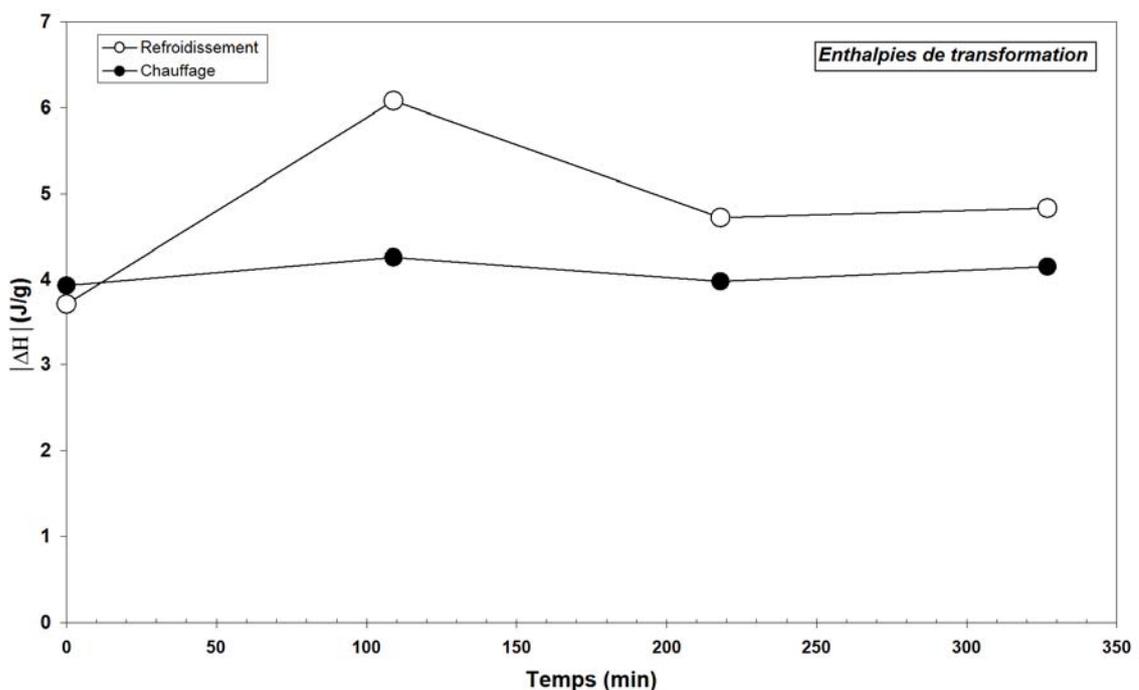


Figure V.15 : Evolution des enthalpies de transformation.

L'hystérésis de la transformation a tendance au cours du quatrième cycle à augmenter, cela serait probablement due à la présence de précipités qui freinent le mouvement des interfaces produisant, ainsi, une forte hystérésis, figure V.16.

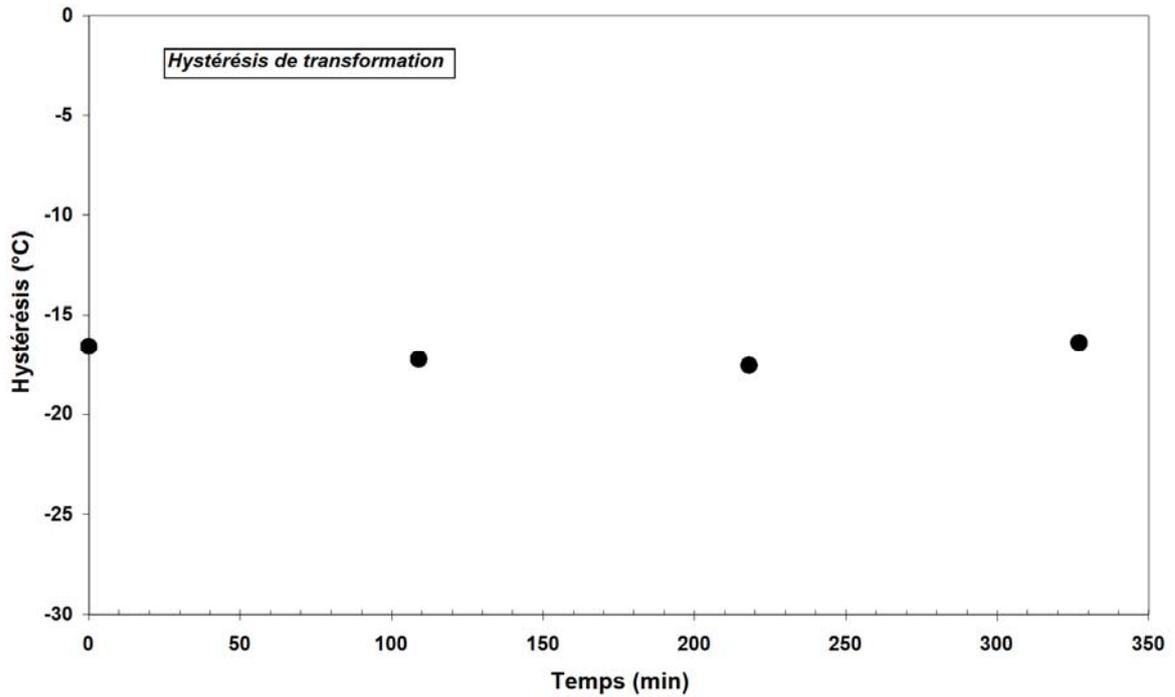


Figure V.16 : Evolution de l'hystérésis de transformation.

Suite à une diminution de la valeur de l'étalement, on voit pour le quatrième cycle que l'étalement commence légèrement à augmenter lors du chauffage. Cela pourrait être expliqué par le fait que la précipitation gêne la réversion d'où nous aurons un écart de température plus important, figure V.17.

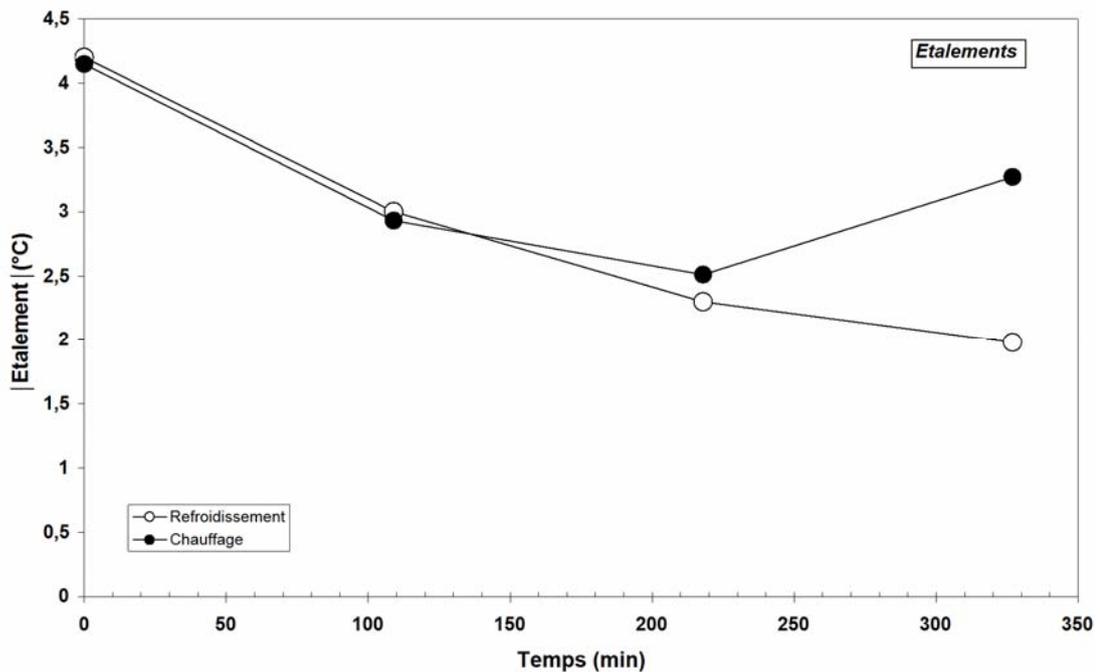


Figure V.17 : Evolution de l'étalement des transformations.

Dans le cas des intensités des transformations (figure V.18). Au chauffage, on voit qu'après le second cycle l'intensité a tendance à diminuer. Cela serait lié au fait que la précipitation a dû avoir lieu et qui conduit à une diminution de la transformation.

Au refroidissement, par contre on remarque que l'intensité des pics augmente considérablement jusqu'au troisième cycle pour ensuite subir une chute. L'augmentation serait attribuée au fait que la transformation directe demande plus d'énergie.

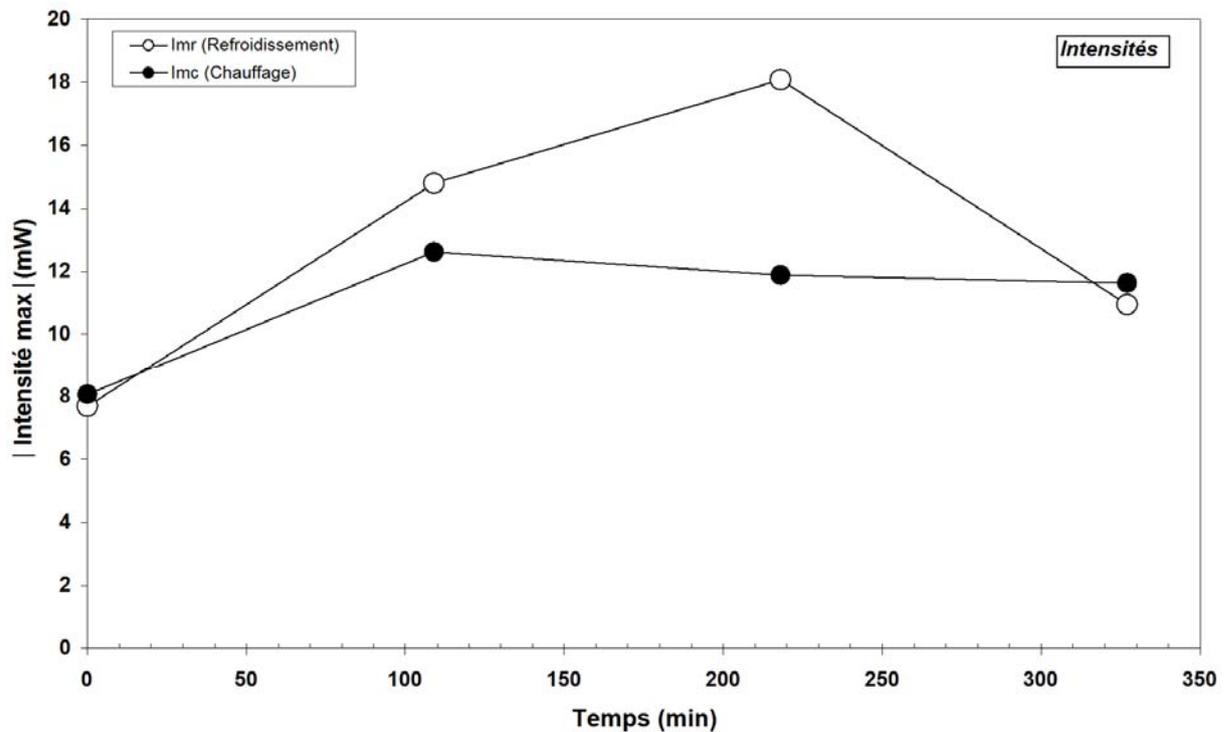


Figure V.18 : Evolution des intensités de transformation.

Conclusion générale

Ce travail de caractérisation thermodynamique et microstructurales d'alliages à mémoire de forme a été divisé en deux parties. La première partie concerne l'étude des alliages hypoeutectoides de type Cu-Al-Ni avec pour caractéristiques des points de transformation à hautes températures. La seconde partie, quant à elle concerne l'étude de l'alliage Cu-Al-Be dont la caractéristique de composition chimique donne des points de transformation se trouvant au-dessous de l'ambiante. En ce qui concerne les alliages Cu-Al-Ni, nous nous sommes tout d'abord intéressés à leur élaboration. A l'aide d'un four à induction de moyenne fréquence, nous avons élaboré une série d'alliage de composition hypoeutectoïde. Suite à plusieurs tests, nous avons pu atteindre les compositions visées, à travers des compensations en éléments chimiques, dont nous avons estimé les pertes aux cours des différentes élaborations. Le choix d'élaboration et d'étude des compositions hypoeutectoides a été diligenté par le fait que la plupart des études antérieures ou en cours se sont axées sur les compositions plutôt eutectoides qui trouvent une gamme d'application assez riche. Dans le cadre de la poursuite des travaux entamés, nous avons contribué à montrer comment les alliages hypoeutectoides se comportent lorsqu'on les soumet à des traitements de chauffage-refroidissement à partir d'un état trempé. Néanmoins nous avons tout d'abord commencé par étudier la structure d'équilibre composée de la phase α , de l'eutectoïde et de précipités riches en aluminium et en nickel. L'analyse des alliages obtenus a montré que la proportion de la phase d'équilibre α a diminué en faveur de celle de l'eutectoïde et cela lorsque la teneur en aluminium augmente.

Les différents cycles de traitements thermiques de chauffage-refroidissement effectués en DSC à la vitesse de 2 °C/min de la température ambiante à 650 °C, ont montré deux évolutions : l'une au chauffage, qui correspond à la combinaison d'une proportion de phase α avec la phase γ_2 pour former la phase β haute température et la dissolution de la phase riche en aluminium et en nickel. Nous retrouverons donc un domaine biphasé formé de la phase α , et de la phase β . L'autre évolution se produit au refroidissement et correspond à la décomposition de la phase β qui conduit à la formation des phases α et γ_2 ; nous avons également mis en évidence la précipitation de la phase riche en Ni et Al. L'étude de la structure de trempe a pour sa part montré l'existence d'une structure biphasée. En effet, pour les alliages à plus faible proportion en aluminium, à savoir CAN1 et CAN2, nous montrons qu'ils sont composés de la phase α sursaturée et de la phase martensitique β' . Quant à l'alliage à plus forte teneur en aluminium celui-ci a montré une structure totalement martensitique formée d'un mélange de phase β' (9R) et $\beta'1$ (18R).

L'étude de l'évolution de la structure de trempe au cours des deux cycles successifs de chauffage-refroidissement depuis la température ambiante jusqu'à 650 °C et inversement a montré au cours du chauffage une précipitation de type AlNi très stable. Ce résultat a été confirmé par diffraction des rayons X en température et par analyse quantitative en microscopie électronique en transmission et cartographie X. Nous avons également remarqué que la proportion en aluminium et en nickel avait un effet sur la morphologie et sur le taux des précipités formés. Résultats mis en évidence par observation en microscopie électronique en transmission. L'effet d'un second chauffage a pour sa part montré la disparition de l'évolution (B) correspondant à la précipitation de la phase AlNi. Durant le second cycle de traitement, on a remarqué dans le cas de l'alliage CAN2, que les énergies calculées de la transformation martensitique ont augmenté. Contrairement à l'alliage à plus forte teneur en aluminium et en nickel (CAN3), où les énergies mises en jeu ont diminué. Nous avons également constaté que la transformation martensitique durant le chauffage a une énergie plus importante que celle nécessaire à la transformation inverse.

Bien que les teneurs en aluminium dans le système Cu-Al-Ni et le système Cu-Al-Be sont comparables, les alliages Cu-Al-Ni élaborés possèdent des points caractéristiques (supérieurs à 200 °C) alors que l'alliage Cu-Al-Be fourni possède des points caractéristiques bas (température inférieure à -20 °C). Nous avons pourtant constaté des similitudes et des différences de comportement.

Les similitudes concernent essentiellement l'évolution exothermique (B). Cette évolution apparaît dans le domaine de température (220-350 °C) pour l'alliage Cu-Al-Ni et (330-370 °C) pour l'alliage Cu-Al-Be. S'agissant des enthalpies de transformation pour cette évolution, elle est égale à 1,94 J/g pour l'alliage Cu-Al-Be et environ de 7,2 J/g pour les alliages Cu-Al-Ni.

De même, dans ces deux systèmes, on observe une transformation eutectoïde au chauffage et la même transformation au refroidissement. Dans le cas des alliages Cu-Al-Ni la transformation au chauffage a une enthalpie de transformation égale à environ 16 J/g par contre pour le système Cu-Al-Be la valeur de cette énergie est d'environ 11,21 J/g. Durant le vieillissement nous remarquons également des similitudes dans les étapes successives de décomposition de la phase mère. Dans le système Cu-Al-Ni hypoeutectoïde nous avons constaté que l'évolution (B) correspond à la formation de la phase AlNi. Le mécanisme de transformation dans ce cas est de type continu selon la réaction β_1 saturée $\rightarrow \beta_1 + \text{AlNi}$. Par contre le système Cu-Al-Be vieilli dans le domaine (B) conduit à la décomposition de la phase β_1 par un mécanisme discontinu selon la réaction $\beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$.

Les différentes investigations réalisées sur cet alliage, soit à l'aide de la microcalorimétrie différentielle (DSC), ou de la microscopie optique ou électronique à balayage et de la diffraction des rayons X ont montré une généralisation de la précipitation au bout de 240 heures de maintien à la température de 350 °C. Ceci montre que la cinétique de vieillissement dans ce type d'alliage est comparable à celle de l'alliage Cu-Al-Ni. Dans le cas de l'alliage Cu-Al-Be nous constatons l'existence d'une transition d'ordre se déroulant aux alentours de -18 à -27 °C. Ce type de transformation n'est pas visible dans l'alliage Cu-Al-Ni.

En perspective, il est prévu de compléter l'étude de la cinétique de précipitation discontinue et la détermination des paramètres cinétiques. Ces paramètres devront être comparés à ceux du système Cu-Al-Ni. Il y'a lieu également d'établir une relation entre les paramètres cinétiques et les températures de vieillissement.

Références bibliographiques

- [ARN78] Arnberg (L), Westman (S). Crystal perfection in a non centrosymmetric alloy. Refinement and test of twinning of the γ_2 - Cu₉Al₄ structure. Acta cryst. A34, (1978), pp.399-404.
- [BEL90] Belkahla (S). Elaboration et caractérisation de nouveaux alliages à mémoire de forme basse température type Cu-Al-Be. Thèse de doctorat : Inst. Nat. Sc. Appl., Lyon, (1990), 132p.
- [BEL91] Belkahla (S), Guenin (G). Martensitic Transformation and Metallurgical study of low temperature Cu-Al-Be ternary alloy. European symposium on martensitic transformation and shape memory properties. Aussois, FRA. : Edited by G. Guenin. J. de Phys.IV. Colloque C-4, (1991), pp.145-150.
- [BOU97] Bouabdallah (M), Cizeron (G). Ann.Chim.Sci.mat, (1997), 22, pp.177-182.
- [BOU98a] Bouabdallah (M). Contribution à l'étude des alliages à mémoire de forme à base Cu-Al-Ni. Thèse de doctorat d'état, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, (1998), 122p.
- [BOU98b] Bouabdallah (M), Cizeron (G). Eur. Phys. J. AP 1, 163-172, (1998).
- [BOU02] Bouabdallah (M), Cizeron (G). Caractérisation par DSC des séquences de transformation au cours d'un chauffage lent des alliages AMF à base Cu-Al-Ni : Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.68 (3), (2002), pp.951-956.
- [BOU03] Bouabdallah (M), Cizeron (G). Ann. Chim. Sci. Mat.28 (2003), 31-39.
- [BOU04] Bouabdallah (M), Cheniti (H), Achour (N) et Cizeron (G). J. Phys. IV. France 122, (2004), pp.97-101.
- [BOU07] Bouabdallah (M), Baghenane (G), Chentouf (S.M.), Cheniti (H). Influence des traitements de vieillissements en phase β_1 sur le comportement thermoélastique de la transformation martensitique des alliages à mémoire de forme Cu-Al-Ni. The Arab Congress on Materials Science (ACMS). Gabes-Tunisie, octobre (2007).
- [CHA03] Chao-Hong Wang, Sinn-Wen Chen, Chia-Hua Chang, and Jen-Chin Wu. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.34A, February (2003), pp.199-209.
- [CHE98] Chentouf (S.M.). Elaboration et Caractérisation Structurale d'Alliages à Mémoire de Forme Haute Température de Type Cu-Al-Ni. Thèse de magister : Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, (1998), 83p.
- [CHE04] Chentouf (S.M.), Bouabdallah (M). "Etude de L'Influence de L'Aluminium sur L'Evolution Micro structurale D'Alliages à Mémoire de Forme de Type Cu-Al-Ni". CIMA' 04 Conférence Internationale de Mécanique Avancée, décembre (2004), Boumerdes- Algérie.
- [CHE08] Chentouf (S.M.), Bouabdallah (M), Gachon (J-C), Patoor (E), Sari (A). Journal of alloys and compounds, (2008), doi :10.1016/j.jallcom.2008.03.009.
- [COH79] Cohen (M), Olson (G-B), Clapp (P-C). On the classification of displacive phase transformations. Proceeding of the international conference on martensitic transformation (I.CO.MAT). Cambridge Massachusetts (U.S.A), (1979), pp.1-11.

- [DAG03] Dagdelen (F), Gokhan (T), Aydogdu (A), Aydogdu (Y), Adigüzel. *Materials Letters* 57, (2003), 1079-1085.
- [DEW85] Dewa N.Adnyana. Effect of grain size on transformation temperatures in a grain-refined, copper-based, shape memory alloy. *Metallography*, (1985), Vol.18, pp.187-196.
- [EAS76] Easterling (K.E.), Tholen (A.R.). The nucleation of martensite in steel. *Acta Met*, (1976), Vol.24, n°42, pp.333-341.
- [GUE79] Guenin (G). Contribution à l'étude de la nucléation des transformations martensitiques thermoélastiques, cas de l'alliage ternaire Cu-Zn-Al. Thèse : Sci : Inst. Nat. Sc. Appl. Lyon, (1979), 155p.
- [HAN58] Hansen (M). "Constitution of binary alloys". New York, Mc Graw-Hill Book Co., (1958), pp.489-499.
- [JEW64] Jewet (R.P.), Mack (D.T.). Further investigation of copper-aluminium alloys in the temperature below $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ eutectoid. *Journal of Institute Metals*, (1964), Vol.92, pp. 59-61.
- [KAU56] Kaufman (L), Cohen (M). The martensitic transformation in the iron-nickel system. *Trans.Aime*, October (1956), pp.1393-1401.
- [KUS04] Kustov (S), Pons (J), Cesari (E), Morin (M), Van Humbeeck (J). *Materials Science and Engineering A* 373, (2004), 328-338.
- [LIU03] Liu (Y), Colin (F), Skeldon (P), Thompson (G.E.), Zhou (X), Habazaki (H), Shimizu (K). *Corros.Sci.*45, (2003), 1539-1544.
- [LLE63] Llewelyn Leach (J.S.). *J. Inst. Met.*, (1963), Vol.92, pp.93-94.
- [MA03] Ma (Y.Q.), Jiang (C.B.), Feng (G), Xu (H.B.). *Scripta Mater*, (2003); 48 :365.
- [MOR92] Morris (M.A.), Gunter (S). *Scripta. Met. et Materialia*, (1992), Vol.26, pp.1663-1668.
- [MUR86] Murray (J.L.). "Al-Cu (Aluminium-Copper) Binary alloy phase diagrams". Thaddeus B. Massaki (ed) Ohio: American Society for metals, metals park, (U.S.A.), (1986), Tome 1, pp.103-108.
- [OCH06] Ochoa-Lara (M.T.), Flores-Zúñiga (H), Rios-Jara (D). *J. Mater Sci*, (2006), 41:5455-5461, DOI 10.1007/s10853-006-0295-1.
- [OLS76] Olson (G.B.), Cohen (M). A general mechanism of martensite nucleation, part I,II,III. *Metallurgical transaction A*, (1976), Vol.17A, pp.1897-1923.
- [ORT88] Ortin (J), Planes (A). Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations. *Acta Metallurgica*, (1988), Over view n°68, Vol.36, n°8, pp.1873-1889.
- [ORT89] Ortin (J), Planes (A). Thermodynamics of thermoelastic transformations. *Acta*

Metallurgica, (1989), Vol.37, 1433.

[OTS01] Otsuka (K), Ren (X). Mater Sci Eng A, (2001), 312:207.

[PAT90] Patoor (E), Berveiller (M). Les alliages à mémoire de forme, Technologie de pointe, Paris : Hermes, (1990), 64p.

[PEL04] Pelosin (V), Rivière (A). Materials Science and Engineering A370, (2004), pp.477-480.

[PER02] Pérez-Landazábal (J.I.), Recarte (V), Pérez-Sáez (R.B.), Nó (M.L.), Campo (J), San Juan (J). Appl Phys Lett. 81, 1794, (2002).

[PER03] Pérez-Landazábal (J.I.), Recarte (V), Nó (M.L.), and San Juan (J). Intermetallics 11, 927, (2003).

[PER04] Pérez-Landazábal (J.I.), Recarte (V), Nó (M.L.), and San Juan (J). Physica B 350, (2004), e 1007.

[PER05] Pérez-Landazábal (J.I.), Recarte (V) and Sánchez-Alarcos (V). J. Phys : Condens.Matter 17, (2005), 4223-4236.

[PER06] Pérez-Landazábal (J.I.), Recarte (V), Agosta (D.S.), Sánchez-Alarcos (V) and Leisure (R.G.). Phys. Rev. B 73, 224101, (2006).

[POP64] Pops (H), Massalski (T.B.). Thermoelastic and burst-type martensites in copper-zinc beta – phase alloys. Trans.of the Met. Soc.of AIME, (1964), Vol.230, pp. 1662-1668.

[POP70] Pops (H). Stress-Induced Pseudoelasticity in Ternary Cu Zn based Beta Prime Phase Alloys. Met. Trans, (1970), Vol.1, pp.251-258.

[RAP75] Rapacioli (R), Chandrasekaran (M), Delaey (L). The influence of thermal history on the pseudoelasticity of copper based alloys and the mechanical behaviour of martensite. In "shape memory effects in alloys", New York: Plenum Press, (1975), pp. 365-378.

[REC03] Recarte (V), Pérez-Landazábal (J.I.), Campo (J), Pérez-Sáez (R.B.), Nó (M.L.), San Juan (J). J. Phys.IV 112, (2003), 605.

[REC04] Recarte (V), Pérez-Landazábal (J.I.), Ibarra (A), Nó (M.L.), San Juan (J). Mater. Sci.Eng. A 378, (2004), 238.

[ROD89] Rodriguez (P). Etude de la fatigue thermique et thermomécanique d'un alliage à mémoire de forme haute température type Cu-Al-Ni. Thèse de doctorat : Inst. Nat. Sc. Appl. Lyon, (1989), 197p.

[SAL79] Salzbrenner (R.J.), Cohen (M), Acta Metallurgica, Vol. 27, (1979), pp. 739-748.

[SCA82] Scarsbrook (G), Cook (J.M.) and Stobbs (W.M.).Proc.of ICOMAT-82, Leuven, Belgium, (1982), pp.703-709.

[SCA84] Scarsbrook (G), Cook (J.M.) and Stobbs (W.M.). Metal.Trans.A, (1984), Vol.15A,

pp.1977-1986.

[SUN90] Sun (Y.S.), Lorimer (G.W.) and Ridley (N). Metal. Trans. A, (1990), Vol.21A, pp.575-588.

[TAN86] Tan (S.S), Gao (X.J.), Huang (J.C.). "The dynamic process of martensitic stabilization in Cu-Zn-Al alloy". Proceeding of the International Conference on Martensitic Transformations, Nara-Japan, The Institute of Metals, (1986), pp.844-847.

[TON74] Tong (H.C.), Wayman (C.M.). Characteristic temperatures and other properties of thermoelastic martensites. Acta Metallurgica, (1974), Vol.22, pp.887-896.

[VAS82] Vasilenko (A.Y.), Sal'nikov (V.A.), Kosilov (A.T.). Composition effects on the regions of thermoelastic phase stability in Cu-Al-Ni single crystals. Phys.Metals, (1982), Vol.4, T.4, pp.694-701.

[WOL79] Wollants (P), De Bonte (M), Roos (J.R.). A thermodynamic analysis of the stress-induced martensitic transformation in a single crystal. Z. Metallk, Vol.70, (1979), 113.

[XU03] Xu (H), Ma (Y), Jiang (C). Appl Phys Lett, (2003); 82 :3206.

[XU95] Xu (H), Tan (S), Scripta Metallurgica et Materialia 33 (5),(1995), pp. 749-754.

[ZHO88] Zhongguo (W), Dazhi (Y). On the hysteresis loops and characteristic temperatures of thermoelastic martensitic transformations. Scripta Met, (1988), Vol.22, pp.1245-1249.