

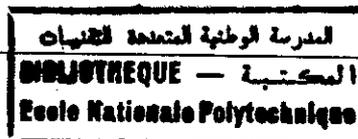
M0013/98A

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE METALLURGIE



Thèse de MAGISTER

présentée par :

M^r CHENTOUF SAMIR-MOURAD

**ELABORATION ET CARACTERISATION
STRUCTURALE D'ALLIAGES A MEMOIRE
DE FORME HAUTE TEMPERATURE
DE TYPE : Cu-Al-Ni**

Soutenue publiquement le 09/06/1998 devant la commission du jury :

Président :	M ^r S. RECHAK	Professeur (ENP)
Rapporteur :	M ^r M. BOUABDALLAH	Maître de conférence (ENP)
Examineurs :	M ^r K. ABADLI M ^r S. LEBAILI M ^r A. MAGNOUCHE	Chargé de cours (ENP) Maître de conférence (USTHB) Chargé de recherche (CDM)
Invités :	M ^r A. BENMOHAMED M ^r A. NAHNAH	Maître assistant (EMP) Ingénieur principal (CDM)

ENP. 10, Avenue Hassen Badi El-Harrach, Alger.

دراستنا تطرقت إلى إعداد وتشخيص البني لأمزجة ذات أشكال متميزة بالذاكرة نوع : Cu-Al-Ni حيث قمنا بإعداد العادي لنوعين من هذه الأمزجة.

الأمزجة التي تنتمي إلى النوع الأول (القريبة من حد الذوبان ب Al 9,14%) تتميز ببنية مزدوجة، حيث قمنا بعملية التقيسة ابتداء من المجال ($\alpha + \beta$) وهذا حتى بمعالجة المجانسة عند درجة الحرارة 1000°م.

إذا المتوج المحصل عليه يدعى : المارتنسيت نوع β^1 وطوره α المشيع.

أما بالنسبة للأمزجة من النوع الثاني (البعيدة عن حد الذوبان) معالجات التقيسة المختلفة التي أجريت إنطلاقاً من المجال β ، تبين نسبة مارتنسية كلية، ولكن طبيعة هذا الطور يتغير في حالة المزيج القريب من نقطة البوتكويد نتحصل على نوع β^1 .
وقمنا كذلك بدراسة تلك الأمزجة بإستعمال طريقة DSC لمعرفة التطورات المختلفة المحدثة.

RESUME :

Notre étude est consacrée essentiellement à l'élaboration et à la caractérisation structurale des alliages à mémoire de forme à base de Cu-Al-Ni. A cet effet, deux catégories d'alliages ont été élaborées par fusion classique et coulées.

Les alliages appartenant à la catégorie I ont des teneurs en aluminium légèrement supérieures à la limite de solubilité ($\sim 9,14$ % mass Al). En raison de la composition, ces alliages sont toujours biphasés, même aux hautes températures.

Il est montré dans ce cas, qu'une proportion de phase β , présente aux hautes températures, se transforme au cours d'une trempe en martensite. Tandis que les alliages appartenant à la catégorie II, dont les teneurs en aluminium sont, cette fois-ci plus ou moins proches de la composition eutectoïde, présentent une structure totalement martensitique après trempe.

Il est également montré que la structure de la martensite évolue en fonction de la teneur en aluminium. Les différentes transformations structurales se manifestant au cours du chauffage ont été mises en évidence par DSC. Enfin, l'effet de mémoire a été observé montrant ainsi qu'il est possible d'obtenir un effet de mémoire simple aux températures supérieures à 230°C.

ABSTRACT :

Our survey carried on the elaboration and the structural characterisation of shape memory alloys of type Cu-Al-Ni. Indeed, we formulated two categories of shape memory alloys.

The appartennir alloys to the category I (neer of the limit of solubility $\sim 9,14$ % mass Al), showed some biphasis structures; indeed, the steeping does since of domain ($\alpha + \beta$) and it same in applying some treatments of homogénéisation to some temperatures of 1000°C. Thus, the obtained product is a martensitic of type β^1 and has a sursaturated phase. As for the alloys of the catogoty II (far of the limit of solubility), the different treatments of done steeping since of domain monophasis β showed some structures completly martensitical, however, the nature of the obtained advanced martensitic, for the neer alloys of the eutoctoid, toward a martensitic of type β^1 . We studied these alloys by différential microcalorimeter (DSC) also in order to see the different evolutions producing.

REMERCIEMENTS



Cette étude a été entourée et guidée par plusieurs personnes, techniciens et chercheurs, compétents et ambitieux, qui nous ont fait part de leurs expériences afin de surmonter les nombreuses difficultés rencontrées durant le déroulement de cette recherche.

Au terme de ce travail je remercie :

- M^r M.BOUABDALLAH directeur de cette recherche, qui a accepté de me confier ce travail, en me faisant part de sa compétence, de son expérience et de ses valeureuses connaissances. Qu'il veuille bien accepter ici l'expression de ma haute considération.

- M^r DJEFFEL responsable au Haut Commissariat à la Recherche Scientifique (Frantz-Fanon).

- M^r A.MAGNOUCHE chef du laboratoire de métallurgie (C.D.M/H.C.R), qui m'a accepté au sein du laboratoire; je le remercie pour tous les conseils et le suivi dont il a fait preuve.

- M^r M.NAHNAH Ingénieur principal au laboratoire de métallurgie (C.D.M/H.C.R) pour l'aide et les conseils qu'il m'a prodigués, dignes d'une amitié sincère.

- L'ensemble du personnel (chercheurs et techniciens) du laboratoire de métallurgie (C.D.M/H.C.R).

- M^r A.ABERKANE du laboratoire de chimie (H.C.R).

- L'Ecole Militaire Polytechnique (Bordj El Bahri), en particulier:

M.M. Abdelmalek, laboratoire de métallurgie.

Amine, laboratoire de chimie.

Abderezak, laboratoire de chimie.

Abderrahmane, laboratoire de chimie.

- M^r Z. AISSANI, Ingénieur d'Etat en métallurgie.

- M^r H.YOUSFI, enseignant à l'Ecole Nationale Polytechnique d'El-Harrach.

Enfin, tous ceux qui m'ont fourni leur aide et conseil, et l'ensemble de ma famille qui m'ont soutenu durant toutes ces années.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....1

Chapitre I

I- CARACTERISTIQUES GENERALES DES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME.2

1- La transformation martensitique.....2

1-2- La martensite thermoélastique.....5

1-2-1- Germination.....7

1-2-2- Croissance.....7

1-2-3- Thermodynamique de la transformation
 martensitique thermoélastique.....8

1-2-3-1-Étalement de la transformation.....10

1-2-3-2- Hystérésis de la transformation.....11

1-3 - Propriétés thermomécaniques des alliages à mémoire de forme....11

1-3-1- Effet mémoire simple : E.M.S.....11

1-3-2- Effet mémoire double sens : E.M.D.S.....12

1-3-3- Effet mémoire double sens assisté
 (E.M.D.S.A.) superthermoélasticité13

1-3-4- Effet caoutchoutique.....14

1-3-5- Effet superélastique.....15

1-4- Les alliages à mémoire de forme à base de Cu-Al-Ni.....16

1-4-1- Diagramme stable et métastable du Cu-Al-Ni.....16

1-4-2- Caractéristiques des phases présentes.....17

1-4-2-1- Les phases d'équilibre.....17

1-4-2-2- Les phases hors équilibre.....18

1-4-3- Evolution du point M_s 20

1-4-3-1- Influence de la composition de l'alliage
 sur les températures de transformation.....20

1-4-4- Fragilité des alliages AMF à base de Cu-Al-Ni.....21

Chapitre II

II- ELABORATION DES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME.....23

1- Techniques d'élaboration des alliages AMF.....23

1-1- Technique d'élaboration par frittage des poudres.....23

1-2- Technique d'élaboration par hyperrefroidissement.....23

1-3- Technique d'élaboration par fusion.....23

2- Elaboration par fusion.....	24
2-1- Matériaux utilisés.....	24
2-2- Elaboration au four à induction.....	24
2-2-1- le four de fusion par induction.....	26
2-2-2- Conduite d'un cycle d'élaboration.....	27
2-2-3- Précautions particulières pour la fusion.....	27
2-3- Elaboration au four à moufle.....	28
2-3-1- Précautions pour la fusion au four à moufle.....	29
3- Analyses chimiques.....	29
3-1- Méthodes utilisées.....	29
3-1-1- Spectrométrie de fluorescence X.....	29
3-1-2- La torche à plasma	30
3-2- Résultats.....	31
3-2-1- Analyse par spectrométrie de fluorescence X.....	31
3-2-2- Analyse par la torche à plasma.....	31
4- Comparaison des deux modes d'élaboration.....	32

Chapitre III

III- ETUDE DES EVOLUTIONS STRUCTURALES.....	33
1- Evolution de la structure au cours d'un recuit d'homogénéisation.....	33
1-1- Structure brut de coulée.....	33
1-2- Structure après 20 minutes de recuit.....	34
1-3- Structure après 2 heures de recuit.....	36
1-4- Structure après 6 heures de recuit.....	37
1-5- Structure après 8 heures de recuit.....	38
1-6- Structure après 16 heures de recuit.....	39
2- Evolution de la structure en fonction de la composition.....	41
2-1- Domaine de composition des alliages étudiés.....	41
2-2- Alliages de la catégorie I.....	43
2-2-1- Structure brut de coulée.....	43
2-2-2- Structure de refroidissement lent.....	44
2-2-3- Structure de trempé.....	47
2-3- Alliages de la catégorie II.....	51
2-3-1- Structure brut de coulée.....	51
2-3-2- Structure de refroidissement lent.....	52
2-3-3- Structure de trempé.....	55

3- Evolution de la structure trempée.....	59
3-1- Principe de la méthode DSC.....	59
3-2- Evolution de la structure au cours des cycles de traitements thermiques.....	61
3-2-1- <i>Comportement de la structure trempée au cours du revenu.....</i>	61
3-2-2- <i>Comportement de la structure au cours du traitement de haute température.....</i>	62
3-3- Comportement au cours d'un cyclage thermique.....	64
4- Traitement de mise en forme.....	74
4-1- Principe du procédé de mise en forme.....	74
4-2- Résultats.....	74
4-3- Effet de mémoire.....	75
4-3-1- <i>Points caractéristiques.....</i>	75
4-3-2- <i>Caractérisation de l'effet de mémoire simple sens....</i>	76
CONCLUSION GENERALE.....	78
ANNEXES.....	80
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	81

INTRODUCTION GENERALE:

Les alliages à mémoire de forme (Nickel-Titane ou Nitinol , Cuivre-Zinc-Aluminium, Cuivre-Aluminium-Nickel, pour ne citer que les plus connus) sont susceptibles, après une déformation apparemment plastique, de retrouver leur forme initiale par un simple chauffage. Mieux encore, par un traitement thermomécanique adéquat, ces alliages sont capables de mémoriser deux formes distinctes : une forme dite de haute température et une forme de basse température.

Le passage d'une forme à une autre s'effectue uniquement par changement de température, sans aucune sollicitation mécanique extérieure. Ce phénomène d'effet de mémoire résulte d'un changement, dit « martensitique », de la structure cristalline des métaux, qui a lieu au cours d'une trempe depuis une température du domaine monophasé (austénitique).

Les domaines d'application de ces alliages sont nombreux, en effet on les retrouve dans l'électronique, la médecine, l'aéronautique, l'agriculture...etc. Les alliages à mémoire de forme peuvent ainsi résoudre certains problèmes techniques jusqu'ici difficiles à cause de la complexité des mécanismes, de l'accessibilité ou de la fiabilité.

L'objet de notre étude se divise en deux parties essentielles:

-Etude de l'élaboration par fusion afin de déterminer les paramètres optimaux, tels que la composition, la température , la durée d'homogénéisation....

-Etude de l'état structural des alliages élaborés et éventuellement leur comportement en effet de mémoire .

I- CARACTERISTIQUES GENERALES DES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME :

L'origine de l'effet mémoire de forme est liée à une transformation martensitique particulière dite « thermoélastique » qui, à l'inverse des transformations martensitiques classiques, permet, par un simple chauffage, de retrouver la forme initiale. C'est grâce au comportement thermoélastique de la transformation autorisant une réversion directe entre la phase martensitique et la phase mère austénitique (Martensite \Leftrightarrow Austénite). Le principe du procédé de traitement sur un alliage vierge consiste à chauffer ce dernier à une température du domaine austénitique, le maintenir à cette température afin d'assurer une bonne homogénéisation, suivi d'une trempe pour obtenir la phase martensitique.

WAYMAN et SHIMIZU [1] utilisèrent le terme « marmem » (martensitic memory) pour désigner les alliages à mémoire de forme. Le tableau 1 présente des exemples des différents alliages présentant un effet mémoire de forme, dont les caractéristiques communes sont:

- L'état de l'ordre de la phase mère est retrouvé dans la phase martensitique .
- Martensite thermoélastique.
- Martensite cristallographiquement réversible.

Alliages binaires	Alliages ternaires
Cu-Zn , [2]	Cu-Zn-Al , [2]
Cu-Sn , [2]	Cu-Zn-Ga , [2]
Au-Cd , [3]	Cu-Zn-Sn , [2]
Ag-Cd , [2]	Cu-Zn-Si , [2]
Ti-Ni , [4,5]	Cu-Al-Ni , [2]
Ni-Al , [6]	Cu-Au-Zn , [2]
Fe-Pt , [2]	Ni-Ti-Cu , [7,8]

Tableau 1: Quelques exemples d'alliages à mémoire de forme.

1- La transformation martensitique:

La transformation martensitique est une transformation displacive du premier ordre, présentant une déformation homogène du réseau résultant principalement d'un cisaillement.

En fait, il existe en plus de la déformation homogène de réseau, des déformations additionnelles sans modifier la structure de la martensite (à réseau invariant) ; ces déformations sont : glissement ou micromaclage et rotation rigide du réseau.

La fig.1 décompose schématiquement les étapes géométriques de la transformation martensitique.

Cette déformation peut être accompagnée par un déplacement d'atomes, à l'intérieur de la maille, appelé : shuffle (fig.2). [9]

Les deux phases haute et basse température sont distinctes et il y a possibilité à une température donnée de coexistence des deux phases qui sont alors séparées par un interface net (premier ordre).

Le terme displacive signifie que la transformation met en jeu des déplacements coopératifs d'atomes (sur de petites distances de l'ordre du dixième de la distance inter-atomique) mais finis et parfaitement corrélés pour un très grand nombre d'atomes.

Il n'y a donc aucune diffusion d'atomes à longue distance et ce type de transition peut se produire en principe à n'importe quelle température, très rapidement, sans modifier ni l'ordre atomique, ni la composition chimique. [10]

Le plan d'interface entre la martensite et la phase mère est un plan invariant en dimension et en orientation à l'échelle du microscope optique. Ce plan invariant est aussi appelé plan d'habitat ou plan d'accolement (fig .3).

Grâce à la théorie cristallographique, il est possible de définir les plans d'habitat, la valeur et la direction du cisaillement macroscopique, ainsi que les relations d'orientation entre les deux phases à partir d'un nombre minimum de données : structure de la phase mère et de la martensite, système de glissement ou de maillage. [11, 12, 13, 14]

Dans un monocristal d'austenite (phase mère), il existe 24 possibilités d'orientation des variantes de martensite, ceci grâce à la haute symétrie de la phase β_1 (DO_3) qui dispose de 24 directions équivalentes de type $\langle 110 \rangle$.

En l'absence de contraintes extérieures, les variantes sont équiprobables et les déformations associées se compensent. Ce groupe de variantes dites auto-accomodantes (fig.4), autorise une transformation sans déformation macroscopique (sans changement de volume) [15] ; mais à l'échelle du microscope optique, on peut observer les reliefs caractéristiques de la transformation.

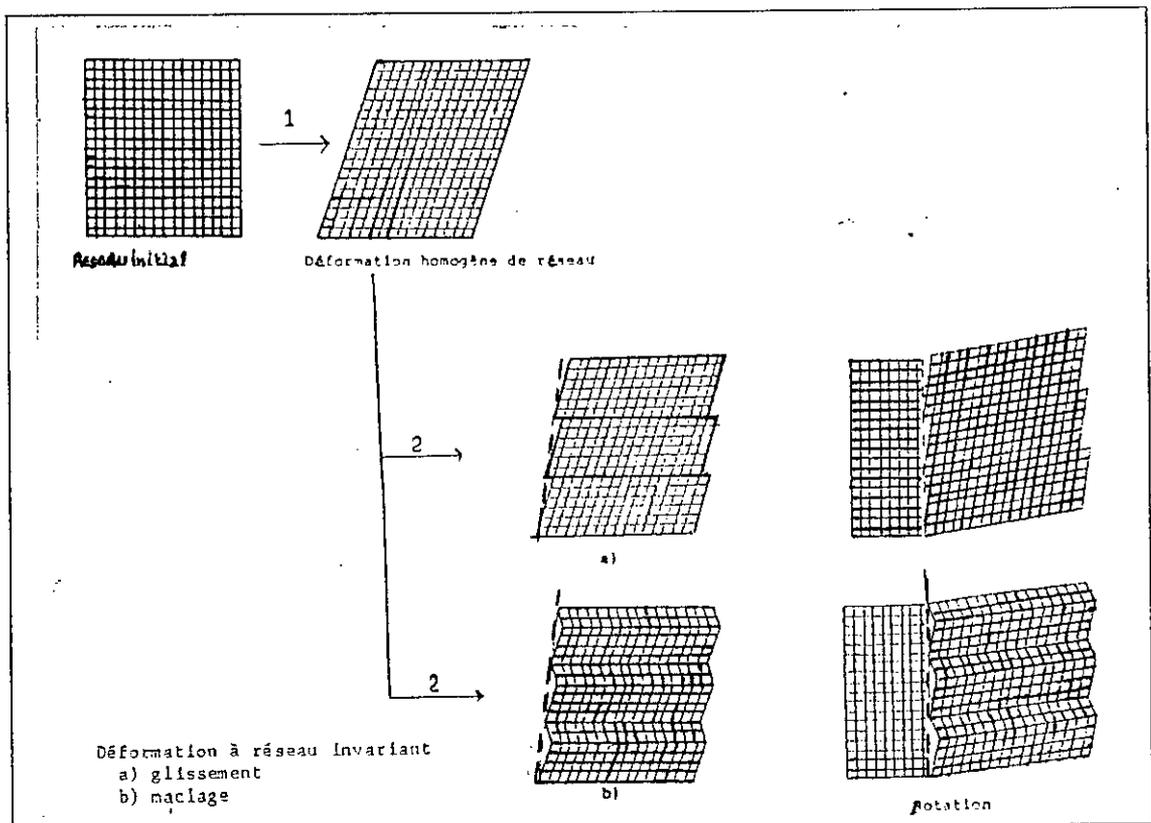


Fig 1: Décomposition schématique des étapes géométriques de la transformation martensitique.

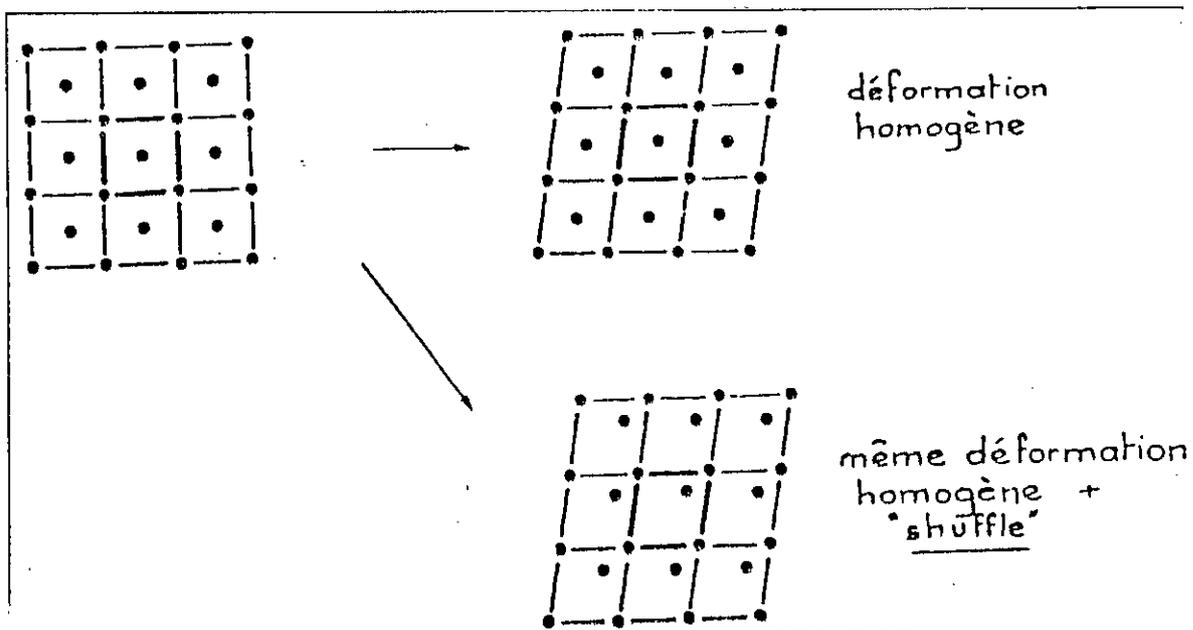


Fig 2 : Déformation homogène de réseau - cisaillement avec ou sans shuffle.

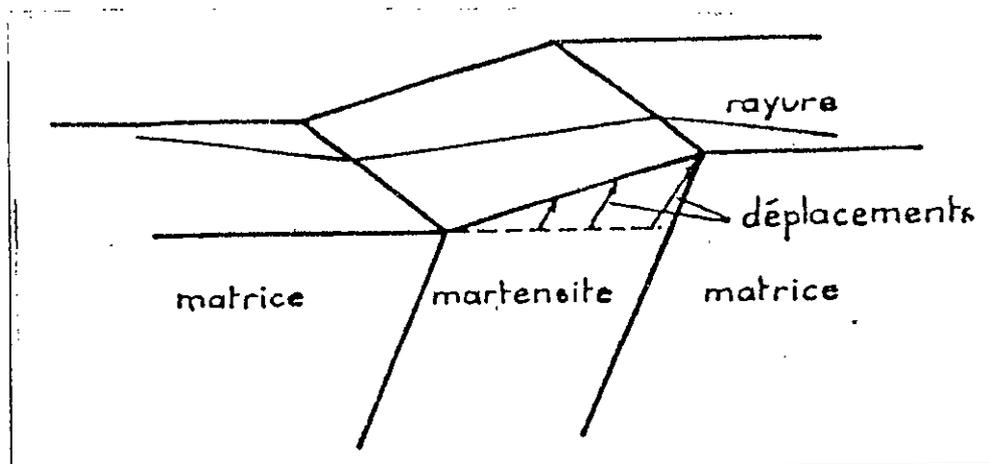


Fig 3 : Effet macroscopique produit par l'apparition d'une plaquette de martensite dans un monocristal de phase mère.

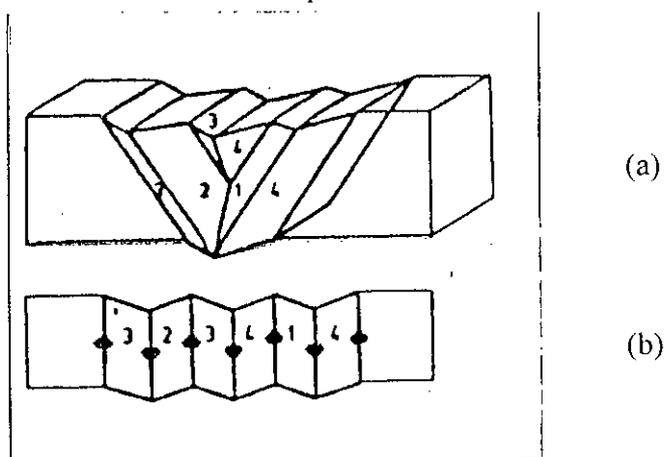


Fig 4 : Représentation schématique d'un groupe de variantes auto-accommodantes. [2]

- (a)- vue en relief.
- (b)- vue de dessus.

1-2- La martensite thermoélastique:

Le caractère thermoélastique est lié à l'existence d'un équilibre entre l'énergie thermique et l'énergie élastique entraînant un caractère de réversibilité de la transformation. Ce comportement engendre un effet de mémoire de forme.

Le passage de la phase mère à la phase martensitique et inversement étant fonction de la température, on définit quatre températures (ou points) critiques caractérisant le processus [16], (voire fig. 5).

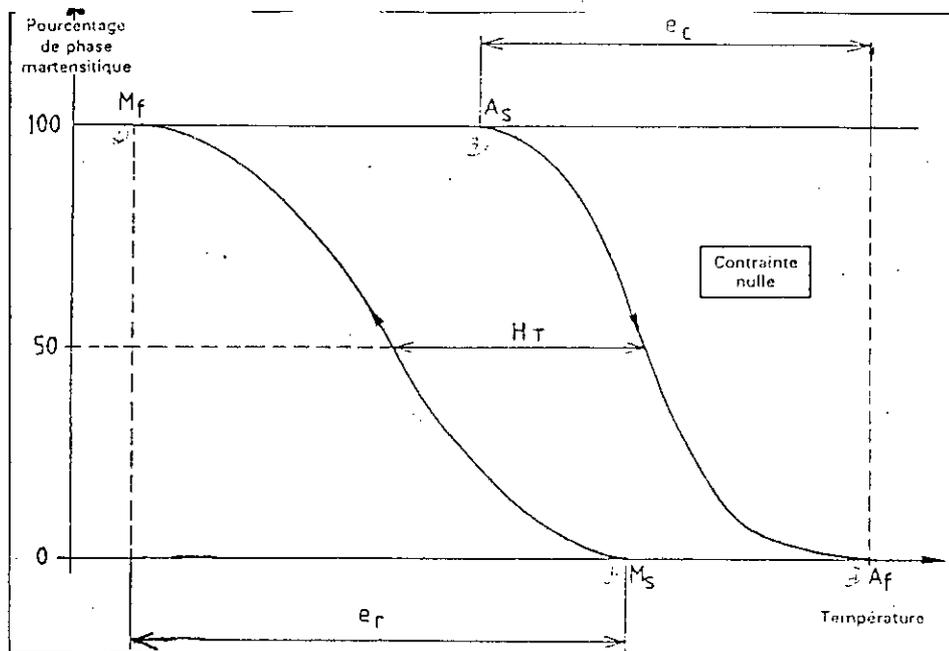


Fig 5 : Courbes de l'évolution schématisée de la proportion de phase martensitique en fonction de la température au cours d'un cycle thermique de chauffage et de refroidissement.

- 1- Le point M_s (Pour « martensite start ») est la température du début d'apparition de la martensite au cours du refroidissement.
- 2- Le point M_f (Pour « martensite finish ») est la température à laquelle toute trace de phase mère (austénite) a disparu.
- 3- Le point A_s (Pour « austenite start ») est la température du début de la reconversion de la martensite en phase mère.
- 4- Le point A_f (Pour « austenite finish ») est la température à partir de laquelle toute trace de phase martensitique a disparu.

La transformation réversible de la martensite est également caractérisée par une hystérésis et un étalement:

- Hystérésis : largeur H_T mesurée à 50% de transformation (fig.5), exprimée en Kelvin.
- Etalements : différences, exprimées en Kelvin.

$$E_c = A_f - A_s.$$

$$E_r = M_s - M_f.$$

Avec : E_c : Etalement au chauffage.
 E_r : Etalement au refroidissement.

Il existe trois grandes classes de transformation martensitique thermoélastique (fig.6), qui diffèrent par leur propriétés fondamentales (voir tableau 2).

classes de transformations	relation entre les points de transformations	exemples d'alliages AMF	observations
transformation par Saccade « burst »	$M_f < M_s < A_s < A_f$	Fe-Ni [17]	-variation importante de volume. -forte hystérésis. -thermoélasticité médiocre.
transformation type I	$M_f < M_s < A_s < A_f$	Au-Cd	-très faible étalement -très faible hystérésis
transformation type II	$M_f < A_s < M_s < A_f$	Cu-Zn-Al	-très faible hystérésis - étalement plus important

Tableau 2: Caractéristiques des transformations martensitiques thermoélastiques.

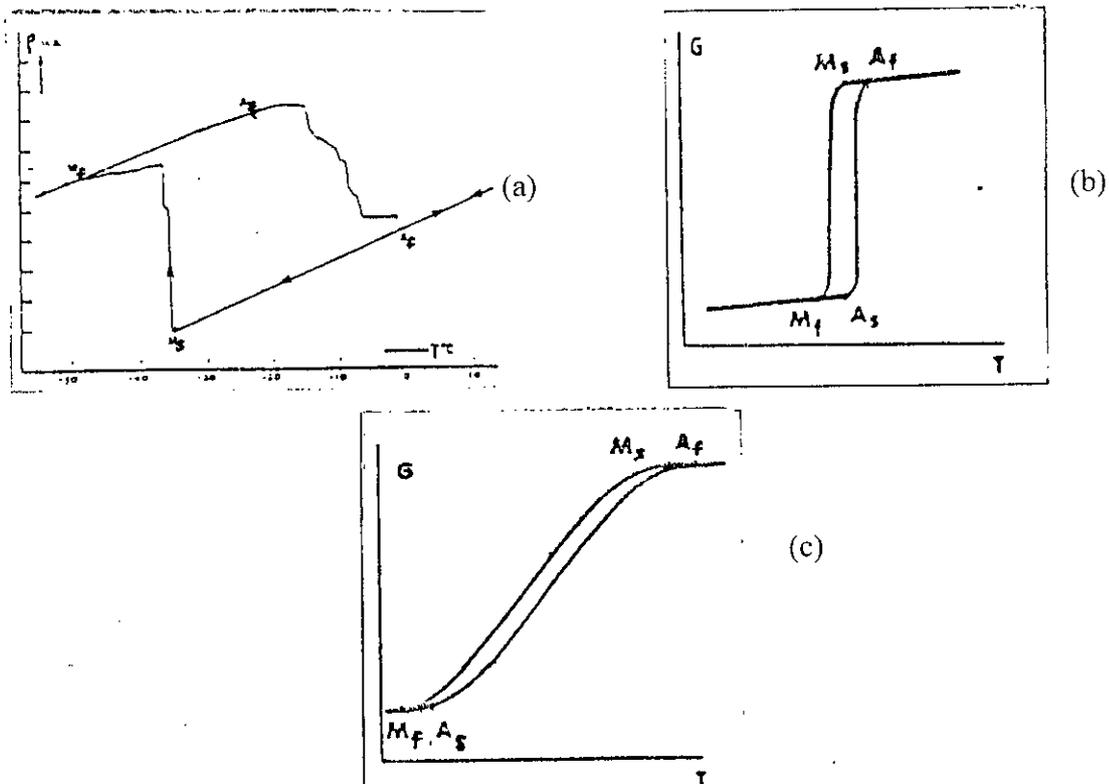


Fig 6 : Classification des transformations martensitiques.
 a- Transformation par saccade.
 b- Transformation thermoélastique de type I.
 c- Transformation thermoélastique de type II.

La formation de la martensite thermoélastique obéit aux mêmes lois classiques qui régissent la transformation de la martensite en général (transformation non thermoélastique). En effet, l'apparition d'une plaquette ou d'une aiguille de martensite s'effectue en deux étapes successives : La germination et la croissance.

1-2-1- Germination :

La théorie classique de la germination s'est avérée inapplicable, car elle conduit à une énergie libre de nucléation beaucoup trop grande pour être réaliste. [18]

Plusieurs théories tentent d'expliquer cette étape complexe de la formation de la martensite :

- La théorie d'OLSON et COHEN [19] suppose que la germination de la martensite se fait par des étapes successives, par exemple pour la transition CFC \rightarrow HC, cette théorie suppose l'existence de dislocations très rapprochées et de même vecteur de Burgers, qui se dissocient pour former un embryon.
- La théorie d'EASTERLING et THOLEN [20] 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 [18] qui propose un modèle de nucléation de la martensite à l'intérieur de zones mécaniquement instables, situées à proximité de défauts de cisaillement du réseau, telles que les dislocations.

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.

1-2-2- Croissance :

Le premier stade 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, conditionnée par la rencontre d'un obstacle (Joint de grain, précipité, inclusion). [21]

L'épaississement a lieu par déplacement de l'interface; la vitesse de déplacement de cette interface varie selon que l'on a affaire à une transformation thermoélastique de type I ou II ou par saccades.

* Pour une transformation par saccades, la cinétique est si rapide qu'elle est comparable à celle de la propagation d'une onde élastique. Les temps de croissance sont de l'ordre de 10^{-4} secondes.

La transformation inverse se fait par nucléation de l'austénite dans les grains de martensite.

* Pour la transformation martensitique thermoélastique, il y a formation d'une première aiguille très fine de martensite, puis autour apparaissent de nouvelles variantes auto-accommodantes 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.

TONG et WAYMAN [22] ont 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 $T = A_s$.

1-2-3- Thermodynamique de la transformation martensitique thermoélastique :

Du 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.

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

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 libres 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 (fig. 7).

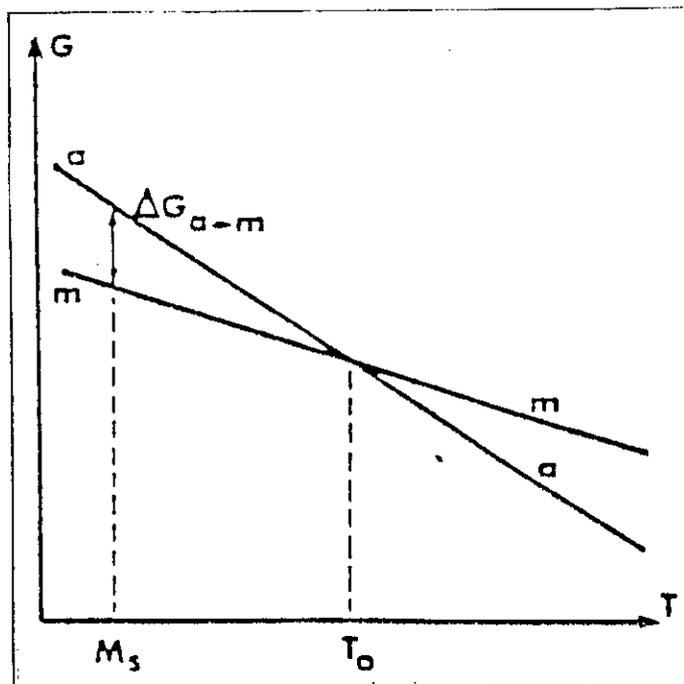


Fig 7 : Représentation schématisée des enthalpies libres de la phase mère (A) et de la martensite (M), en fonction de la température.

L'énergie motrice de la transformation définie par :

$$\Delta G_{A \rightarrow M} = G_A - G_M \text{ s'annule à une température d'équilibre } T_0.$$

Pour les transformations par saccades $\Delta G_{A \rightarrow M}$ et $\Delta G_{M \rightarrow A}$ sont grandes, entre autre du fait du fort changement de volume entre les deux phases, ce qui signifie une forte hystérésis. A cet effet, KAUFMAN et COHEN [23] considèrent en général que la température d'équilibre est telle que $T_0 = \frac{1}{2} (M_s + A_s)$.

Pour les transformations thermoélastiques de type I, la température d'équilibre est telle que $T_0 = \frac{1}{2} (M_s + A_s)$.

Par contre pour les transformations thermoélastiques de type II, TONG et WAYMAN [22] définissent alors deux températures d'équilibre :

$$T_0 = \frac{1}{2} (M_s + A_f) \text{ pour la première aiguille de martensite.}$$

$$T'_0 = \frac{1}{2} (M_f + A_s) \text{ pour la dernière aiguille de martensite.}$$

- Les forces non chimiques relevant donc de la mécanique sont :
l'énergie élastique et l'énergie de friction.

La première est 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 de l'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 leur interaction avec les défauts (dislocations, lacunes, fautes d'empilements, ...etc).

- Les équations d'équilibres thermodynamiques sont les suivantes :

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

$$\Delta G_c^{A \rightarrow M} + \Delta G_{el}^{A \rightarrow M} + \Delta G_f^{A \rightarrow M} = 0.$$

Avec : $\Delta G_c^{A \rightarrow M}$: terme d'énergie chimique, est 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 inverse : $M \rightarrow A$; ($A_s < T < A_f$).

$$\Delta G_c^{M \rightarrow A} + \Delta G_{el}^{M \rightarrow A} + \Delta G_f^{M \rightarrow A} = 0.$$

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

$$\Delta G_c^{M \rightarrow A} = G_A - G_M > 0, \text{ si } T < T_0.$$

$$\Delta G_c^{M \rightarrow A} = G_A - G_M < 0, \text{ si } T > T_0.$$

1-2-3-1- 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 SALZBRENNER et COHEN [24] qui ont montré que pour un monocristal d'austénite (phase mère) qui se transforme en un monocristal de martensite sans énergie élastique emmagasinée, l'étalement en température est nul ($M_s = M_f$ et $A_s = A_f$, fig. 8 a); alors que si l'on forme une martensite polyvariante, l'énergie élastique emmagasinée augmente avec la fraction de martensite formée. On observe alors un étalement en température (fig. 8 b).

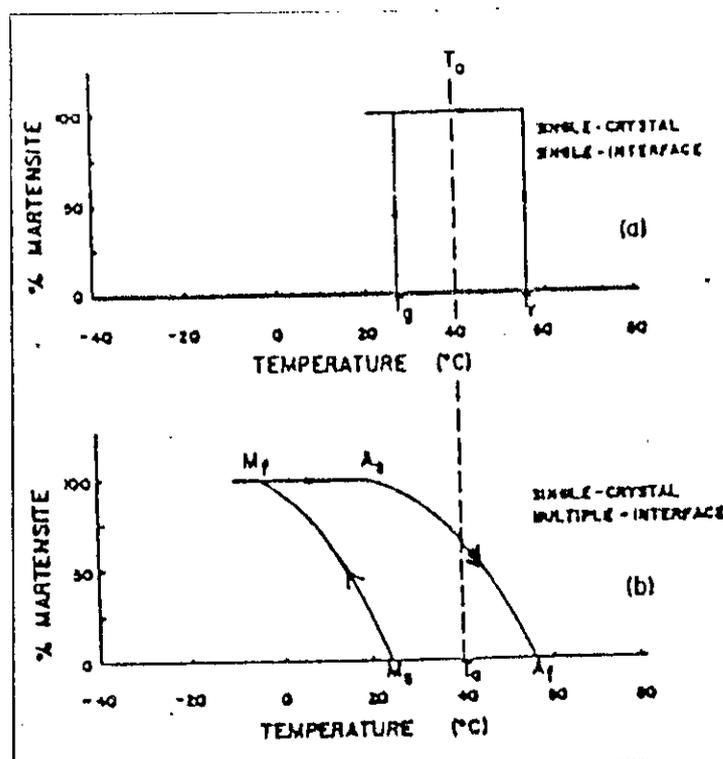


Fig 8 : Cycle de transformation pour un monocristal de Cu-Al-Ni d'après [24].

- a- Transformation en un monocristal de martensite.
- b- Transformation en une martensite polyvariante.

1-2-3-2- Hystérésis de la transformation :

L'hystérésis de la transformation est due principalement à l'énergie dissipée par friction.

Selon les travaux de ORTIN et PLANES [25], 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 inférieure à $\Delta H_{M \rightarrow A}$.

* Une forte activité ultrasonore lors de la transformation directe et inverse.

En appliquant le premier principe de la thermodynamique, ces auteurs concluent que l'énergie de friction est dissipée sous forme d'un travail (ondes ultrasonores).

1-3 - Propriétés thermomécaniques des alliages à mémoire de forme :

1-3-1- Effet mémoire simple : E.M.S.

Lorsque un échantillon d'une forme donnée à l'état austénitique est refroidi par trempe, on obtient une structure martensitique sans changement de forme macroscopique.

A cette température, il peut être déformé par réorientation des variantes de martensite.

Suite à la réversion en austénite au chauffage, l'échantillon reprend sa forme initiale (fig.9).

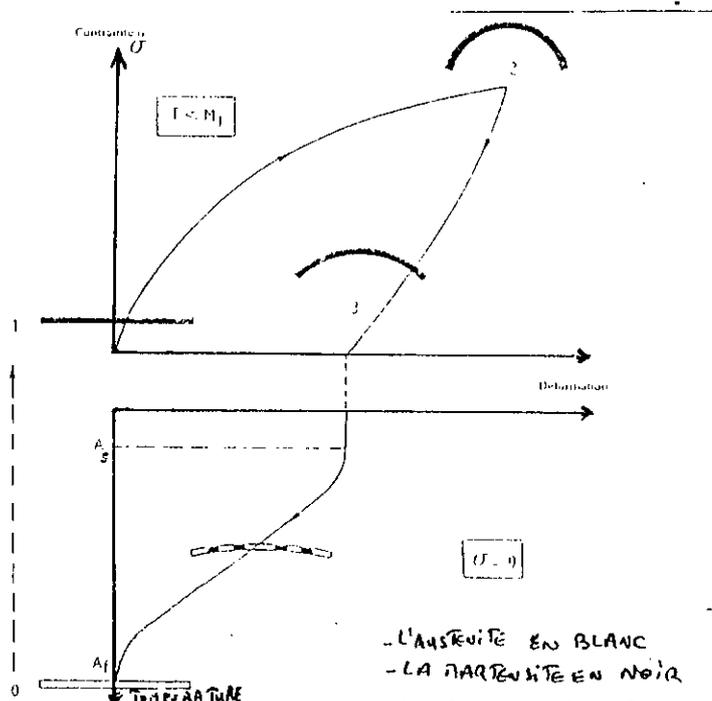


Fig 9 :Représentation schématique de l'effet memoire simple [16].

1-3-2- Effet mémoire double sens : E.M.D.S.

L'effet mémoire double sens est observé lorsque l'échantillon A-M-F change de forme spontanément (sans sollicitation mécanique extérieure), que cela soit au cours du chauffage ou au cours du refroidissement (fig. 10).

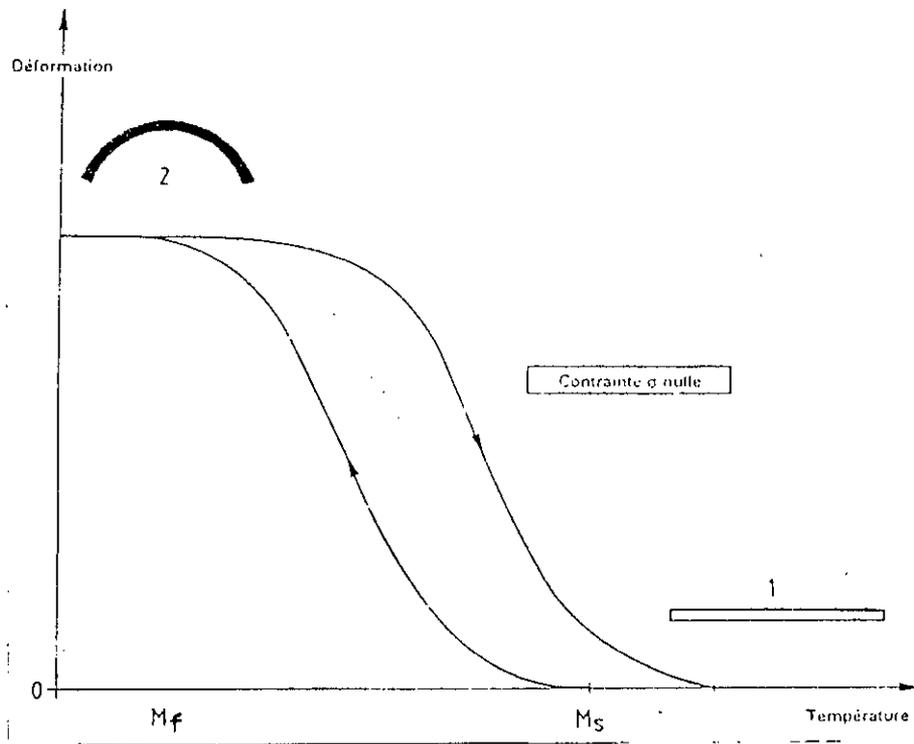


Fig 10 : Déformation sous contraintes nulles associée à un cycle de transformation $M \Leftrightarrow A$, montrant un effet mémoire double [16].

En effet, suite à un traitement thermomécanique particulier dit « traitement d'éducation », l'échantillon mémorise une forme basse température (état martensitique) et une forme haute température (état austénitique). Le passage d'une forme à l'autre s'effectue par simple changement de température.

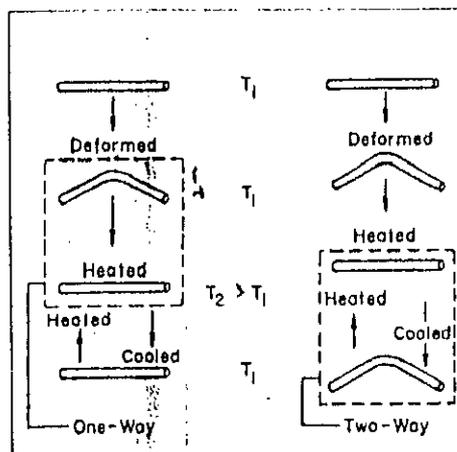


Fig 11 : Schéma comparatif de l'E.M.S. et de l'E.M.D.S. [2]

Origine de l'effet mémoire double sens :

Il correspond à la nucléation et croissance de certaines variantes privilégiées de martensite et doit donc être engendré par la présence d'une certaine dissymétrie dans l'austénite.

L'origine de cette dissymétrie peut-être :

- La martensite résiduelle: l'éducation pourrait être à l'origine de « débris » de variantes particulières de martensite subsistant au-dessus de A_f . Au refroidissement, ces débris seraient les premiers à croître et formeraient des variantes préférentielles. [26]
- Des défauts structuraux orientés : le traitement d'éducation engendre des défauts de structure orientés tels que les dislocations. Ces défauts provoqueraient des contraintes internes ayant une action sur la nucléation et / ou la croissance de variantes particulières de martensite. [26, 27, 28, 29, 30]

1-3-3- Effet mémoire double sens assisté (E.M.D.S.A.) superthermoélasticité :

La transformation martensitique induite thermiquement est combinée à l'application d'une contrainte extérieure (fig.12).

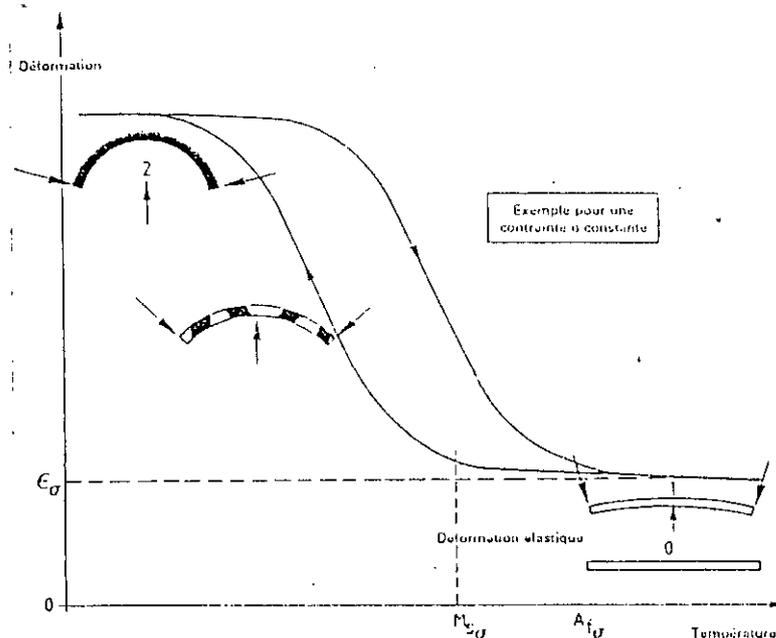


Fig 12 : Déformation en fonction de la température pour un cycle thermique avec une contrainte constante. [16]

Tout d'abord, l'échantillon est porté à une température $T > A_f$, on applique ensuite une contrainte constante ou non qui produit une déformation purement élastique (état 1). Au refroidissement, dès la température M_s^σ ($> M_s$), il apparaît des variantes de martensite orientées sous l'effet de la contrainte appliquée. Ces variantes conduisent à une déformation importante (jusqu'à quelque centièmes) dans le même sens de la contrainte (état 2). Au réchauffage, en phase austénitique, cette déformation disparaît. Au refroidissement suivant, la martensite réapparaît sous l'effet de la même contrainte.

1-3-4- 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 (l'échantillon ne change pas de forme).

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 (ϵ_c) 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 [21] de sorte qu'une grande partie de la déformation (ϵ_r) subsiste [10]. Ce comportement est illustré schématiquement sur la (fig. 13) dans le cas d'une martensite hypothétique à deux variantes.

Si l'on soumet de nouveau l'échantillon à un cycle de contrainte $0, \sigma, 0$ on décrit un fuseau dans le plan σ, ϵ (fig.13) dont la pente est beaucoup plus faible que celle correspondant à un retour élastique pur. Ce comportement pseudoélastique est appelé effet caoutchoutique.

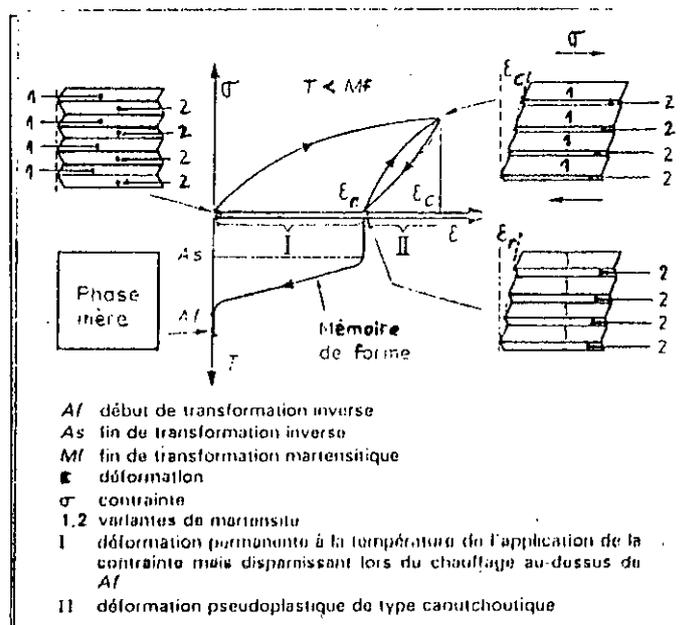


Fig 13 : Déformation de la martensite et interprétation schématique dans le cas d'un modèle hypothétique à deux variantes [10].

1-3-5- Effet superélastique :

La transformation martensitique se produit par abaissement de température à partir du point M_s , mais on peut également la provoquer par application d'une contrainte à une température $T > M_s$.

Pour une contrainte σ donnée, cette température est généralement appelée 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 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 [21] (voir fig.14).

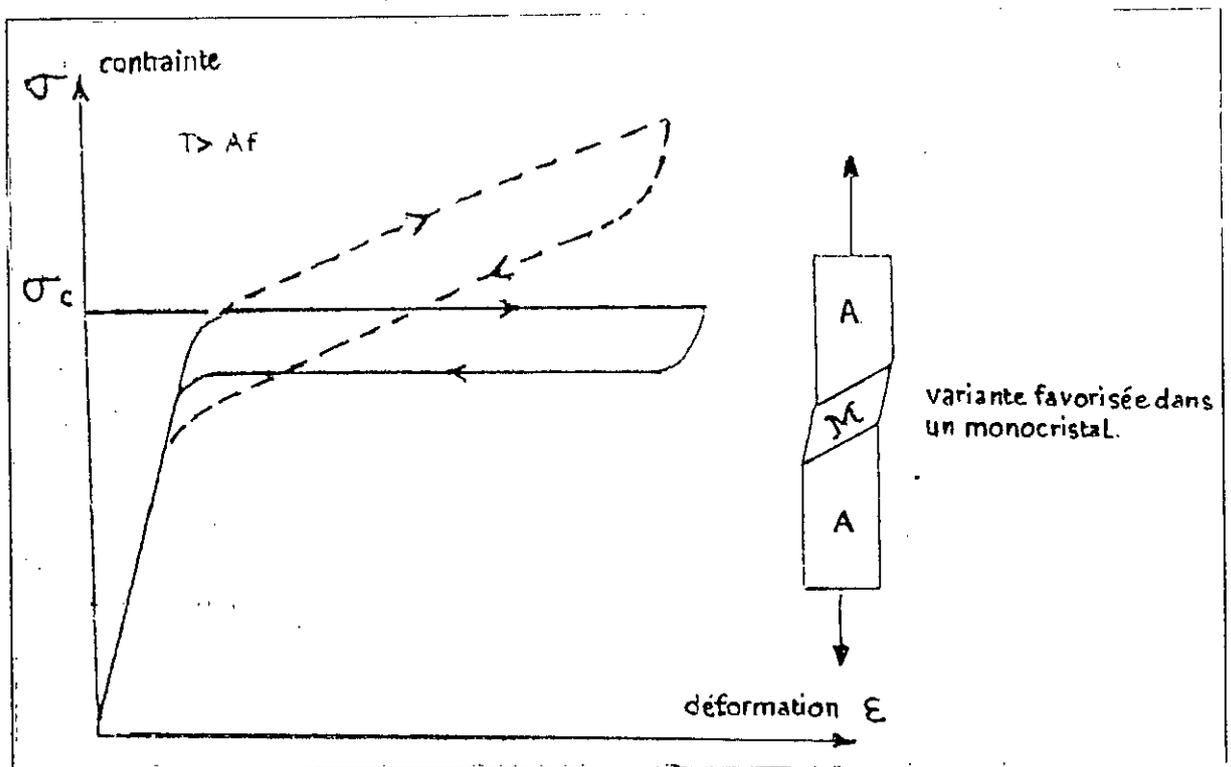


Fig 14 : Représentation schématique de l'effet superélastique dans un monocristal (—) et dans un polycristal (----).

1-4- Les alliages à mémoire de forme à base de Cu-Al-Ni :

1-4-1- Diagramme stable et métastable du Cu-Al-Ni :

Le diagramme stable peut être considéré comme un dérivé du binaire Cu-Al (voir annexe 1), la partie riche en cuivre (fig.15) montre l'existence de quatre phases principales: la phase β , stable à partir de 565°C, subit une décomposition eutectoïde à cette température $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$. Quant à la quatrième phase, celle-ci porte la désignation de β'_2 .

A 363°C, une transformation péritectoïde 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; en effet, si la transformation eutectoïde nécessite une vitesse de refroidissement inférieure à 2°C/mn, la transformation péritectoïde, elle, n'est observable qu'après des recuits de plusieurs mois à 363°C. [31]

Si la cinétique de refroidissement depuis le domaine monophasé β est supérieure à 7°C/mn, on observe tout d'abord une transition d'ordre (β désordonnée $\rightarrow \beta_1$ ordonnée) puis selon la composition de l'alliage, ce produit donne successivement les phases métastables : β' , β'_1 et γ'_1 (voir fig. 16). [32, 34]

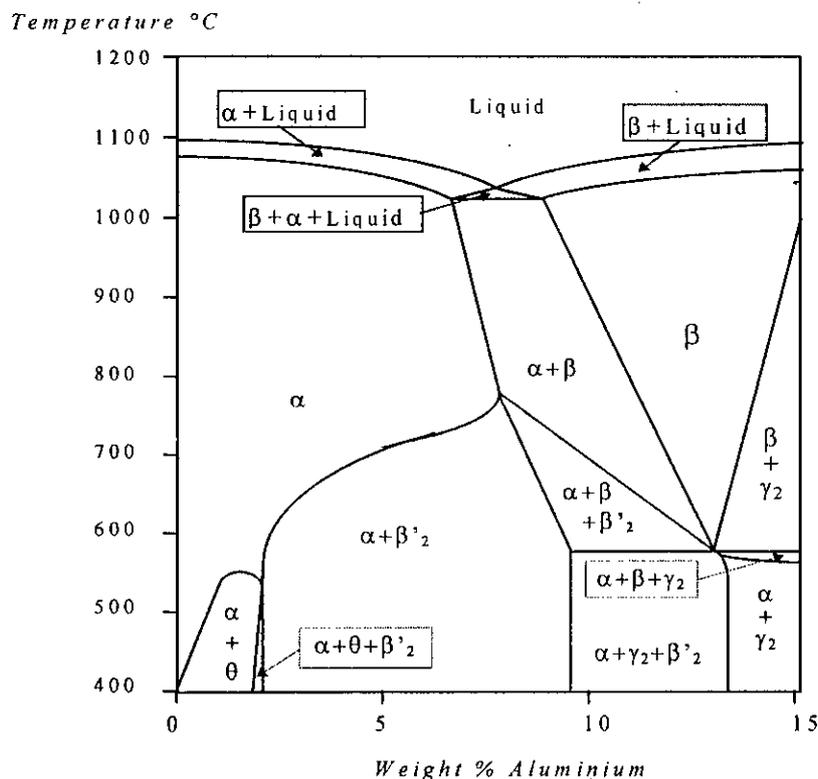


Fig 15: Diagramme ternaire Cu-Al-3%Ni . [33]

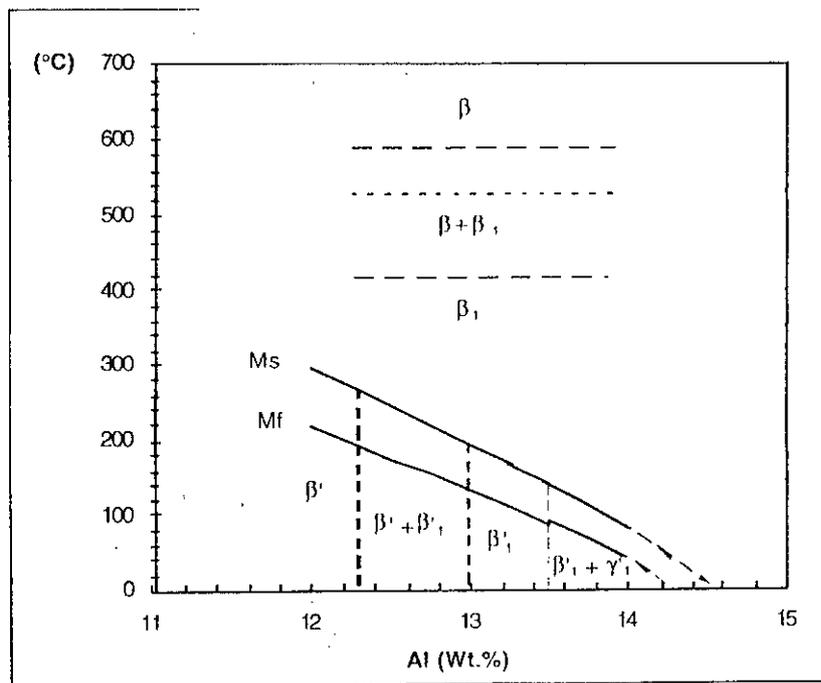


Fig 16 : Portion des phases martensitiques du diagramme hors d'équilibre de l'alliage AMF Cu-Al-4,3% mass Ni. [34]

L'addition de nickel déplace le domaine de stabilité β vers les concentrations plus élevées en aluminium et modifie très peu la température M_s .

Pour une concentration de 4 % en poids de nickel, la composition eutectoïde passe de 11,8 % Al à 13,2 % Al en poids, la température M_s correspondante est de l'ordre de 150°C. [35]

Lorsque la concentration en Ni dépasse 4% environ, des précipités β'_2 fragiles et très stables apparaissent; pour les alliages usuels, on se limite à 3-4,5 % de nickel.

1-4-2- Caractéristiques des phases présentes :

1-4-2-1- Les phases d'équilibre :

-La phase mère β : La phase β est une solution solide stable à haute température ($\theta > 565^\circ\text{C}$). Sa structure est cubique centrée désordonnée avec un paramètre réticulaire $a = 2,91 \text{ \AA}$. Cette phase présente une transition ordre \rightarrow désordre en particulier pour des teneurs en aluminium légèrement supérieures à 10 % en poids.

La phase β est malléable, elle se prête bien à la mise en forme.

-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 suivant le système cubique à faces centrées, possède un paramètre de réseau variant en fonction de la composition.

A la température ambiante, pour des teneurs en aluminium variant de 0 à 9 % en poids dans l'alliage binaire, ce paramètre varie de $3,61 \text{ \AA}$ à $3,66 \text{ \AA}$.

La morphologie de la phase α est plutôt aciculaire lorsqu'elle se forme à haute température, et sous forme de lamelles ou en bâtonnets à basse température.

Cette solution solide est malléable et sa résistance mécanique croît avec la concentration en aluminium, tandis que sa conductibilité électrique diminue. [21]

- La phase γ_2 : Sa structure est cubique complexe, de paramètre égal à $8,77\text{\AA}$. La morphologie nodulaire de la phase γ_2 et l'absence d'interface γ_2/β est expliquée par une cohérence dans toutes les directions de la phase γ_2 et de la phase β .

Initialement sous forme de nodules, la phase γ_2 évolue vers des formes plus complexes et caractéristiques pour donner des lamelles aux contours irréguliers ($\gamma_2 + \alpha$). [33]

La phase γ_2 est dure et fragile, elle confère à l'alliage des propriétés mécaniques peu intéressantes.

-La phase β'_2 : Cette phase présente une structure cubique centrée ordonnée (CsCl) avec un paramètre de réseau égal à $2,98\text{\AA}$ proche de celui de la phase β_1 . [21]

Cette phase une fois formée, il est difficile de la redissoudre dans la matrice. C'est pourquoi la composition en nickel est ajustée de sorte que cette phase ne puisse apparaître.

1-4-2-2- Les phases hors équilibre :

Plusieurs martensites de structures différentes sont répertoriées dans la littérature (γ'_1 , β'_1 , β''_1 , α'_1).

Les conditions d'existence de ces martensites sont liées aux paramètres suivants :

* La composition chimique de l'alliage.

*La contrainte appliquée.

-La phase β_1 : A partir de 550°C , la phase β qui est désordonnée se transforme en phase β_1 ordonnée de structure DO_3 dont la maille est pratiquement double de celle de la phase β [30].

La transformation $\beta \rightarrow \beta_1$ s'effectue par germination et croissance de domaines ordonnés.

La venue au contact des domaines ordonnés peut donner lieu à la création de parois d'antiphases observables en microscopie électronique. [36]

Une transformation martensitique ultérieure à l'ordonnement ne remet pas en cause l'existence des domaines ordonnés (la martensite formée hérite de l'état d'ordre de la phase mère) qui peuvent jouer un rôle dans la tenue mécanique de l'alliage. [37]

- Martensite β_1' : Elle a une structure parfaite 18R (notation de RAMSDELL [38], voire annexe 2) elle se forme à partir d'une phase mère ordonnée DO_3 ; sa structure consiste en un empilement de plans compacts de types A,B,C et A',B',C' ; selon la séquence : ABC'BCA'CAB'ABC'BCA'CAB' (voire fig.17).

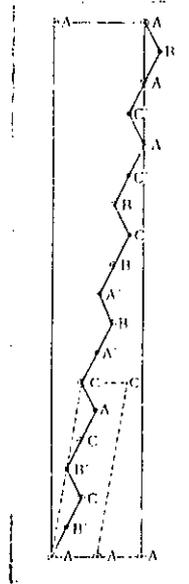


Fig 17: Structure 18R (ligne continue maille orthorombique
ligne discontinue maille monoclinique).

- Martensite γ_1' : Elle est obtenue pour des compositions plus riches en aluminium, une spécificité de γ_1' est qu'elle présente une thermoélasticité médiocre par rapport à celle de β_1' (hystérésis plus élevée, comportement de type saccade).

La structure cristallographique de la martensite γ_1' est du type 2H formée d'un empilement de plans compacts selon la séquence AB'AB'. Elle est décrite dans un système orthorombique. [40]

- Martensites induites sous contraintes : OTSUKA et al [41], ont montré l'existence de transformations martensite-martensite dans le système Cu-Al-Ni.

La martensite γ_1' (2H) se transforme en martensite β_1' (18R) ou β_1'' lors de l'application d'une contrainte extérieure.

Ils ont défini des domaines d'existence des différentes martensites et construit ainsi un diagramme contrainte température (fig. 18).

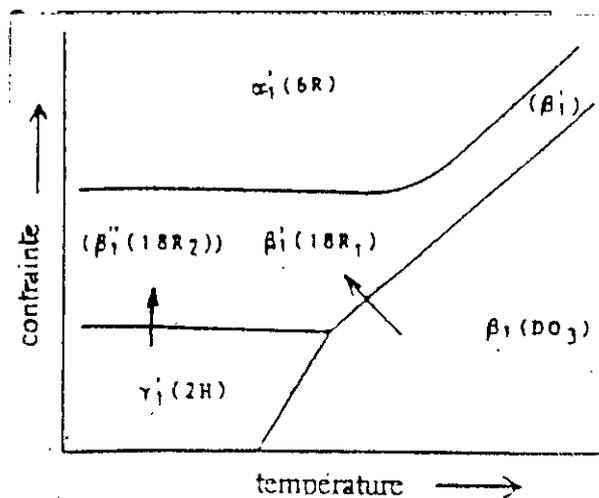


Fig 18 :Diagramme contrainte-température des phases martensitiques. [41]

Les martensites induites sous contrainte sont toutes définies dans un système orthorhombique.
 Martensite β''_1 (18R₂) AB'AB'CA'CA'CA'BC'BC'BC'AB'.
 Martensite α'_1 (6R) AB'CA'BC'.

1-4-3- Evolution du point M_s :

1-4-3-1- Influence de la composition de l'alliage sur les températures de transformation :

L'état structural et la composition de l'alliage sont les deux points essentiels qui influent sur les températures de transformation de l'alliage AMF.

Les différentes études établissent une relation d'influence entre les températures de transformation et la teneur en éléments d'alliage : aluminium et nickel.

D'après les courbes de la (fig.19), on observe une relation linéaire entre la composition en aluminium et les températures de transformation.

Le facteur d'influence est dans le sens d'une diminution de l'ordre de 150°C pour une augmentation de la teneur en aluminium de 1 % en poids. [42, 43]

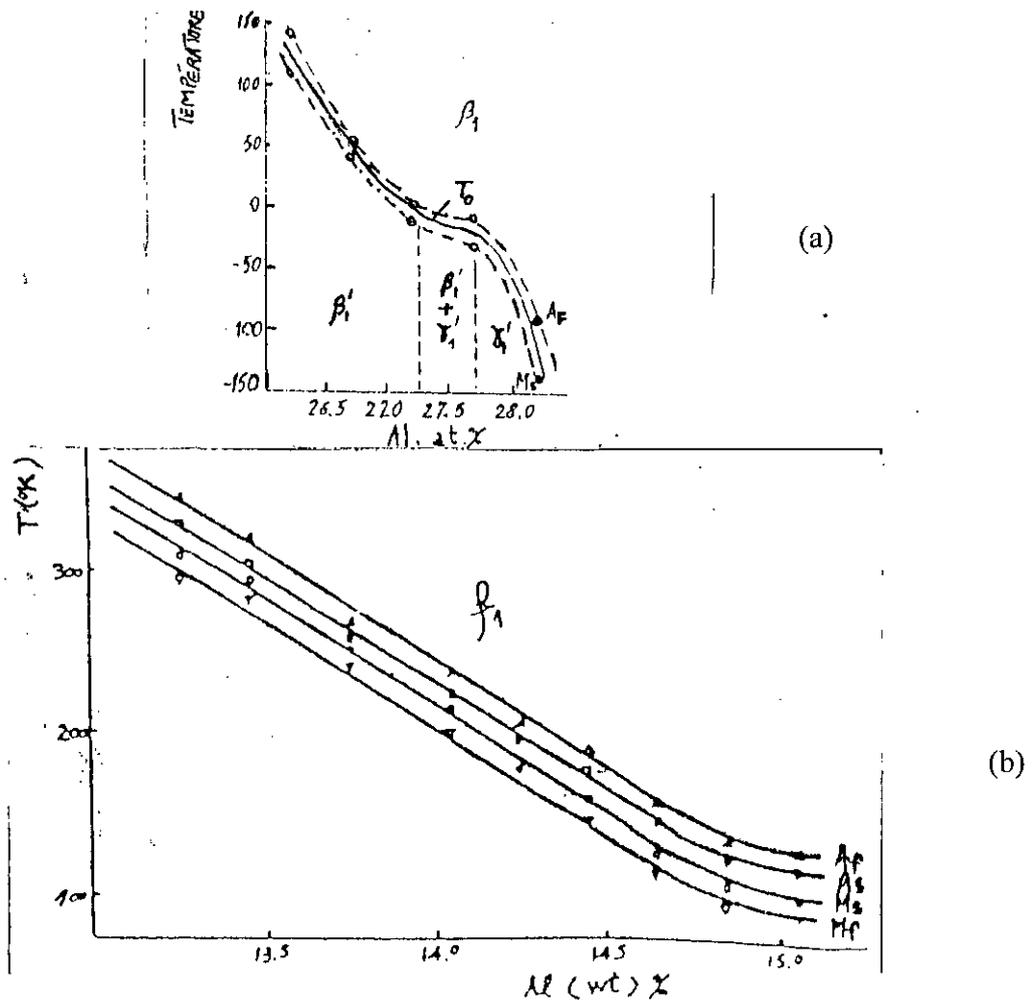


Fig 19 : Influence de la teneur en aluminium sur les températures de transformation dans les alliages AMF à base de Cu-Al-Ni.
 (a)- Ni = 5 % (d'après [43]).
 (b)- Ni = 4,5 % (d'après [42]).

La nature de la martensite formée influe également sur les températures de transformation. L'apparition de la martensite γ'_1 modifie la linéarité entre la teneur en aluminium et les températures de transformation : selon les résultats de VASILENKO [43], la pente serait plus grande dans la zone d'existence de la martensite γ'_1 .

La fig.20 montre que l'influence de la teneur en nickel est non linéaire : le coefficient d'influence diminue lorsque la teneur en nickel augmente.

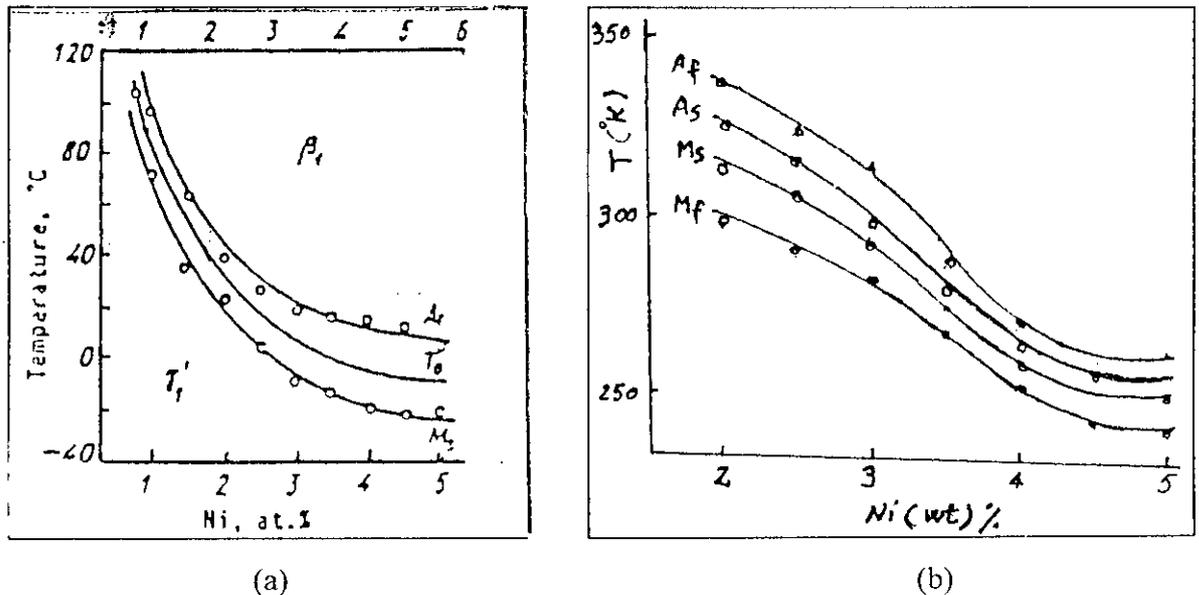


Fig 20: Influence de la teneur en Nickel sur les températures de transformation dans le Cu-Al-Ni.

(a)- Al = 14 % (d'après [43]).

(b)- Al = 13 % (d'après [42]).

1-4-4- Fragilité des alliages AMF à base de Cu-Al-Ni :

Les caractéristiques des alliages AMF à base de Cu-Al-Ni sont peu performantes aussi bien en fatigue purement mécanique, qu'au formage à froid.

HUSAIN [44] a étudié l'influence de la teneur en nickel sur la fragilité des alliages AMF à base de Cu-Al-Ni et définit l'origine de la rupture.

Le comportement fragile d'un matériau peut-être lié à différents phénomènes :

- La précipitation d'une phase fragile au joints de grains.
- Ségrégation d'impuretés à faible solubilité au joint de grain.
- Taille de grain élevée.
- Incompatibilité plastique.
- Décomposition spinodale.
- Anisotropie élastique.

La fig. 21 montre les courbes de l'étude de HUSAIN [44].

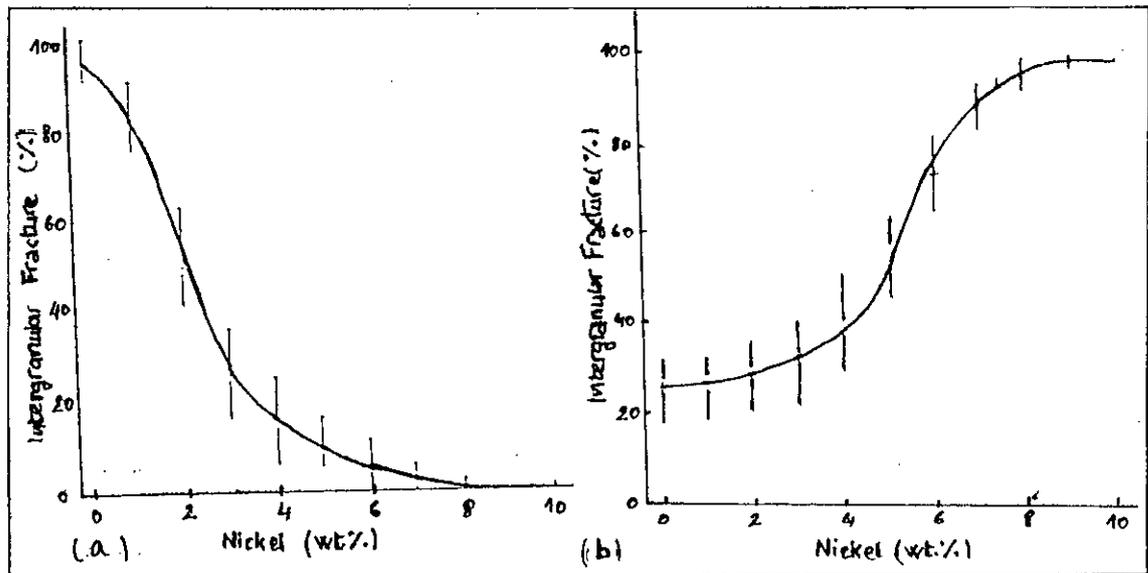


Fig 21 : Influence du nickel sur le comportement de la rupture du Cu -14 % Al - x % Ni. [44]
 (a)- Refroidissement lent dans le four.
 (b)- Trempe à l'eau.

Au sujet de l'anisotropie élastique, MIYASAKI et al [45] établirent une corrélation linéaire entre le comportement fragile et l'anisotropie $A = 13$ pour le Cu-Al-Ni comparé à $A = 2$ pour Ti-Ni.

Leur étude expérimentale est basée sur le comportement mécanique (essai de traction) de bicristaux orientés de manières symétrique ou aléatoire.

Deux types de déformation interviennent dans le cas du Cu-14,6 % Al-4 % Ni :

- La déformation élastique de l'austénite.
- La déformation de transformation.

II- ELABORATION DES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME :

1- Techniques d'élaboration des alliages AMF :

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

- Par la technique de frittage des poudres;
- Par la technique de l'hyperrefroidissement;
- Par la technique d'élaboration par fusion classique.

Les caractéristiques générales de ces techniques sont décrites ci-dessous:

1-1- Technique d'élaboration par frittage des poudres:

Le principe de cette technique est simple en pratique. En fait, il suffit de mélanger la poudre des métaux de base, compacter le produit, puis le porter à haute température (inférieure à la température du liquidus du métal de base). Par contre, les mécanismes physiques mis en jeu lors de l'opération de frittage influent directement sur l'état final du produit fritté; ces mécanismes sont très complexes:

- Edification des ponts de raccordement entre les particules de poudre,
- Diffusion à l'état solide ou en présence d'une phase liquide,
- Migration de la porosité....etc.

La particularité du frittage est qu'il est possible d'obtenir suite à l'élaboration un produit de composition identique à celle introduite avant élaboration.

1-2- Technique d'élaboration par hyperrefroidissement:

L'élaboration par hyperrefroidissement consiste à verser le métal liquide sur un substrat solide en rotation refroidie par de l'eau, et tournant à une vitesse V . Le produit obtenu est un ruban de faible épaisseur. L'avantage de cette méthode est l'obtention dès le stade d'élaboration de produit mis en forme ayant donc pour conséquence un gain en temps et en énergie. S'agissant des inconvénients présentés par cette méthode, citons à titre d'exemple, l'obtention de ruban d'épaisseur non uniforme, structure cristallographique désordonnée.

1-3- Technique d'élaboration par fusion:

Le principe de l'élaboration par fusion est de fusionner des solides contenus dans un creuset au sein de four. Cette méthode présente l'avantage d'une mise en oeuvre facile, d'élaboration de grosse quantitéetc. Quant aux inconvénients notons, la difficulté de contrôler les compositions obtenues, une taille des grains importante....etc.

2- Elaboration par fusion:

Le procédé de fusion est une étape importante dans l'élaboration d'un alliage à mémoire de forme, vu 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 de la composition, de la mise en température ou de la durée de fusion...etc.

Dans la présente étude, nous avons élaboré différentes nuances d'alliages à base de cuivre, de type: Cu-Al-Ni, en utilisant deux fours d'élaboration, le premier étant un four à induction, le second un four à moufle.

2-1- Matériaux utilisés:

Les éléments de base utilisés pour l'élaboration de nos alliages, à savoir le cuivre et l'aluminium sont de pureté industrielle.

- Cuivre de forme cylindrique, de diamètre 8mm ,
- Aluminium de forme cylindrique, de diamètre 3mm ,
- Nickel sous forme de petite bille, la pureté de cet élément est de 99,97%.mass .

Avant utilisation, les éléments d'alliages subissent au préalable un décapage en utilisant les réactifs suivant:

- Pour le cuivre: une solution d'acide nitrique; $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
- Pour l'aluminium: une solution de soude; $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$.
- Nickel, ne nécessite pas un décapage.

2-2- Elaboration au four à induction:

Le four à induction utilisé est du type IS01 (de marque LEYBOLD). Ce four, de moyenne fréquence, est destiné à des travaux de fusion et de coulée sous vide ou sous atmosphère protectrice (voire fig.22).

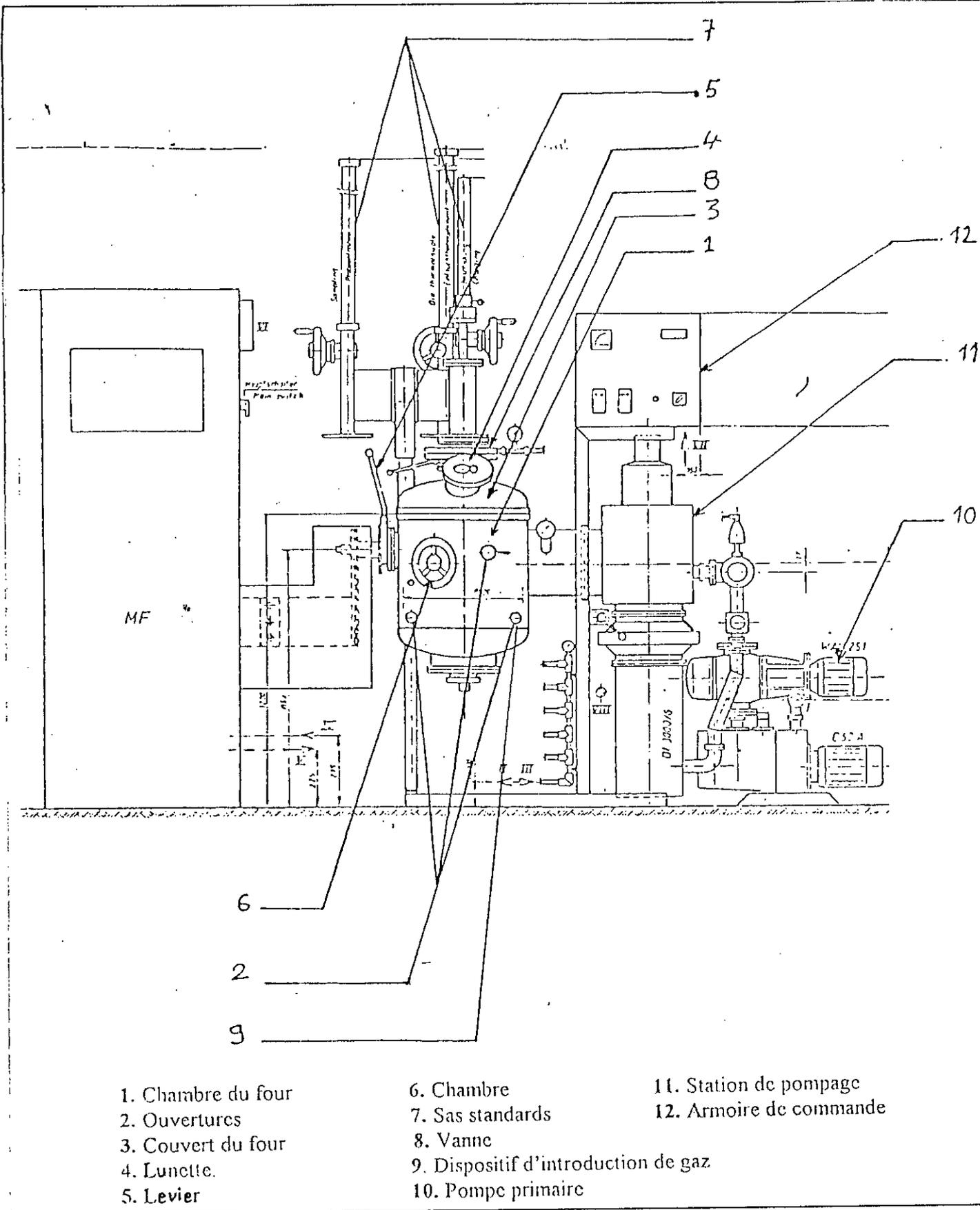


Fig 22: Four à induction.

2-2-1- le four de fusion par induction:

Le principe du chauffage par induction est un mode où l'énergie électrique est transmise à la matière à chauffer par l'intermédiaire d'un champ magnétique variable. Ce dernier est obtenu en faisant passer dans un solénoïde un courant alternatif de fréquence convenable pouvant être comprise entre quelques dizaines et 10^6 HZ.

Une charge conductrice soumise à l'action d'un tel champ d'induction variable, est le siège de courants induits (courants de FOUCAULT) qui peuvent être très intenses et qui provoquent son échauffement par effet joule. Le chauffage par induction étant très rapide, la durée de séjour de la charge s'en trouve diminuée.

L'installation du four à induction est du type ouvert, montée sur un châssis en profilé d'acier soudé. Cette installation comprend des pompes primaire et secondaire pilotées à partir d'une armoire de commande se trouvant à proximité immédiate de l'enceinte du four. Toutes les composantes électriques nécessaires au fonctionnement et au contrôle de l'installation, ainsi que les interrupteurs pour les pompes à vide, les alimentations en courant et les indicateurs sont incorporés à cette armoire de commande.

L'enceinte du four, verticale, a un diamètre intérieur de 400 mm et une hauteur de 400 mm. Elle est en acier inoxydable amagnétique à double paroi, pour le refroidissement à l'eau. Le couvercle est équipé d'un système d'ouverture/fermeture pneumatique, il pivote latéralement lorsqu'il est ouvert afin de rendre l'intérieur facilement accessible. Le couvercle de l'enceinte est équipé d'une vitre de regard qui permet d'observer l'intérieur. L'enceinte du four comporte également un inducteur (voir fig.23) refroidi à l'eau, est relié dans l'enceinte à une gaine électrique coaxiale orientable; celle-ci sert également à l'adduction de l'eau de refroidissement. L'inducteur est un tube de cuivre tréfilé est revêtu d'une couche protectrice. L'échange des inducteurs est facile et rapide. A l'intérieur de ce dernier est disposé un 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 l'inducteur et le creuset une couche de mica permettant de remplir le vide (inducteur/ creuset) par une poudre de ciment réfractaire dont à la partie supérieure (creuset/inducteur) une petite quantité de poudre mélangée à un liant assurera le soutien de la colonne interne.

Dans la base de l'enceinte du four est disposé un porte moule, sur lequel nous disposons notre moule de manière adéquate de façon à ce que le métal liquide tombe bien dans le moule, notons également qu'un levier permet de faire basculer l'ensemble (inducteur/creuset) lors de la coulée. Le four est également équipé d'un sas standard permettant d'introduire des éléments d'addition dans le bain en fusion; cependant nous n'avons pas pu l'utiliser du fait qu'il soit conçu pour les creusets ayant une capacité de 1 kg, de même pour le thermocouple conçu également pour mesurer les températures des bains, des creusets de capacité de 1 kg.

Les caractéristiques techniques de ce four sont:

- Tension de raccordement : 3 x 380 v, 50 Hz.
- Puissance absorbée : 8 KVA.
- Consommation en eau de refroidissement: environ 30 l/mn.
- Température maximale de travail: 2000 °C.

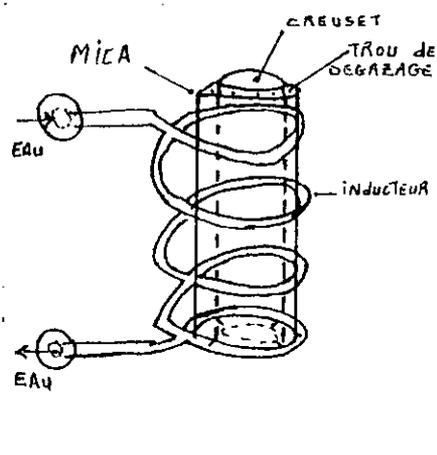


Fig 23: Ensemble inducteur/creuset.

2-2-2- Conduite d'un cycle d'élaboration:

L'étape la plus importante qui précède chaque fusion et qui pour laquelle nous accordons beaucoup de rigueur est la pesée des éléments d'alliages. A cet effet, nous avons utilisé une balance électronique permettant une précision de 10^{-3} mg.

Le cycle d'élaboration suivi est le suivant :

- Découpage des éléments d'alliage,
- Décapage de ces éléments,
- Pesée des éléments d'alliage,
- Enfournement des éléments dans le creuset,
- Réalisation du vide primaire,
- Introduction du gaz d'argon,
- Fusion rapide de l'alliage,
- Maintien de 15mn afin d'assurer un bon brassage,
- Coulée dans un moule en graphite, de forme cylindrique donnant des lingots de 100mm de longueur et de 12mm de diamètre,
- Démoulage de l'alliage élaboré.

2-2-3- Précautions particulières pour la fusion:

L'élaboration proprement dite n'a pas été simple d'un point de vue réalisation. En effet, plusieurs facteurs intervenaient pour l'obtention d'un produit final désiré, les problèmes rencontrés ont été divers:

- La difficulté de disposer correctement les éléments d'alliages dans le creuset. Le nickel se trouve sous forme de bille et 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. Pour ce qui est de l'aluminium, il est disposé au centre du creuset entouré ainsi par le cuivre et ayant pour base le nickel.
- Nous avons également constaté une perte en cuivre de l'ordre de 1,5% mass environ durant nos élaborations. Cette perte est due à une diffusion de manière considérable de cet élément à l'intérieur du creuset. En effet, une pellicule rougeâtre de 4 mm d'épaisseur a été observée sur toute la surface interne du creuset. Par conséquent, la précaution à prendre pour palier à ce problème serait de saturer le creuset en cet élément par une fusion du cuivre seul dans le creuset vierge d'élaboration.

- La difficulté de faire fusionner le cuivre et le nickel en premier, pour enfin introduire l'aluminium en dernier (rappelons que les charges élaborées sont de 150 g maximum), ceci par souci de limiter les pertes au feu de cet élément évaluées à 3%.mass environ. En effet, étant donné la température de fusion de cet élément relativement basse (660 °C), par rapport à celle du cuivre et du nickel qui sont respectivement de l'ordre de 1083 °C et de 1455 °C, une partie des atomes d'aluminium passe à l'état gazeux et s'échappe du bain en fusion. Notons par ailleurs, que la température de fusion de l'alliage est d'environ 1150 °C donc une température de 1250 °C serait l'idéal pour assurer une bonne coulabilité de l'alliage.

L'idée d'enfermer l'aluminium dans du cuivre ayant une forme interne creuse, n'a pas été envisageable vu que le mode de chauffage par induction n'autorise la fusion que de produits ayant une forme massive (afin qu'il y est concentration des courants de FOUCAULT).

Pour ce qui est du nickel, nous n'avons pas constaté de perte considérable vu que la valeur introduite était pratiquement celle retrouvée, par conséquent nous ne portons aucun ajustement sur cet élément lors de nos pesées.

La coulée du métal liquide a été réalisée dans deux sortes de moules:

- Un moule en acier inoxydable,
- Un moule en graphite.

L'expérience montre que l'utilisation d'un moule en acier inoxydable peut entraîner une adhérence avec le métal liquide. Il est alors nécessaire d'enduire la surface interne à l'aide d'un vernis séparateur (vernis à base d'arginate et polyvinyle, utilisé dans notre cas). Par contre, l'utilisation d'un moule en graphite ne nécessite aucune précaution particulière lors du démoulage du lingot.

2-3- Elaboration au four à moufle:

Le four à moufle est de marque CONTROLAB, utilisant un mode de chauffage par résistore en graphite permettant une montée en température rapide. Ce four est destiné à des travaux de fusion ou de traitement thermique à des températures maximales n'excédant pas 1500 °C.

Pour ce mode d'élaboration, notons que nous n'avons porté de correction que sur l'aluminium d'une valeur évaluée à 0,4%.mass. A la surface du bain en fusion apparaît une couche de scorie en raison du mode d'élaboration qui se déroule sous atmosphère oxydante.

Le cycle d'élaboration suivi pour ce mode est le suivant:

- Découpage des éléments d'alliage,
- Décapage de ces éléments,
- Pesée des éléments d'alliage,
- Mise en température du four à 1250°C,
- Enfournement du cuivre et du nickel à cette température durant 15 mn,
- Défournement du creuset,
- Introduction rapide de l'aluminium dans le bain en fusion,
- Réenfournement rapide du creuset,
- Maintien de 10 mn supplémentaire à 1250°C,
- Défournement et coulée rapide de l'alliage liquide dans un moule à fond plat et allongé.

2-3-1- Précautions pour la fusion au four à moufle:

La première précaution à prendre dans ce genre d'élaboration serait de protéger le bain en fusion par de la cryolithe, afin de prévenir une oxydation superficielle. La seconde précaution pour limiter les pertes au feu de l'aluminium serait de disposer de cuivre creux afin de pouvoir enfermer l'aluminium à l'intérieur. Cela aura l'aspect d'un ensemble de petits paquets qui seront introduits dans le bain liquide « cuivre-nickel ».

3- Analyses chimiques:

3-1- Méthodes utilisées:

Deux méthodes d'analyse chimique ont été testées pour la détermination de la teneur en éléments d'alliage. La première étant la spectrométrie de fluorescence X, la seconde la torche à plasma.

3-1-1- Spectrométrie de fluorescence X:

Appareil, de marque PHILIPS, de type X unique II, donnant la composition chimique d'échantillons prélevés sur chaque coulée.

La préparation des échantillons est simple, vu qu'elle ne demande qu'un polissage grossier.

Cette technique est basée sur la mesure de la longueur d'onde et de l'intensité des raies du spectre d'émission secondaire des éléments chimiques contenus dans un échantillon excité par un faisceau primaire intense de rayon x polychromatiques.

Cette méthode permet l'analyse quantitative et qualitative des éléments présents dans un échantillon, elle fournit des spectres, $I = f(\lambda)$ particulièrement simples, basés sur la loi fondamentale de BRAGG :

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

avec:

- n : ordre de réflexion .
- λ : longueur d'onde (Å°).
- d_{hkl} : distance inter-reticulaire (Å°).
- θ : angle de BRAGG..

Un faisceau de rayons X primaires irradie l'échantillon à analyser, ce dernier émet des rayons X secondaires de fluorescence, dont les longueurs d'ondes sont caractéristiques des éléments constituant l'échantillon.

Ces rayons X secondaires passent à travers un collimateur primaire et arrivent sur un cristal analyseur dont la distance inter-reticulaire « d » vaut 4,371 Å°, les rayons diffractés par le cristal analyseur sont collectés par un détecteur qui fait un angle de 0 à 140°.

connaissant les longueurs d'ondes caractéristiques des différents éléments présents, on peut alors déterminer la nature de ces éléments à partir des positions angulaires obtenues (conformément à la loi de bragg; chaque position angulaire donne un pic d'intensité).

Le calcul des concentrations des différents éléments se fait moyennant certaines corrections, à partir du spectre ainsi obtenu par intégration des pics d'intensités enregistrés.

Il faut noter par ailleurs, que les cristaux analyseurs disponibles dans l'appareil ne permettent de mesurer qu'à partir de l'élément sodium Na ($Z \geq 11$).

La fig. 24, donne le schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre de fluorescence X.

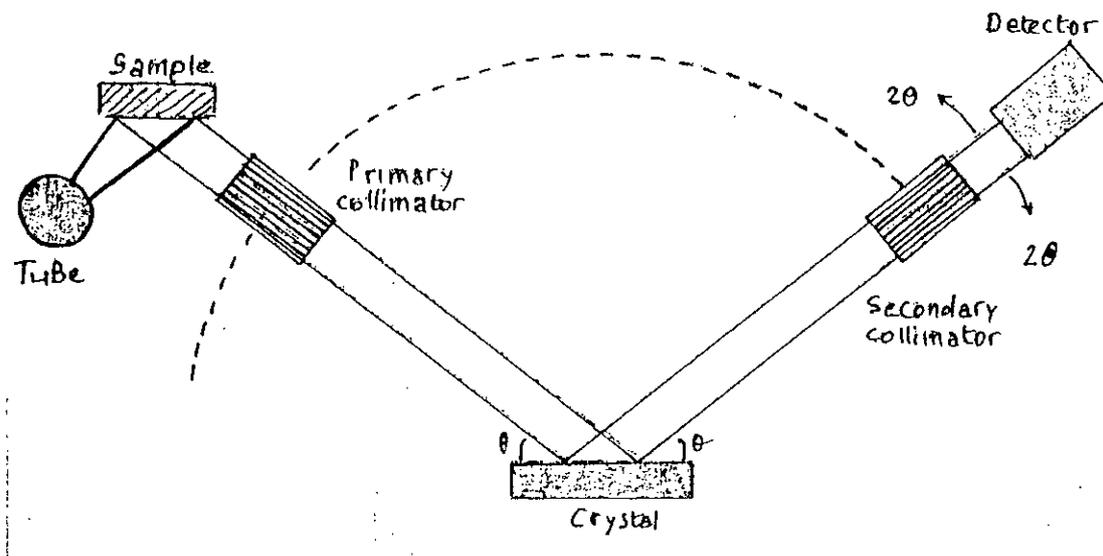


Fig 24 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre de fluorescence X.

3-1-2- La torche à plasma :

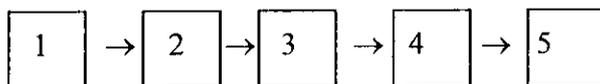
Cette méthode d'analyse constitue un cas particulier des méthodes de spectroscopie d'émission. Elle se distingue par la nature de la source d'excitation utilisée qui est un plasma induit par haute fréquence (5 à 60 MHz) . L'échantillon à analyser est introduit dans celui-ci sous forme d'un aérosol entraîné par un courant d'argon porteur .

Le plasma est un gaz totalement ionisé électriquement neutre mais conducteur de l'électricité.

Avantages de la torche à plasma :

- De nombreux éléments peuvent être dosés.
- Bonne limite de détection.
- Peu d'effets interéléments.

L'ensemble instrumental d'analyse spectrochimique peut être schématisé par la fig.25, où l'on trouve les composants habituels de toute technique de spectroscopie d'émission:



- 1- Plasma.
- 2- système dispersif .
- 3- détecteur : photomultiplicateur.
- 4- dispositif de traitement des signaux.
- 5- dispositif de sortie des résultats: enregistreur.

Fig 25 : Schéma synoptique de spectroscopie d'émission.

-Propriété du Plasma:

C'est une source qui travaille en régime permanent avec un débit constant d'argon plasmagène et un débit constant de l'aérosol pendant la durée de l'analyse d'un échantillon .

-Données analytiques:

Le plasma induit par haute fréquence constitue une source spectroscopique permettant d'excellentes performances analytiques.

-Limites de détection :

Celles-ci sont en général très faibles, de sorte que la plupart des éléments peuvent être dosés jusqu'à de très bonnes teneurs .

-Domaine de concentration:

En général dans un rapport de concentration de 1 à 100, et étant donné la grandeur de ce domaine de concentration, il est possible de doser sur une même solution les éléments à forte et à faible concentration. Toutefois les dosages sont d'autant plus faciles à réaliser et d'autant meilleurs que les solutions sont plus diluées.

3-2- Résultats:**3-2-1- Analyse par spectrométrie de fluorescence X:**

Les résultats obtenus de l'analyse chimique des alliages AMF élaborés, sont relativement moins précis et non reproductibles. En effet, les difficultés de réaliser des mesures précises par cette méthode proviennent probablement des fait suivants:

- Effet de matrice: Si le matériau à analyser comprend des atomes de numéro atomique très différents, l'atome de numéro atomique élevée peut émettre un rayonnement de fluorescence X suffisamment énergétique pour exciter l'atome de numéro atomique plus petit. Ce dernier émet alors un rayonnement dit de fluorescence X secondaire qui s'ajoute au rayonnement de fluorescence X primaire. Cet effet d'absorption partiel des rayonnements émis par les atomes lourds et d'émission supplémentaire de rayonnement par les atomes plus légers, perturbe le spectre d'analyse en modifiant le rapport des intensités relatives. Finalement, le calcul des fractions volumiques des éléments présents dans la matrice se trouve éronné.

- Absence d'échantillon étalon dont la composition doit être proche de celle des échantillons à analyser. En effet, la précision des mesures dépend de l'écart des concentrations respectives dans l'échantillon et dans l'étalon.

3-2-2- Analyse par la torche à plasma:

Les résultats des analyses chimiques par la méthode de la torche à plasma sont nettement plus précis que ceux obtenus par spectrométrie de fluorescence X. D'ailleurs, les résultats obtenus sont confirmés par d'autres observations telles que la métallographie et la diffraction des rayons X.

Le tableau 3 résume l'ensemble des résultats de l'analyse chimique des alliages AMF élaborés par fusion soit dans le four à induction, soit dans le four à moufle.

alliages	teneurs %mass		
	Cu	Al	Ni
AMF1	84,19	9,61	3,83
AMF2	86,32	9,28	3,67
AMF3	85,77	9,83	4,135
AMF4	84,986	10,714	4,22
AMF5	83,55	11,05	4
AMF6	83,614	12,014	4,2
AMF7	83,474	11,726	4
AMF8	84,392	11,208	4,2
AMF9	83,885	11,815	4,19
AMF10	83,146	12,854	3,6
*AMF11	83	12,6	4
*AMF12	83	12,8	4

Tableau 3: Résultats de l'analyse chimique des différents alliages élaborés.

Remarque : (*) Alliage élaboré dans le four à moufle.

4- Comparaison des deux modes d'élaboration:

Les deux modes d'élaboration utilisés, nous ont permis de constater les avantages et les inconvénients du four à induction (mode opérationnel utilisé) et du four à moufle (voire tableau 4).

Modes d'élaboration	Observations	
	Avantages	Inconvénients
Four à induction	-Elaboration rapide. -Atmosphère protectrice. -Bon brassage assuré par les courants de Foucaults. -Aisance lors de la coulée de l'alliageliquide dans le moule.	-Difficulté rencontrée pour les coulées de faible masse lors de l'introduction d'éléments par le sas durant la fusion. -Impossibilité de mesurer la température du bain lors de l'élaboration de faible masse.
Four à moufle	-Possibilité d'introduction d'éléments supplémentaire lors de la fusion. -Mise en oeuvre facile	-Durée d'élaboration importante - Atmosphère non protectrice

Tableau 4 : Tableau donnant les principaux avantages et inconvénients des deux modes d'élaboration utilisés.

III- ETUDE DES EVOLUTIONS STRUCTURALES:

1- Evolution de la structure au cours d'un recuit d'homogénéisation:

Comme il a été mentionné, les éléments de base (cuivre et aluminium) sont de pureté industrielle. De ce fait, il est possible qu'ils contiennent d'autres éléments, soit en solution, soit sous forme d'inclusion.

Les analyses chimiques ont par ailleurs montré que les éléments tel que le fer, le chrome et le silicium sont présents.

Le recuit d'homogénéisation est généralement pratiqué dans le but de dissoudre les précipités et éventuellement les inclusions solubles.

En effet, la structure hors d'équilibre obtenue au cours de la solidification évolue sensiblement:

- La phase α sursaturée se transforme en phase α d'équilibre.
- La phase martensitique redonne la phase mère β à 900°C.

On peut noter également que les précipités se trouvant au sein de la phase α évoluent peut. Par contre, les précipités voisin de la phase β peuvent soit se dissoudre, soit évoluer, en composition chimique en fonction de la durée de maintien.

Ainsi, les inclusions présentes dans les éléments de base (cuivre et aluminium) se retrouvent dans le produit de la fusion. En effet, l'analyse au microscope électronique à balayage (de marque PHILIPS de type XL30) équipé d'un micro analyseur X à dispersion d'énergie (E.D.A.X) montre que les précipités et inclusions suivants sont présents dans la matrice:

- FeCrSi ; inclusion.
- NiAl ; précipité.
- CrCu ; précipité.

Les résultats suivants découlent des observations et analyses effectuées sur des échantillons de AMF1.

1-1- Structure brut de coulée:

La structure de solidification obtenue montre clairement des dendrites enchevêtrées caractéristiques d'un refroidissement relativement rapide.

La phase claire (voire micrographie.1.(A)) correspond effectivement à la phase α sursaturée et ayant subit partiellement une transformation massive (au voisinage des dendrites déchiquetées).

Piégé entre les dendrites, nous observons une autre phase (B) qui aurait subi une transformation martensitique.



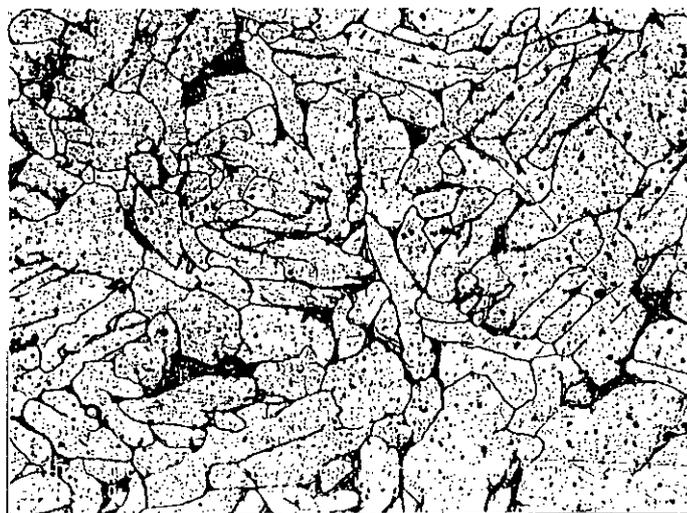
x 380

Micrographie 1: Structure de brut de coulée, AMF1.

1-2- Structure après 20 minutes de recuit:

Après, un recuit de 20 mn à 900°C; température correspondant au domaine biphasé ($\alpha + \beta$), la structure obtenue (voire micrographie.2) montre clairement les évolutions suivantes:

- La disparition complète de la structure dendritique.
- La phase α prend une forme cellulaire allongée, héritant de la dendrite initiale.
- La phase β redonne une partie de phase eutectoïde en proportion volumique relativement faible.
- Les précipités formés lors du refroidissement, en l'occurrence la phase NiAl, apparaissent préférentiellement aux joints des grains.



x380

Micrographie 2 :Structure de refroidissement lent, obtenue après un maintien de 20mn à 900°C.

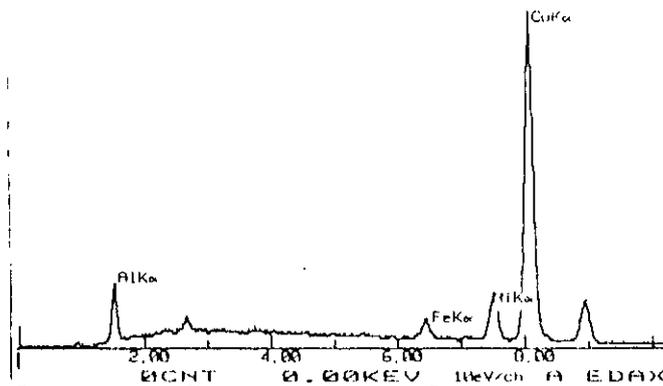
La microanalyse spectrométrique des précipités observés après refroidissement lent, montre effectivement que les précipités mentionnés persistent (voire tableau 5 et fig.26 (a), (b) et (c)).

Elements %.at	Phases analysées					
	phase α	phase α	au voisinage du précipité NiAl	au voisinage du précipité NiAl	au voisinage du précipité CrCu	au voisinage de l'inclusion mixte FeCrSi
Cu	85,75	86,04	69,14	73,39	66,79	34,07
Al	9,44	9,78	13,31	15,60	5,76	7,47
Ni	3,32	3,03	8,73	8,41	2,32	4,80
Fe	1,50	1,15	4,43	2,24	3,01	22,80
Cr	3,63	0,36	16,63	26,59
Si	0,77	5,50	4,27

Tableau 5: Résultats obtenus par microanalyse spectrométrique (E.D.A.X) des phases présentes après un recuit de 20 mn à 900°C.

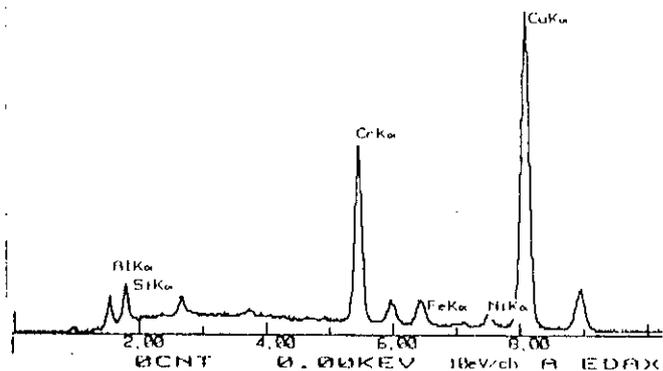
Remarque: les chiffres ne correspondent pas à la composition réelle du précipité car la sonde de mesure déborde sur une partie de la matrice qui est essentiellement cuivreuse.

05-JUN-96 10:10:53 EDAX READY
 RATE- 20CPS TIME- 6.91SEC
 FS- 4832CNT PRST-1000LSEC
 A -R20D



(a)

05-JUN-96 10:08:25 EDAX READY
 RATE- 1CPS TIME- 88LSEC
 FS- 6013CNT PRST-1000LSEC
 A -R20E



(b)

05-JUN-96 10:06:05 EDAX READY
 RATE- 0CPS TIME- 101LSEC
 FS- 630BCNT PRST-1000LSEC
 A -R20C

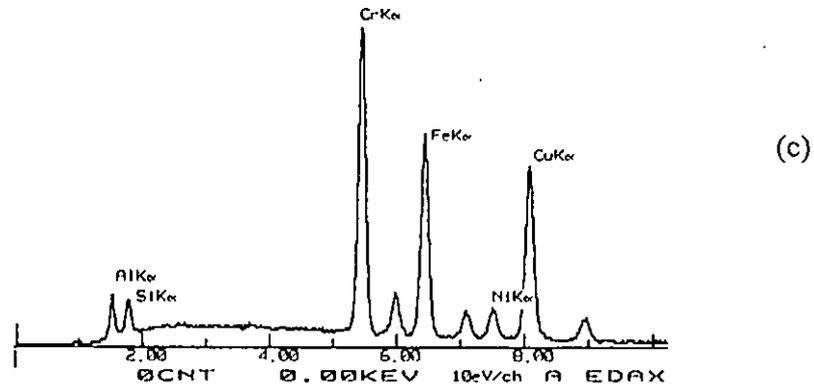


Fig 26 : Spectres E.D.A.X (recuit de 20 mn à 900°C)

(a) -précipité NiAl

(b)-précipité CrCu

(c)- Inclusion mixte FeCrSi

1-3- Structure après 2 heures de recuit:

Nous constatons qu'il y'a une évolution progressive de la forme cellulaire de la phase α . En effet, la forme allongée observée après 20 mn de maintien est relativement atténuée; cependant, nous notons qu'il n'y a pas une évolution sensible de la taille des grains (voire micrographie.3)



x825

Micrographie 3 : Structure de refroidissement lent, obtenue après maintien de 2 heures à 900°C.

La microanalyse spectrométrique, des phases présentes (voire tableau 6), montre que:

- Le précipité CrCu n'a pas été observé.
- La phase NiAl est toujours présente particulièrement aux joints des grains.
- La composition des inclusions mixtes se précise mieux. On constate qu'en réalité, elle contient essentiellement le chrome, le fer et le silicium (FeCrSi).

Elements %.at	Phases analysées		
	phase α	au voisinage du précipité NiAl	au voisinage de l'inclusion mixte FeCrSi
Cu	87,73	76,73	4,96
Al	7,49	12,67	1,02
Ni	3,19	8,49	0,63
Fe	1,59	2,11	42,07
Cr	45,79
Si	5,52

Tableau 6: Résultats obtenus par microanalyse spectrométrique (E.D.A.X) des phases présentes après un recuit de 2 heures à 900°C.

Remarque: les chiffres ne correspondent pas à la composition réelle du précipité car la sonde de mesure déborde sur une partie de la matrice qui est essentiellement cuivreuse.

1-4- Structuré après 6 heures de recuit:

En observant la structure métallographique obtenue après un traitement de 6 heures à 900°C (voire micrographie.4), nous notons les évolutions essentielles suivantes:

- Un net grossissement des grains par rapport à ce qui a été observé après un recuit de 2 heures à 900°C.
- La morphologie de la phase eutectoïde est plus nette montrant des lamelles alternées de phase α et de phase γ_2 dont l'équidistance est plus importante.
- La taille des précipités est légèrement plus importante, particulièrement ceux qui apparaissent au voisinage des joints des grains.
- Les précipités NiAl apparaissent clairement dans les joints des grains, par ailleurs ils épousent parfaitement la forme du joint.



x825

Micrographie 4 : Structure de refroidissement lent (maintien de 6 heures à 900°C).

Les compositions chimiques des phases présentes dans ce cas de traitement sont pratiquement similaires à celles observées après un traitement de 2 heures à 900°C (voire tableau 7 et fig.27).

Elements %.at	Phase analysée			
	phase α	au voisinage du précipité NiAl	au voisinage du précipité NiAl	au voisinage de l'inclusion mixte FeCrSi
Cu	86,76	72,38	72,64	9,91
Al	8,52	14,54	13,97	1,14
Ni	3,19	10,17	10,38	0,85
Fe	1,53	2,91	3,01	39,47
Cr	42,34
Si	6,29

Tableau 7: Résultats obtenus par microanalyse spectrométrique (E.D.A.X) des phases présentes après un recuit de 6 heures à 900°C.

Remarque: les chiffres ne correspondent pas à la composition réelle du précipité car la sonde de mesure déborde sur une partie de la matrice qui est essentiellement cuivreuse.

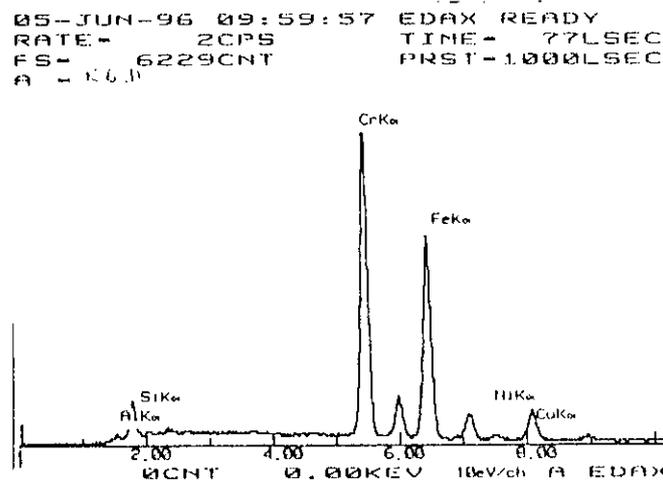
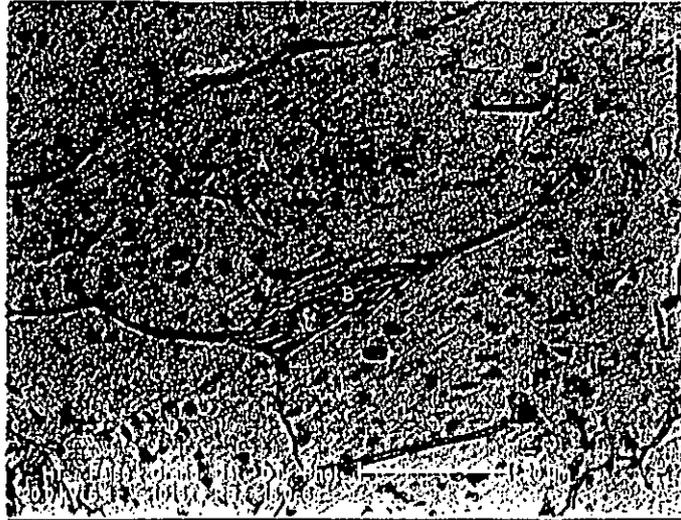


Fig 27 : Spectre E.D.A.X d'un précipité FeCrSi (recuit de 6 heures à 900°C).

1-5- Structure après 8 heures de recuit:

Les seules évolutions observées après un tel traitement sont:

- La taille moyenne des grains n'a pas beaucoup évolué par rapport à celle observée après un traitement de 6 heures à 900°C.
- Les précipités de NiAl observés sur une micrographie au fort grossissement (micrographie.5) apparaissent nettement aux joints des grains.
- Certains joints envahis par la phase NiAl se terminent par un précipité de même type; cependant, sa forme est arrondie.



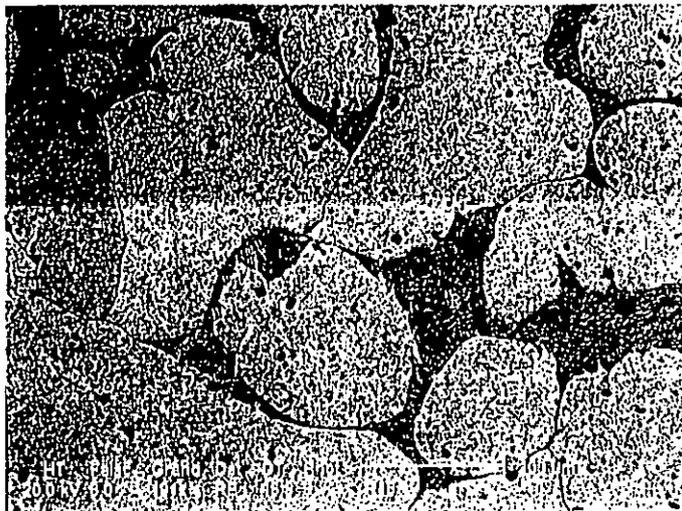
x1000

Micrographie 5 : Structure de refroidissement lent, obtenue après maintien de 8 heures à 900°C.

1-6- Structure après 16 heures de recuit:

La structure obtenue après un traitement de 16 heures à 900°C (voire micrographie.6) montre les évolutions suivantes:

- La forme des grains de phase α tend vers une morphologie cellulaire arrondie.
- La phase eutectoïde, située entre les cellules de phase α , présente des lamelles relativement plus espacées que celles obtenues après un traitement d'une durée inférieure à 16 heures.
- Les précipités NiAl sont essentiellement concentrés aux joints des grains.
- Les autres précipités non dissous de tailles variables sont disséminés au sein même de ces grains.



x190

Micrographie 6 : Structure de refroidissement lent, obtenue après maintien de 16 heures à 900°C.

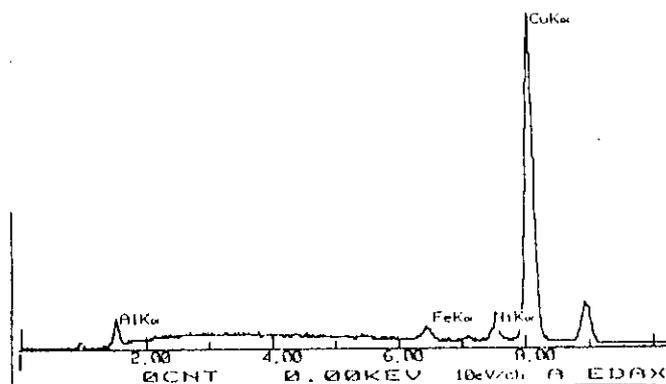
Après un tel traitement, nous constatons que la composition chimique des phases présentes (voire tableau 8 et fig.28 (a), (b) et (c)) ne se modifie presque pas. En effet, on remarque que les inclusions de type FeCrSi restent insolubles même après une durée de traitement relativement longue à 900°C.

Elements %.at	Phases analysées		
	phase α	au voisinage du précipité NiAl	au voisinage de l'inclusion mixte FeCrSi
Cu	86,31	77,15	4,21
Al	8,39	12,34	1,00
Ni	3,53	7,22	0,86
Fe	1,78	2,90	40,06
Cr	0,39	47,56
Si	6,32

Tableau 8: Résultats obtenus par microanalyse spectrométrique (E.D.A.X) des phases présentes après un recuit de 16 heures à 900°C.

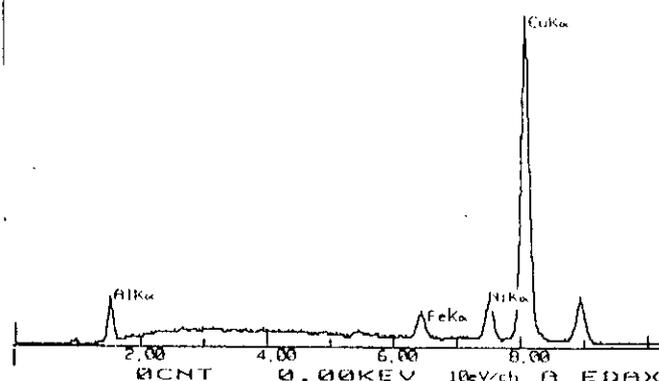
Remarque: les chiffres ne correspondent pas à la composition réelle du précipité car la sonde de mesure déborde sur une partie de la matrice qui est essentiellement cuivreuse.

05-JUN-96 09:54:06 EDAX READY
 RATE- 3CPS TIME- 80LSEC
 FS- 5704CNT PRST-1000LSEC
 A -R16A



(a)

05-JUN-96 09:57:36 EDAX READY
 RATE- 2CPS TIME- 76LSEC
 FS- 4941CNT PRST-1000LSEC
 A -R16B



(b)

05-JUN-96 10:22:16 EDAX READY
 RATE- 194CPS TIME- 71LSEC
 FS- 7061CNT PRST-1000LSEC
 A -R16C

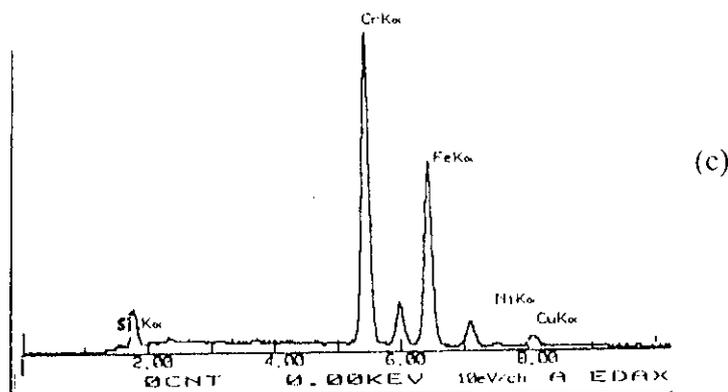


Fig 28: Spectres E.D.A.X (recuit de 16 heures à 900°C)

- (a) -phase α
- (b)-précipité NiAl
- (c)- Inclusion mixte FeCrSi

2- Evolution de la structure en fonction de la composition:

2-1- Domaine de composition des alliages étudiés:

D'après le diagramme d'équilibre pseudo-binaire (voir fig.29), la teneur dans un alliage Cu-Al-Ni susceptible d'entraîner par trempe, la formation d'une martensite thermoélastique se situe dans un domaine assez restreint. En effet le domaine monophasé β à la forme d'un V. Ainsi, un alliage d'une composition donnée (particulièrement la teneur en Al), doit être porté à une température suffisamment élevée pour atteindre le domaine monophasé β .

Dans le cas de notre étude, nous nous sommes limités au domaine des compositions situé à gauche du point eutectoïde (hypoeutectoïde). Notons par ailleurs, que les compositions d'alliages AMF favorisant la formation, au cours d'une trempe, d'une martensite de meilleures propriétés thermoélastiques se situent aux voisinages immédiat de la composition eutectoïde.

La caractérisation structurale de nos alliages s'est déroulée à l'aide d'un microscope métallographique de marque LEITZ, le réactif chimique utilisé pour l'attaque de nos échantillons se composait de 1g de tétrachlorure de fer ($FeCl_3$), 100ml de H_2O et de 20ml d'acide chloridrique (HCl). La durée de l'attaque étant d'environ 35 secondes.

Le deuxième moyen de caractérisation a été un diffractomètre à poudre, de marque PHILIPS utilisant la raie K_α du cuivre.

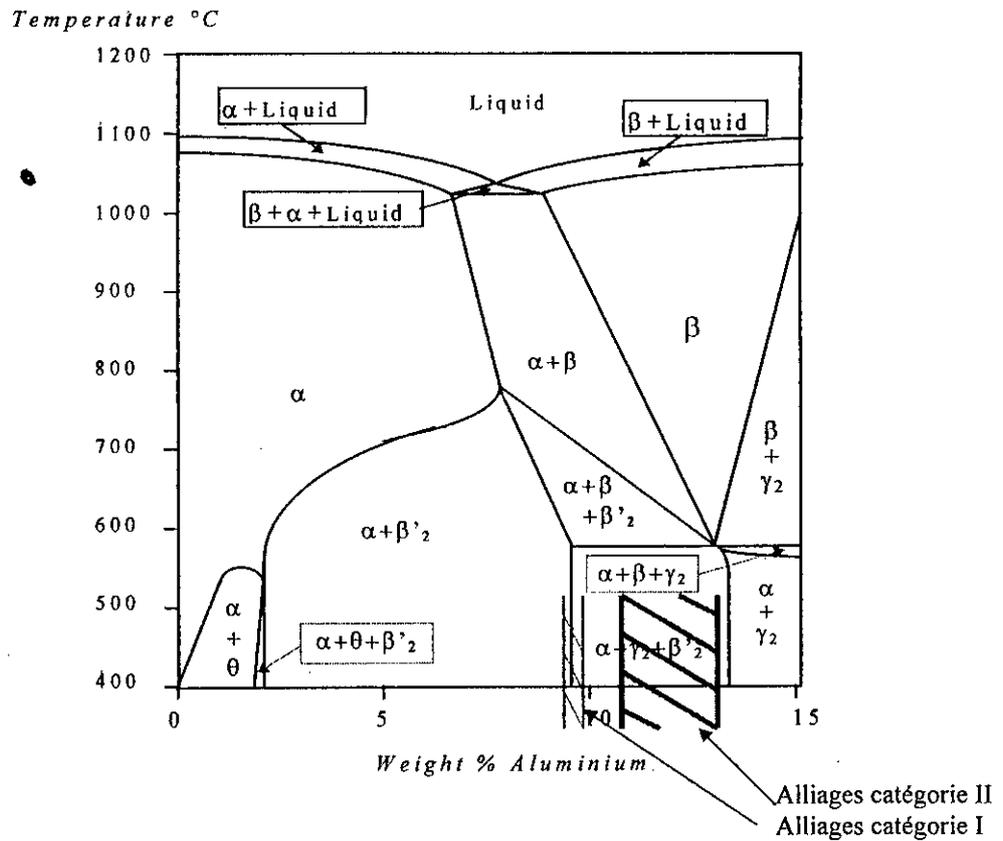


Fig 29: Diagramme pseudo-binaire Cu-Al-3% Ni. [33]

Afin de déterminer l'écart de la composition en aluminium dans les alliages étudiés par rapport à la composition eutectoïde, nous avons utilisé la formule suivante, établie par ALEXANDER .[33]

$$\text{at\% aluminium} = 23,7 + 0,73 (\text{at\% nickel})$$

Les résultats calculés à partir de cette formule sont présentés dans le tableau 9 suivant:

	Alliages	%at.Cu	%at.Al	%at.Ni	point eutectoïde %at.Al	Ecart par rapport au point eutectoïde
CATEGORIE I	AMF1	75,86	20,39	3,73	26,42	6,03
	AMF2	76,97	19,48	3,54	26,28	6,8
	AMF3	75,63	20,41	3,94	26,57	6,16
CATEGORIE II	AMF4	74,1	21,99	3,98	26,6	4,61
	AMF5	73,41	22,88	3,8	26,47	3,59
	AMF6	71,81	24,29	3,9	26,54	2,25
	AMF7	72,32	23,92	3,75	26,43	2,51
	AMF8	73,21	22,89	3,94	26,57	3,68
	AMF9	72,22	23,95	3,9	26,54	2,59
	AMF10	70,9	25,82	3,32	26,12	0,3
	*AMF11	70,93	25,36	3,7	26,4	1,04
	*AMF12	70,65	25,65	3,68	26,38	0,73

Tableau 9: Valeurs des écarts de composition en aluminium dans les alliages étudiés par rapport à la composition eutectoïde théorique établie conformément à la relation d'Alexander. [33]

Remarque : (*) élaboré au four à moufle.

On observant le diagramme de la figure 29, nous pouvons distinguer deux catégories d'alliages:

- Alliages à teneur en aluminium proche de la limite de solubilité (alliages de la catégorie I).
- Alliages à teneur en aluminium loin de la limite de solubilité (alliages de la catégorie II).

2-2- Alliages de la catégorie I :

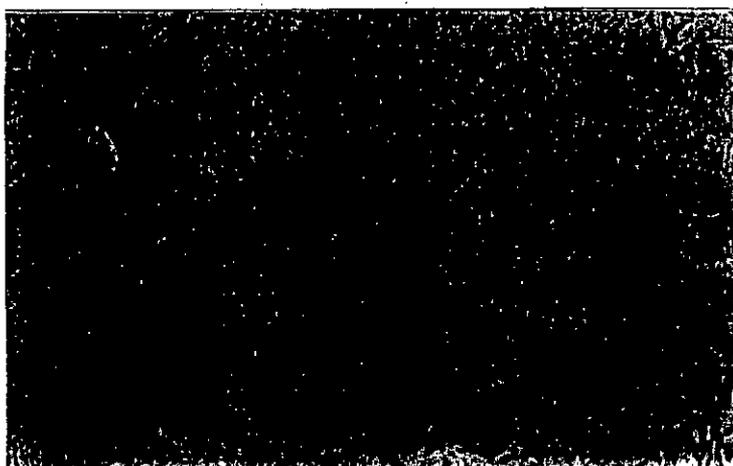
D'après leur composition, cette catégorie d'alliage, porté à haute température, se situe dans le domaine biphasé ($\alpha + \beta$). Par ailleurs, lors d'un refroidissement rapide, cette catégorie d'alliage peut présenter une transformation massive au lieu d'une transformation martensitique.

2-2-1- Structure brut de coulée :

La structure obtenue après coulée, est en majorité de forme dendritique tourmentée (voire micrographie.7 (a), (b) et (c)). nous constatons également l'existence de deux phases distinctes:

- Une phase α sursaturée en aluminium.
- Une phase hors équilibre en proportion volumique plus faible.

Notons par ailleurs, que la morphologie obtenue après solidification dépend des conditions opératoires (température du bain en fusion, vitesse de solidification...).



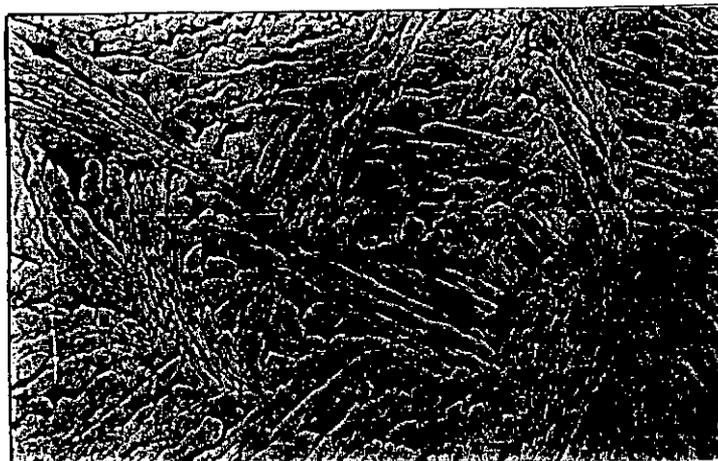
(a)

x 200



(b)

x 200



(c)

x 200

Micrographie 7: Structure brut de coulée des alliages de la catégorie I

(a)- AMF 1.

(b)- AMF 2.

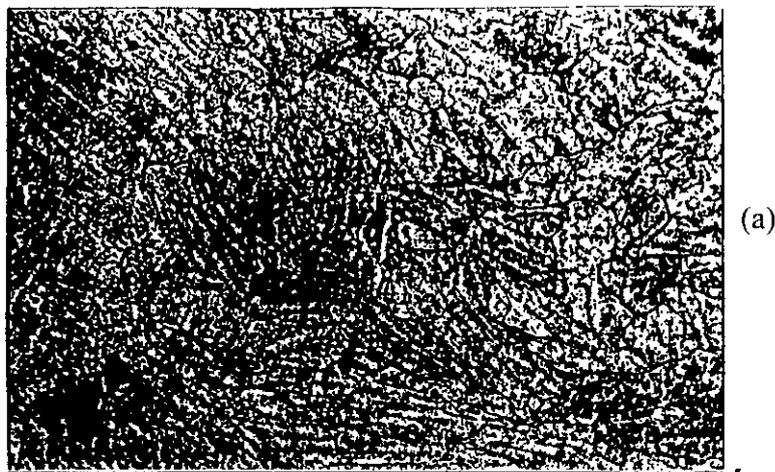
(c)- AMF 3.

2-2-2- Structure de refroidissement lent :

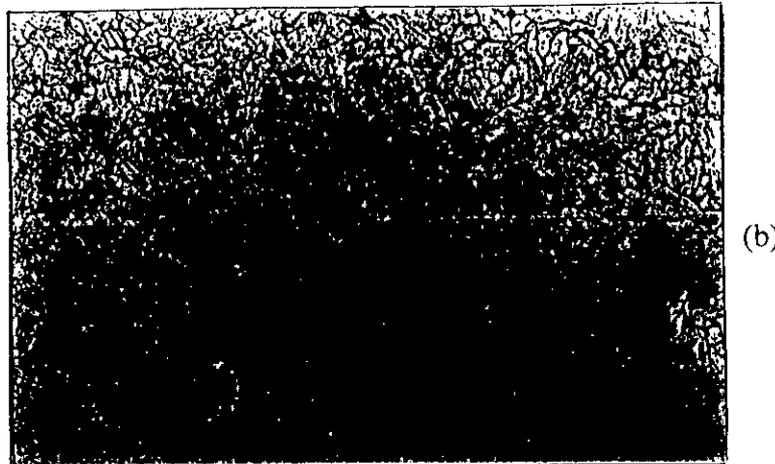
Le traitement thermique appliqué consiste à:

- Un chauffage rapide jusqu'à une température du domaine biphasé ($\alpha + \beta$), soit 900°C,
- Un maintien à cette température pendant une durée de 2 heures,
- Un refroidissement au four coupé.

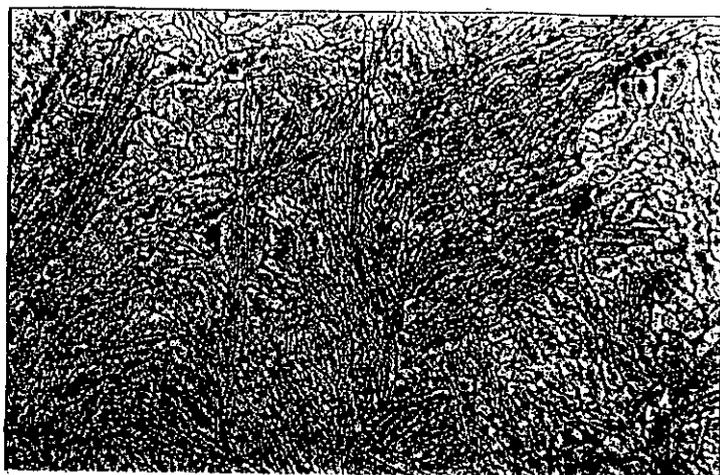
Les structures obtenues après un tel traitement sont présentées dans les micrographies 8 (a), (b) et (c). On constate une nette évolution par rapport à la structure de brut de coulée. En effet, la forme dendritique de la phase α a entièrement disparue à la faveur d'une structure globulaire allongée. La phase eutectoïde, en faible proportion est concentrée dans les joints des grains α , particulièrement les joints triples.



x 200



x 200



(c)

x 100

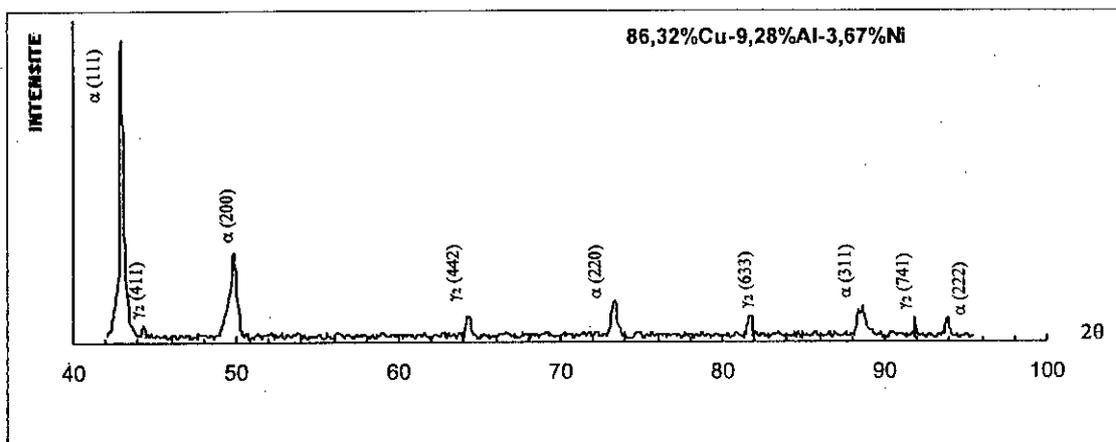
Micrographies 9: Structure de refroidissement lent des alliages de la catégorie I.

(a)- AMF 2.

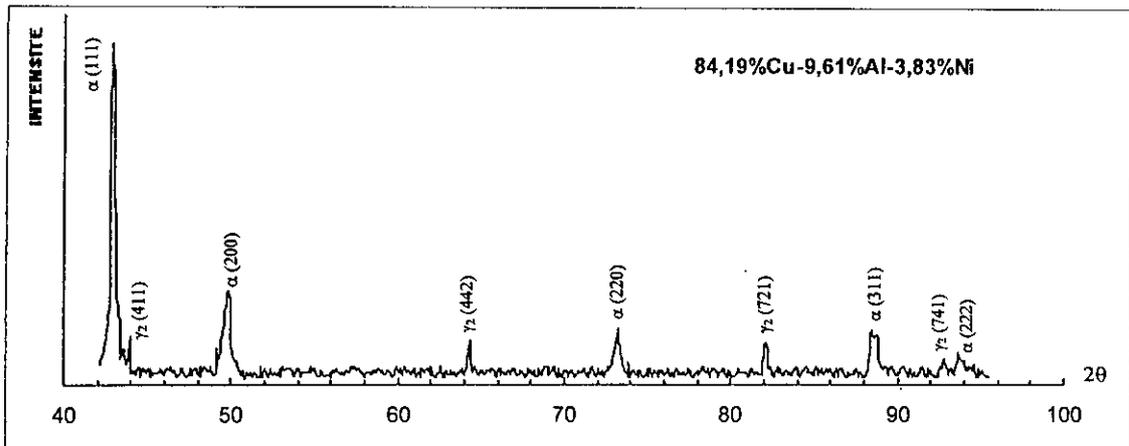
(b)- AMF 1.

(c)- AMF 3.

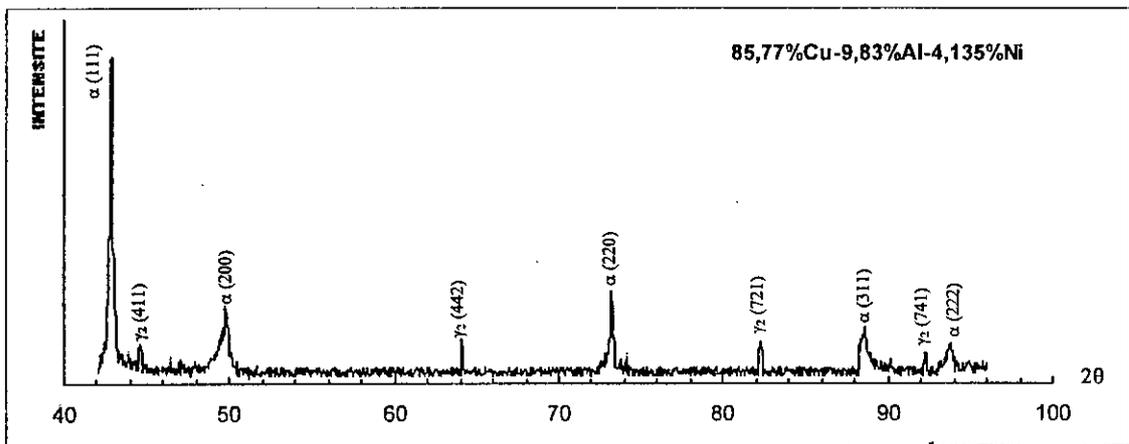
L'analyse diffractométrique montre bien que les alliages de cette catégorie sont essentiellement biphasés. En effet, les diffractogrammes (voire fig.30 (a), (b) et (c)) montrent la présence de la phase α (majoritaire) et de la phase γ_2 (en plus faible proportion). Notons que, la phase γ_2 est présente essentiellement dans le mélange eutectoïde ($\alpha + \gamma_2$).



(a)



(b)



(c)

Fig 30: Diffractogrammes de la structure de refroidissement lent des alliages de catégorie I.

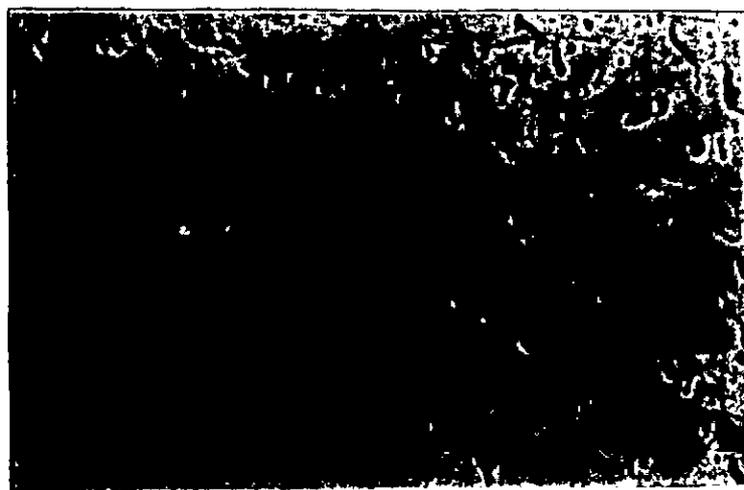
- (a)- AMF 2.
- (b)- AMF 1.
- (c)- AMF 3.

2-2-3- Structure de trempe :

Comme il a été mentionné, à une température de traitement relativement élevée, les alliages considérés sont constitués de deux phases (voire fig.29). Par ailleurs, les proportions respectives des deux phases présentes en l'occurrence la phase α et la phase β varient en fonction de la température de maintien. Etant donné que, la proportion de phase hors d'équilibre obtenue par trempe dépend uniquement de la phase β présente à haute température, il est théoriquement possible d'augmenter la proportion de phase martensitique (phase hors d'équilibre) en appliquant un traitement d'homogénéisation à une température plus élevée.

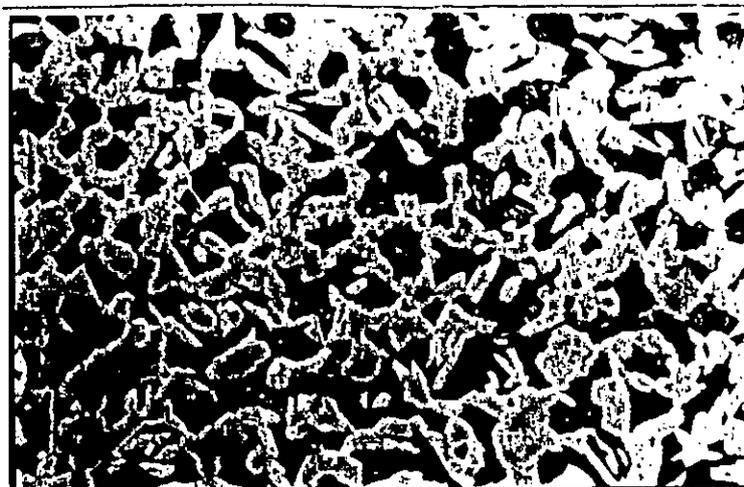
En effet, une température de traitement élevée permet, soit d'augmenter conséquemment la proportion de phase β , soit d'atteindre carrément le domaine monophasé.

À cet effet, des traitements de trempe à l'eau ont été effectués après un maintien de 30 mn à des températures échelonnées entre 900 et 1000°C (voire micrographie.9 (a), (b) et (c) et micrographie.10 (a), (b) et (c)).



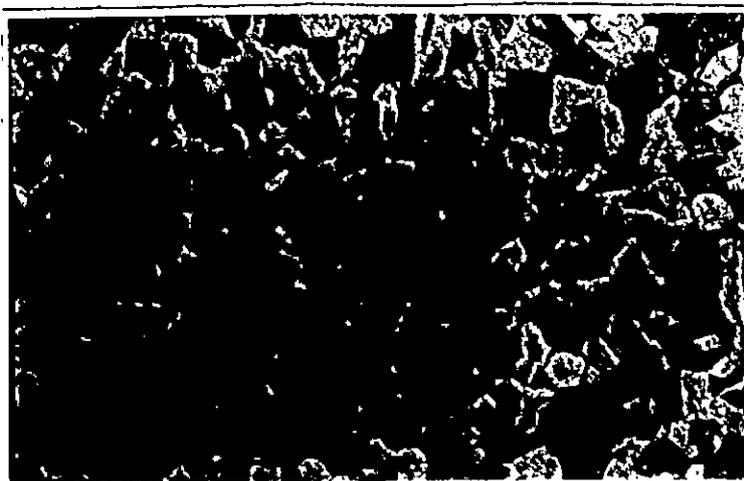
(a)

x 100



(b)

x 200



(c)

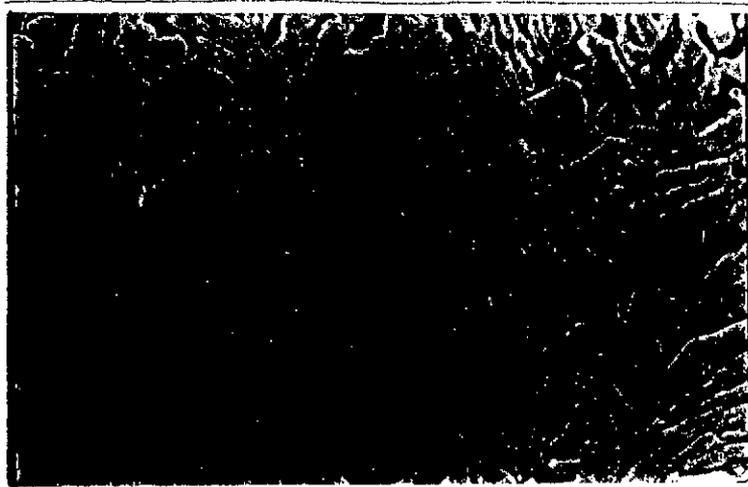
x 200

Micrographie 9: Structures de trempe de AMF1.

(a)- 900 °C.

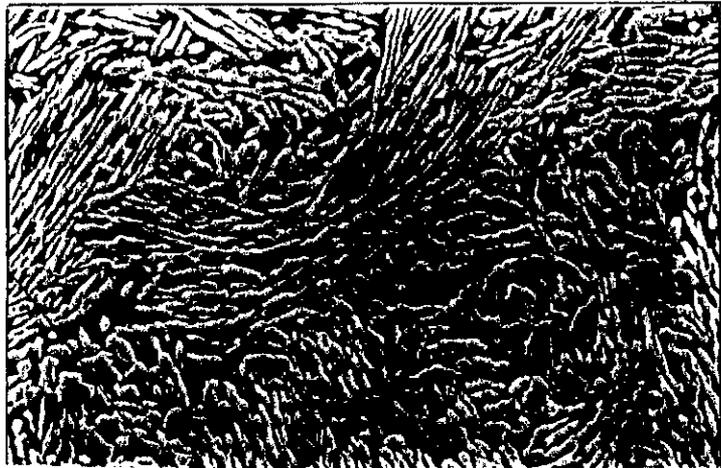
(b)- 950 °C.

(c)- 1000°C



(a)

x 200



(b)

x 100



(c)

x 100

Micrographie 10: Structures de trempe AMF3.

(a)- 900 °C.

(b)- 950 °C.

(c)- 1000°C

Les résultats des mesures de la fraction volumique de martensite (évalués par métallographie quantitative) formée à l'issue de chaque traitement sont résumés dans le tableau 10. Ces mesures sont comparées aux valeurs de la fraction volumique de phase mère β calculées en appliquant la règle des segments inverses.

f fraction volumique Température	AMF1		AMF3	
	calculées	mesurées	calculées	mesurées
900°C	0,4	0,17	0,5	0,24
950°C	0,6	0,4	0,67	0,3
1000°C	0,77	0,52	0,89	0,66

Tableau 10: Tableau comparatif des résultats des fractions volumiques calculées pour la phase mère et des fractions volumiques mesurées pour la phase martensitique.

Les résultats du tableau 10, mis en évidence sur les graphes de la fig.31, montrent que la fraction volumique de martensite formée augmente automatiquement avec l'augmentation de la fraction volumique de la phase mère β . Toutefois, nous constatons qu'il y'a un écart appréciable entre la fraction volumique mesurée de martensite et la fraction volumique calculée de phase β susceptible de se formée à haute température. Cet écart est dû probablement a:

- L'incertitude sur la précision de la température de maintien.
- Le processus de refroidissement.
- Les incertitudes de mesure.

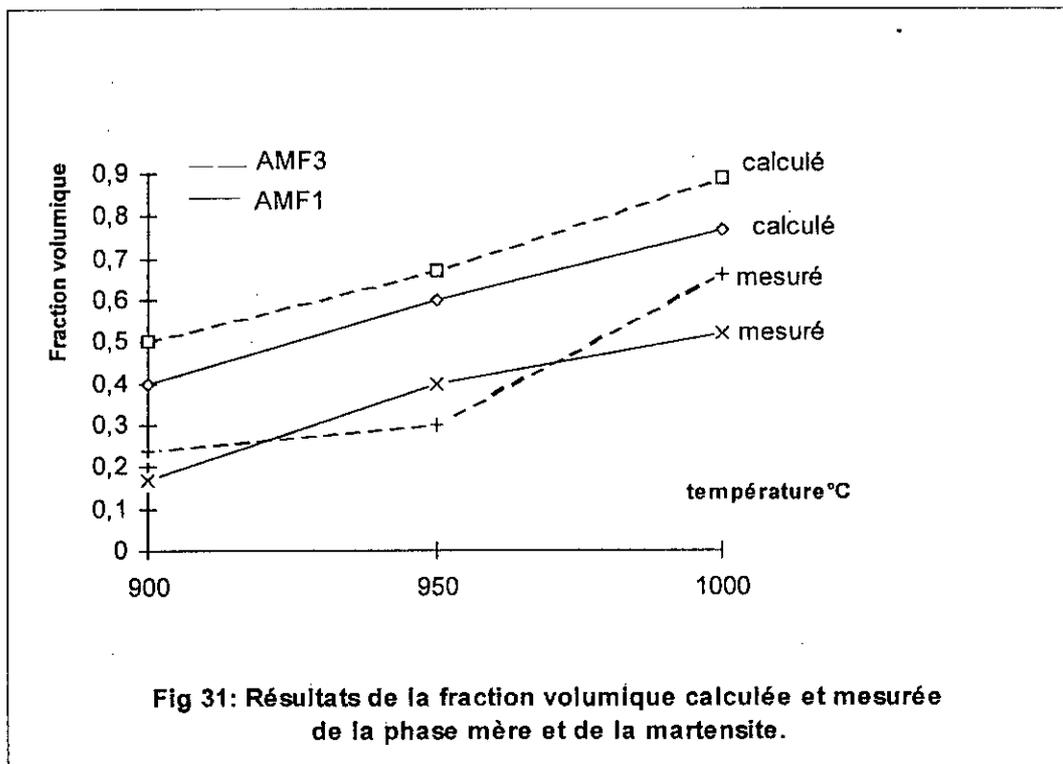


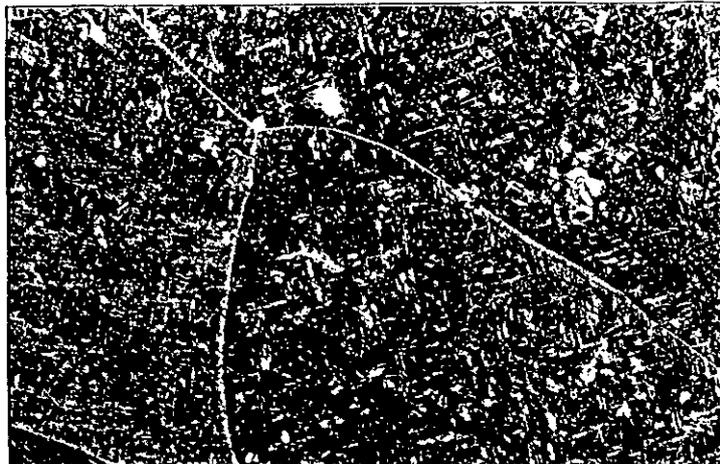
Fig 31: Résultats de la fraction volumique calculée et mesurée de la phase mère et de la martensite.

2-3- Alliages de la catégorie II :

La teneur en aluminium dans cette catégorie d'alliage est supérieure à 10,7% en masse, théoriquement, d'après la figure 29, il est possible de réaliser un traitement d'homogénéisation dans le domaine monophasé β en appliquant une température de traitement relativement basse. Cependant, afin d'éviter le domaine biphasé ($\alpha + \beta$) et le domaine triphasé ($\alpha + \beta + \beta'_2$), nous avons appliqué à tous les alliages de cette catégorie un traitement d'homogénéisation à une température proche de 900°C et pour un temps de maintien de 20 heures.

2-3-1- Structure brut de coulée :

La structure obtenue après coulée est très différente de celle des alliages de la catégorie I. Pourtant, les traitements de coulée sont similaires pour les deux catégories d'alliages. En effet, la structure dendritique est remplacée par de gros grains contenant un mélange apparemment biphasé. nous observons également une ségrégation locale dans les joints des gros grains (voire micrographie.11).



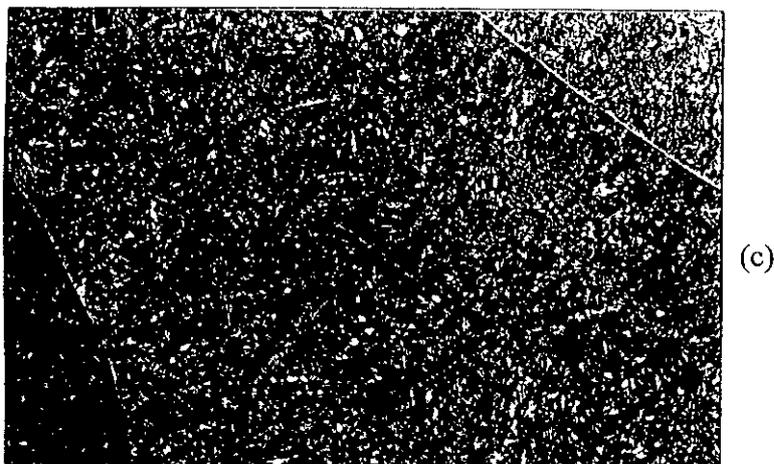
(a)

x 200



(b)

x 200



x 200

Micrographie 11: Structure brut de coulée des alliages de la catégorie II.

(a) - AMF 4.

(b) - AMF 8.

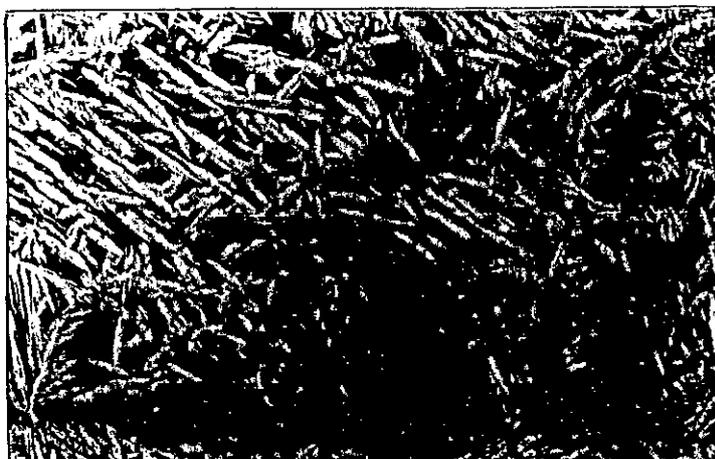
(c) - AMF 6.

2-3-2- Structure de refroidissement lent :

En observant la structure obtenue après un refroidissement lent (four coupé), nous constatons que la phase α prend une forme différente de celle observée dans le cas des alliages de la catégorie I.

En effet, nous distinguons les évolutions suivantes de la phase α (voir micrographie.12).

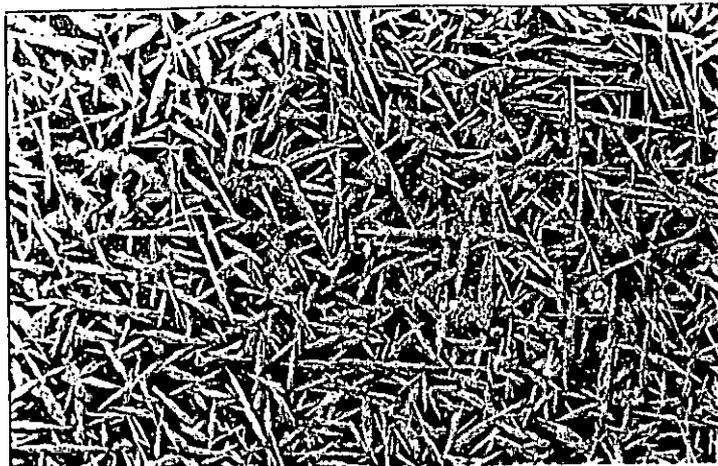
- La phase α prend une structure aiguillée,
- Souvent, elle prend naissance au niveau des ex-joints de grains de phase mère,
- Cette structure en aiguille se transforme graduellement en structure aciculaire allongée et devient de plus en plus fine lorsque la teneur en aluminium augmente,
- En conséquence, la phase eutectoïde ($\alpha + \gamma_2$) augmente sensiblement lorsque la teneur en aluminium augmente.



AMF4

10,71%Al. mass

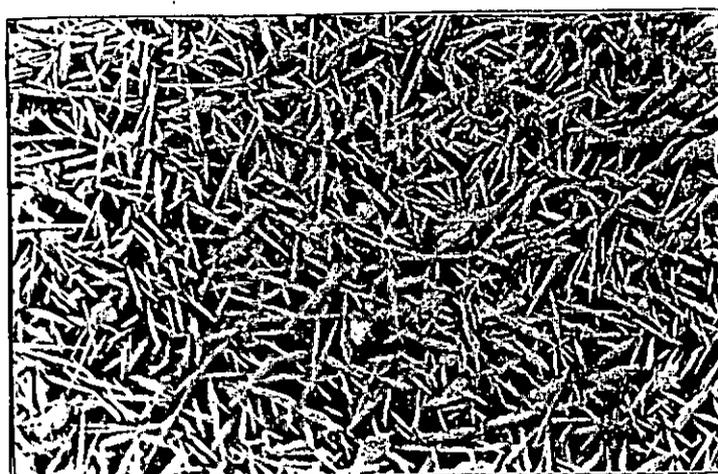
x 50



AMF5

11,05%Al.mass

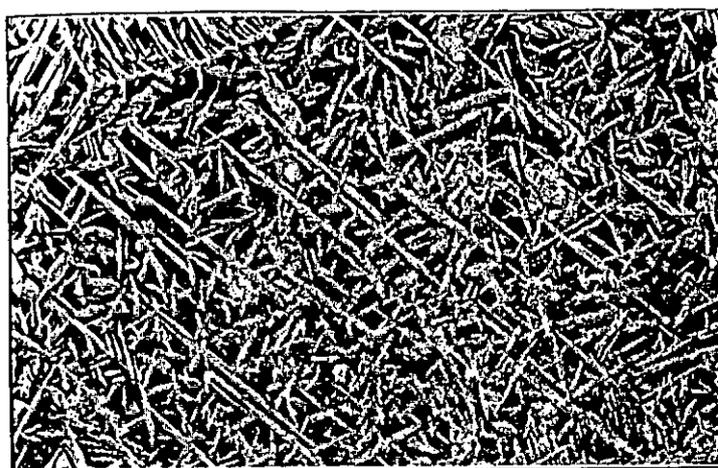
x 50



AMF7

11,72%Al.mass

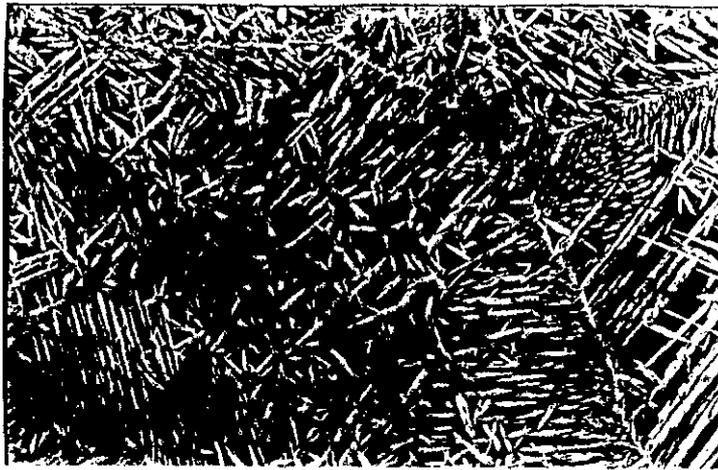
x50



AMF9

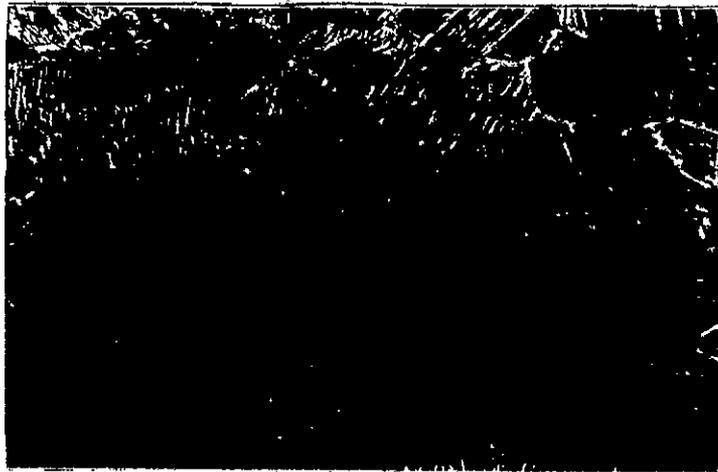
11,81%Al.mass

x 50



AMF6
12,01% Al.mass

x50

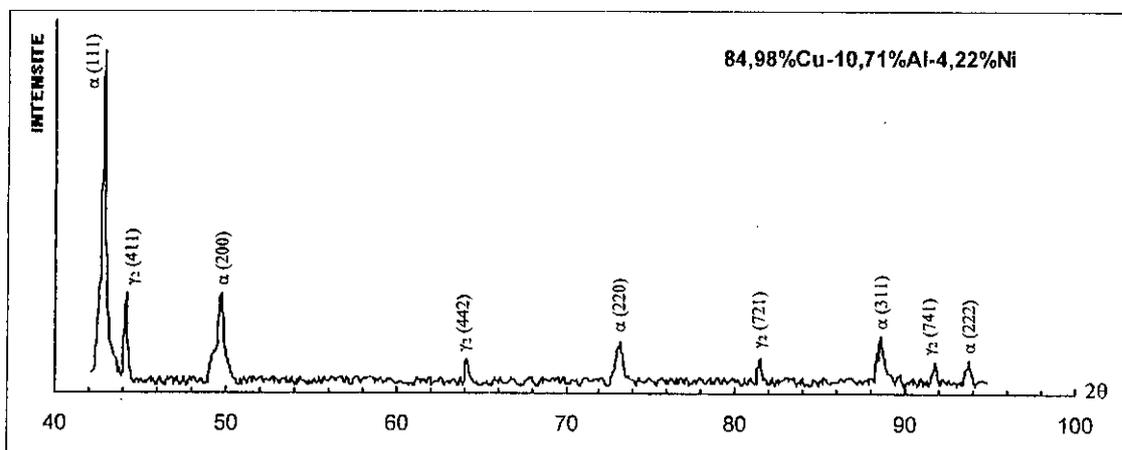


AMF10
12,85%Al.mass

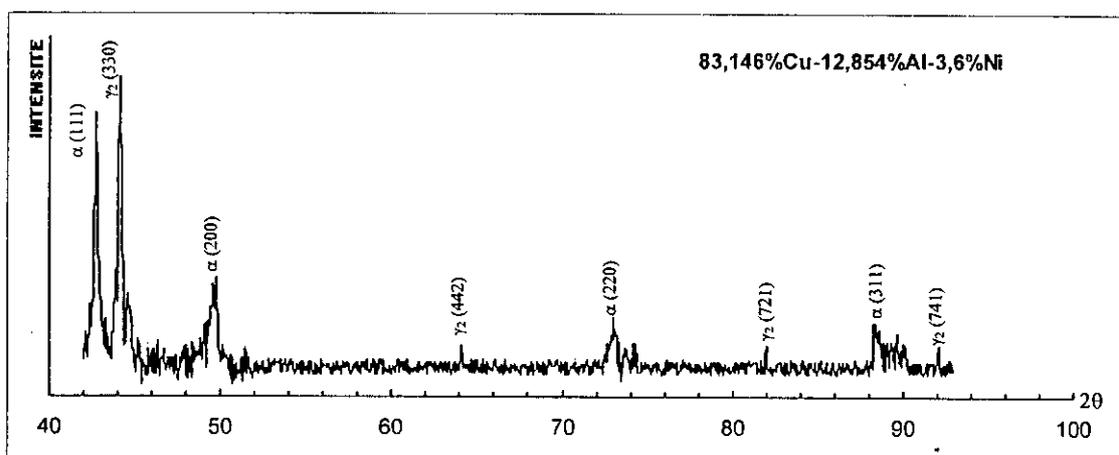
x 100

Micrographies 12 : Structures de refroidissement lent des alliages de la catégorie II.

Par ailleurs, les diffractogrammes, des échantillons ayant subis un tel traitement, montrent clairement que la structure est essentiellement biphasée. On remarque bien que, l'intensité de la raie principale de la phase α diminue, tandis que, la raie principale de la phase γ_2 augmente.



(a)



(b)

Fig 32 : Diffractogrammes de la structure de refroidissement lent des alliages de la catégorie II.

(a)- AMF 4.

(b)- AMF 10.

2-3-3- Structure de trempe :

L'analyse métallographique montre que le traitement d'homogénéisation à 900°C est amplement suffisant pour l'ensemble des alliages de la catégorie II. En effet, la structure obtenue après trempe à l'eau depuis la température de 900°C est entièrement martensitique. Les micrographies 13, 14, 15, 16, 17, 18 et 19 montrent une martensite se présentant sous forme de plaquettes parfois imbriquées. Les plaquettes grossières apparaissent sous forme de gradins correspondants aux différentes variantes de martensite.



x 50

Micrographie 13 : structure de trempe AMF5, trempé à l'eau, à partir de la température de 950°C pour un temps de maintien de 20 min.



x 50

Micrographie 14 : Structure de trempe AMF8, trempé à l'eau, à partir de la température de 950°C pour un temps de maintien de 20min.



x 100

Micrographie 15 : Structure de trempe AMF9, trempé à eau, à partir de la température de 950°C pour un temps de maintien de 15 min.



(a)

x 100



(b)

x50

Micrographies 16 : Structure de trempe AMF6, trempées à l'eau, à partir de 950°C.

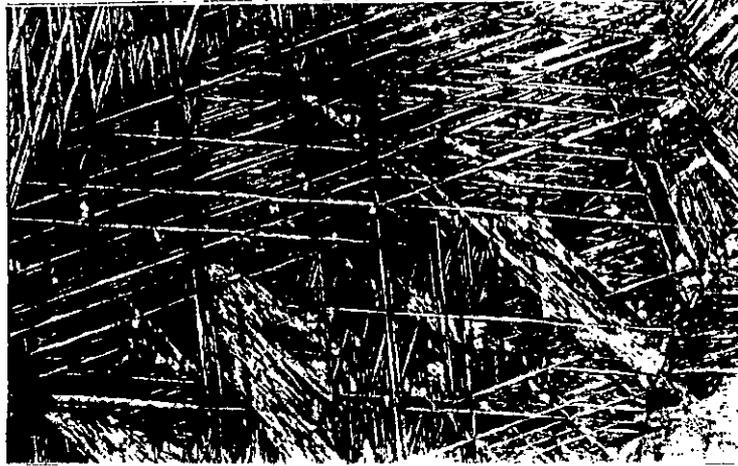
(a)- temps de maintien de 15min.

(b)- temps de maintien de 20 min.



x 50

Micrographie 17 : Structure de trempe AMF10, trempé à l'eau, à partir de 950°C pour un temps de maintien de 15 min. Nous observons différentes variantes de martensite, certaines sont fines et d'autres épaisses.



x 100

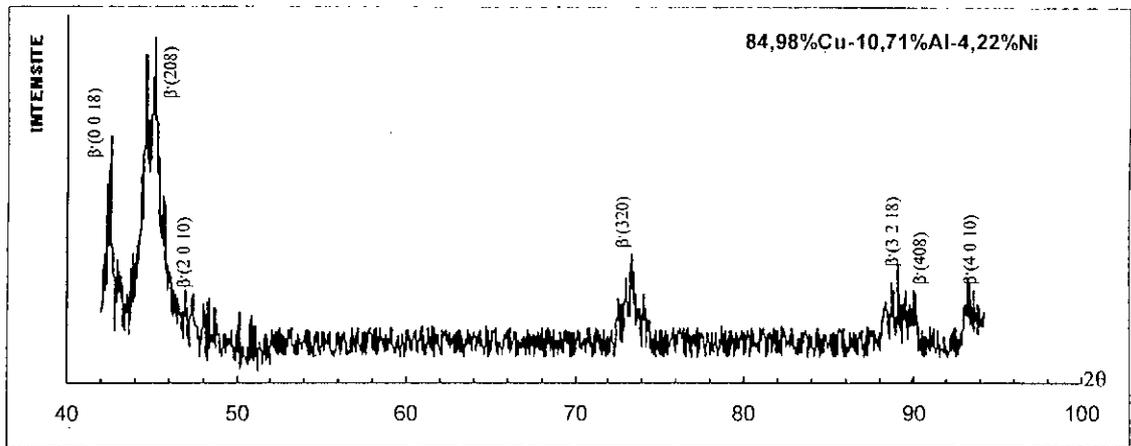
Micrographie 18: Structure de trempe de AMF11, trempé à l'eau, à partir de la température de 850°C pour un temps de maintien de 15 min.



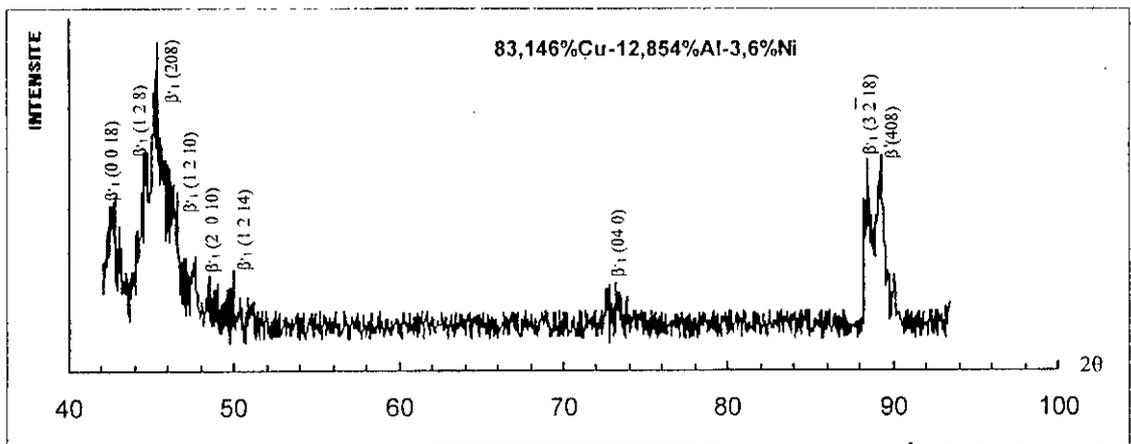
x 50

Micrographie 19: Structure de trempe de AMF12, trempé à l'eau, à partir de la température de 850°C pour un temps de maintien de 15 min.

Par ailleurs, le type de martensite évolue en fonction de la teneur en aluminium (voir diffractogramme de la fig.33). En effet, pour les basses teneurs en aluminium, comme le cas de l'alliage AMF4, la nature de la martensite formée est uniquement de type β' . Tandis que, pour une teneur en aluminium plus élevée (proche de l'eutectoïde cas de l'alliage AMF10), la nature de la martensite obtenue est essentiellement de type β'_1 . Ce résultat confirme ceux obtenus par d'autres auteurs.[34]



(a)



(b)

Fig 33 : Diffractogrammes de la structure de trempe des alliages de la catégorie II.

(a)- AMF4.

(b)- AMF10.

3- Evolution de la structure trempée :

A présent, nous nous intéressons particulièrement à l'étude des différentes évolutions structurales se manifestant, soit au cours d'un chauffage, soit au cours d'un refroidissement. Nous présentons également une étude préliminaire du comportement au vieillissement. La technique utilisée pour caractériser les différentes transformations de phase est la microcalorimétrie différentielle (D.S.C).

3-1- Principe de la méthode DSC :

Les mesures des températures de transformation telles qu'elles ont été définies dans le chapitre I ont été effectuées à l'aide d'un appareillage de marque METTLER et PERKIN ELMER. Cet appareillage utilise une méthode d'analyse par microcalorimétrie différentielle (Differential Scanning Calorimeter, voire fig.34).

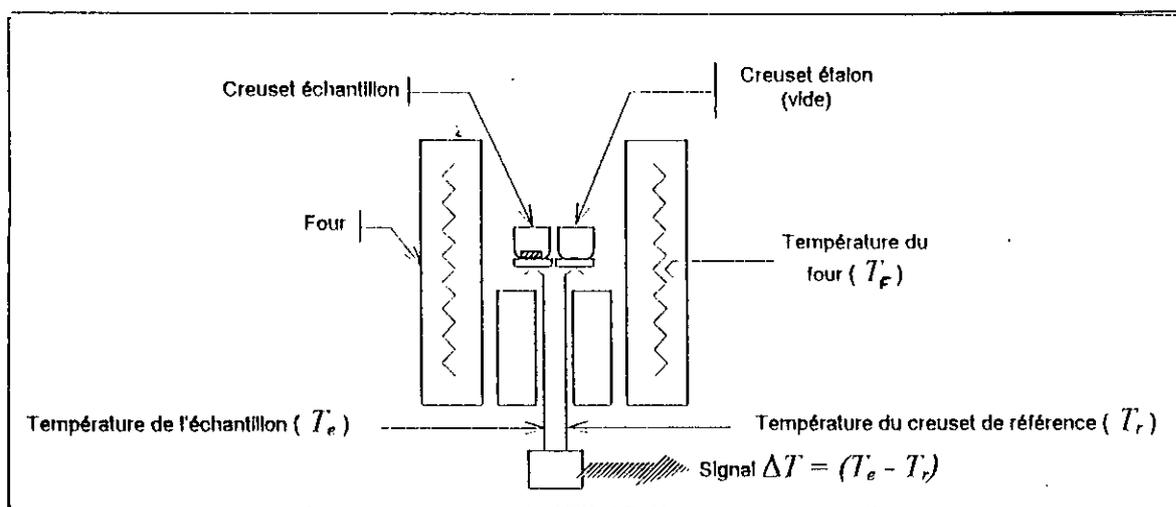


Fig 34: Schéma du principe de la cellule de mesure DSC

L'enceinte du four de l'appareil contient deux creusets:

- Un creuset étalon en platine ne présentant aucune transformation dans l'intervalle de température de travail.
- Un creuset échantillon identique au creuset étalon, contenant l'échantillon à analyser.

Les deux creusets sont soumis à la même loi de chauffage (vitesse de chauffage ou de refroidissement rigoureusement constante).

Les deux creusets sont disposés sur une cellule de mesure, de sorte que le flux thermique échangé avec les parois du four soit équilibré. La cellule mesure en permanence la différence de température ΔT entre l'échantillon testé et le creuset de référence. Lorsque cet échantillon est le siège d'une transformation de phase, la variation d'enthalpie du matériau qui en résulte se traduit par une variation du ΔT . En effet, le signal brut de mesure est la variation de température (ΔT) entre le creuset étalon et l'échantillon. Le processeur qui équipe l'appareil tient compte dans ces calculs des différentes inerties thermiques, de la résistance thermique du contact creuset/thermocouple, des sensibilités des thermocouples et des paramètres d'étalonnage de la cellule, remontant ainsi au flux de chaleur ΔH qui traverse l'échantillon.

L'échantillon destiné à l'analyse par DSC doit-être préparé avec soin:

- La forme de l'échantillon est un disque plat (de diamètre environ 6 mm proche du diamètre du creuset), dont la surface doit-être polie afin d'épouser parfaitement le fond du creuset, permettant ainsi un bon échange thermique.
- La masse de l'échantillon doit-être pesée avec précision; dans notre cas l'échantillon est pesée avec une précision de $\pm 0,1$ mg.
- Contenu des enthalpies de transformation se manifestant dans ce type d'alliage, la masse de l'échantillon doit-être comprise entre 60 et 150 mg.

3-2- Evolution de la structure au cours des cycles de traitements thermiques :

3-2-1- Comportement de la structure trempée au cours du revenu :

Dans le cas des alliages à mémoire de forme, le traitement de revenu après trempe a pour objectif:

- Elimination des lacunes engendrées par la trempe à l'eau.
- Ce revenu peut-également dans le cas de certains alliages particulièrement le Cu-Zn-Al, entrainer une déstabilisation de la transformation de la martensite. [46,47,48]

Les thermogrammes obtenus, au cours du premier cycle de chauffage- refroidissement (voire fig.35 et 36), montrent en effet que la transformation au chauffage est relativement étalée (voire tableau 11). Cependant, l'amplitude du pic I_c de la transformation au chauffage est relativement faible.

Alliages	A_s (°C)	A_f (°C)	I_c (mw)	T_c (°C)	E_c (°C)	ΔH_c (j/g)
AMF11	180	218	-2	202	38	10,6
AMF12	150	246	-1,8	208	96	10,9

Tableau 11: Caractéristiques principales de la structure trempée au cours du premier cycle de chauffage.

Remarque :

- A_s : austenite start.
- A_f : austenite finish.
- I_c : l'amplitude maximale du pic au chauffage.
- T_c : température de l'amplitude maximale du pic au chauffage.
- E_c : étalement de la transformation au chauffage.
- ΔH_c : enthalpie de la transformation au chauffage.

Au refroidissement, nous constatons que le pic relatif à la transformation martensitique ($\beta_1 \rightarrow \beta'_1$) est beaucoup plus fin et plus intense. Du fait, que l'opération du premier chauffage a joué le rôle de revenu, la transformation martensitique au refroidissement suivant est très régulière (le pic ne présente aucun décrochement).

Les caractéristiques principales de cette transformation sont résumées dans le tableau suivant:

Alliages	M_s (°C)	M_f (°C)	I_r (mw)	T_r (°C)	E_r (°C)	ΔH_r (j/g)
AMF11	196	178	6,84	192	18	11,6
AMF12	186	122	5	170,1	64	10,3

Tableau 12: Caractéristiques principales de la structure trempée au cours du premier cycle de refroidissement.

- Remarque :
- M_s : martensite start.
 - M_f : martensite finish.
 - I_r : l'amplitude maximale du pic au refroidissement.
 - T_r : température de l'amplitude maximale du pic au refroidissement.
 - E_r : étalement de la transformation au refroidissement.
 - ΔH_r : enthalpie de la transformation au refroidissement.

Après, le traitement de revenu, la transformation de la martensite devient régulière aussi bien au chauffage qu'au refroidissement.

3-2-2- Comportement de la structure au cours du traitement de haute température :

La méthodologie appliquée à l'étude des différentes évolutions structurales se manifestant soit au cours d'un chauffage, soit au cours d'un refroidissement, est la suivante:

- La température maximale de traitement est choisie de sorte que l'alliage atteigne le domaine monophasé β . Dans le cas des alliages considérés (AMF11 et AMF12), cette température est fixée à 640°C.
- Au vue des expériences précédentes [34], la vitesse lente de traitement est de l'ordre de 2°C/mn. Par contre, une vitesse considérée dans le cas présent comme plus rapide est de 5°C/mn.

- Transformation au cours d'un chauffage-refroidissement lent :

Des cycles thermiques par DSC ont été effectués à la vitesse de 2°C/mn afin de mettre en évidence les différentes transitions qui se manifestent lors d'un chauffage-refroidissement entre la température ambiante et 640°C/mn et inversement. L'état de départ, de l'alliage AMF12, était une structure martensitique β'_1 résultant d'un traitement de 15 mn à 850°C, suivi d'une trempe à l'eau.

Sur le thermogramme de la fig. 37, nous observons au chauffage cinq évolutions successives notées (A, B, C, D, E); par contre, au refroidissement, la transformation constatée est E' (voire thermogramme de la fig.38).

Les résultats relatifs à chacune des évolutions enregistrées au cours d'un cycle unique de chauffage-refroidissement ($\theta_{max} = 640^\circ\text{C}$) sont portés dans le tableau 13.

évolution	limites d'intégration (°C)	sommet du pic (°C)	amplitude (mw)	enthalpie (J/g)	description
A	156-197	182,5	-3,2	10,5	Transformation au chauffage $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$
B	225-363	277	+0,1	3,6	Formation des précipités cohérents responsable de l'évolution des points de transformation vers de plus haute θ (°C)
C	363-508	491	-0,2	8,4	Redissolution des précipités cohérents
D	508-556	523	+1,8	12,9	Décomposition de la phase β_1 en constituant d'équilibre
E	593-628	605,5	-9,9	25,9	Evolution conduisant à la formation de la phase mère β ($\alpha + \gamma_2 \rightarrow \beta$)
E'	577-433	495	3,1	35,3	Transformation eutectoïde au refroidissement $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$

Tableau 13: Caractéristiques des transformations de phase au cours d'un cycle chauffage-refroidissement ($v_c = v_r = 2^\circ\text{C/mn}$; $\theta_{max} = 640^\circ\text{C}$).

- Evolution A:

La transformation $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$ se manifeste au chauffage par un pic endothermique, elle correspond ainsi à la réversion de la martensite en phase mère ordonnée. Cette transformation se caractérise par deux points de transformation (A_s et A_f).

- Evolution B:

Si l'on applique un chauffage jusqu'à une température supérieure à celle du point A_f , le point correspondant au début de la transformation inverse s'élève. Cette élévation est d'autant plus importante que la température atteinte est plus élevée. [34]

Ce phénomène est à l'évidence lié à l'évolution exothermique B très étalée, qui se développe dès que la température atteint 225°C et se poursuit jusqu'à 363°C. Cette évolution correspond essentiellement à la formation de précipités probablement cohérents riches en nickel et en aluminium. En effet, dans ce domaine de température de vieillissement, une phase riche en ces deux éléments a été identifiée par [49], qui provoque un durcissement important de l'alliage. Par ailleurs, l'appauvrissement de la matrice en aluminium et en nickel explique l'élévation des points de transformation. De plus, les précipités formés lors d'un traitement dans ce domaine de température gênent le déplacement des interfaces β'_1 / β_1 au cours du passage au chauffage de l'une à l'autre phase.

- Evolution C:

Lorsque la température maximale atteinte est portée à 508°C; nous observons alors un pic endothermique qui correspond à une redissolution des précipités formés antérieurement.

- Evolution D:

Cette transformation de type exothermique, se manifeste immédiatement après les évolutions précédentes, elle dépend de l'état structural de l'alliage au début de la réaction, et donc des traitements préalablement subis. Cette évolution entraîne la disparition complète de la phase β_1 car au refroidissement suivant, il n'est observé aucune évolution. [34]

Les phases d'équilibre se forment d'abord aux anciens joints des grains, puis la transformation progresse vers le centre.

-Evolution E:

Si la température maximale atteinte est supérieure à 580°C, les constituants d'équilibre ($\alpha + \gamma_2$) formés précédemment se recombinent pour former la phase β stable à haute température. Cette transformation est fortement énergétique et très peu étalée en température; le thermogramme de la fig.37 montre que cette transformation se traduit par un pic endothermique fin; elle débute à 593°C et se termine vers 628°C, et la variation d'enthalpie associée est de 25,9 J/g.

- Evolution E':

Au refroidissement depuis 640°C, nous enregistrons une seule évolution (E') qui débute à 577°C et se termine vers 433°C. Le refroidissement étant lent, cette réaction correspond à la transformation eutectoïde de la phase β qui conduit à la formation des phases α et γ_2 . Cette transformation est beaucoup plus étalée et elle se manifeste à une température plus basse que la transformation E au chauffage.

- *Action d'un traitement à une vitesse plus élevée:*

Au chauffage, les différentes évolutions structurales précédemment décrites sont sensiblement les mêmes avec quelques modifications des domaines respectifs de leurs apparitions [34]. Par contre, au refroidissement à la vitesse de 5°C/mn, nous constatons les faits suivants:

-Un dédoublement du pic relatif à la transformation E':

En effet, dans le cas de l'alliage AMF11 et AMF12, nous observons deux pics superposés (E'₁ et E'₂, voire les fig.39 et 40), correspondant respectivement à:

- Une transition d'ordre qui interesse uniquement une partie de la phase β ($\beta \rightarrow \beta_1$).
- Une transformation eutectoïde ($\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$).

-L'apparition d'une transformation bainitique qui débute vers 200°C dans le cas d'un alliage très proche de la composition eutectoïde (AMF12), est de 250°C pour un alliage hypoeutectoïde (AMF11).

Notons par ailleurs, que la fraction volumique de la phase bainitique est plus importante dans le cas de l'alliage hypoeutectoïde (AMF11). Après, un tel traitement de refroidissement, nous remarquons que le réchauffage à la vitesse de 5°C/mn entraine quelques modifications par rapport à un chauffage après trempe (voire fig.40):

- La disparition de l'évolution A montre bien que la transformation A' est bien du type bainitique irréversible.
- La disparition de l'évolution B. montre également que la structure obtenue par ce type de refroidissement est proche de l'état d'équilibre. D'ailleurs, la faible dénivellation de la ligne de base suggère une transformation ordre-désordre ($\alpha' \rightarrow \alpha$).
- La présence de l'évolution C montre que lors de la formation de la bainite, les précipités de phase γ_2 sont cohérents avec la matrice; ils sont ainsi partiellement dissous dans l'intervalle de température compris entre 300 et 450°C environ formant une petite fraction de phase β_1 .
- L'évolution D correspond à la décomposition totale de la phase β_1 pour former les constituants d'équilibre ($\alpha + \gamma_2 + \text{NiAl}$).
- Le retour à la phase β du domaine monophasé s'effectue en deux étapes distinctes (E₁ et E₂), probablement la première étape E₁ correspond à la dissolution de la phase NiAl.

3-3- Comportement au cours d'un cyclage thermique :

Dans le but de montrer l'influence de l'évolution B qui se manifeste lors d'un premier chauffage de la structure trempée, des cycles successifs de chauffage et de refroidissement ont été appliqués à un échantillon préalablement trempé (AMF11). La température maximale de traitement est fixée à 300°C, correspondant donc au milieu du domaine d'apparition de la transformation B.

L'échantillon est traité en DSC à la vitesse de 5°C/mn aussi bien au chauffage qu'au refroidissement. Les diagrammes DSC obtenus sont présentés dans les fig.41 et 42.

Les résultats montrent clairement que la transformation $M \leftrightarrow A$ est décalée vers des températures plus élevées après chaque cycle (voire tableaux 14 et 15).

cycles de chauffage	A _s (°C)	A _f (°C)	sommet des pics (°C)	écart (°C)
C1	196	204,8	201,6	C2-C1= 7,7 C3-C2= 4,7 C4-C3= 4,3 C5-C4 = 4
C2	203,9	211,7	209,3	
C3	209,8	217,6	214,7	
C4	214	222	219	
C5	218	225,5	223	

Tableau 14: Points caractéristiques au cours des différents cycles de chauffage (AMF11).

cycles de refroidissement	M _s (°C)	M _f (°C)	sommet des pics (°C)	écart (°C)
R1	190,4	175,4	185	R2-R1= 5,8 R3-R2= 3,6 R4-R3= 2,6 R5-R4 = 2 R6-R5 = 2
R2	196	181	190,8	
R3	200	184	194,4	
R4	203	187	197	
R5	204,7	188	199	
R6	206	190	201	

Tableau 15: Points caractéristiques au cours des différents cycles de refroidissement (AMF11).

Ceci confirme bien que l'évolution B correspond à la précipitation de phase d'équilibre, en l'occurrence la phase γ_2 riche en aluminium. Ce fait appauvrit la matrice en cet élément et conduit à une augmentation des points caractéristiques. Cependant, d'après les tableaux précédents 14 et 15, l'écart entre les points caractéristiques de deux pics successifs devient de plus en plus petit au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente.

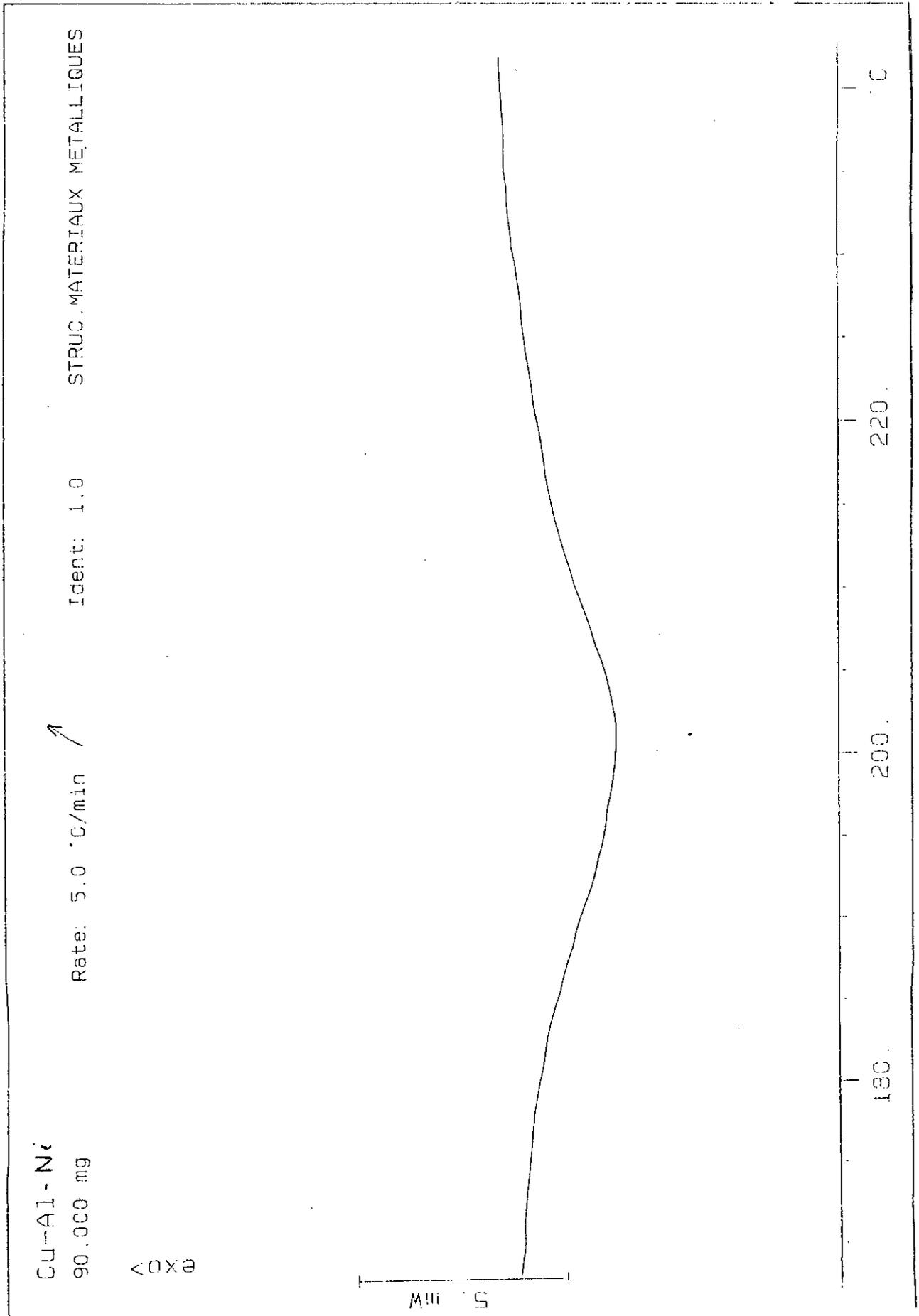


Fig 35: Thermogramme du premier cycle de chauffage de AMF11.

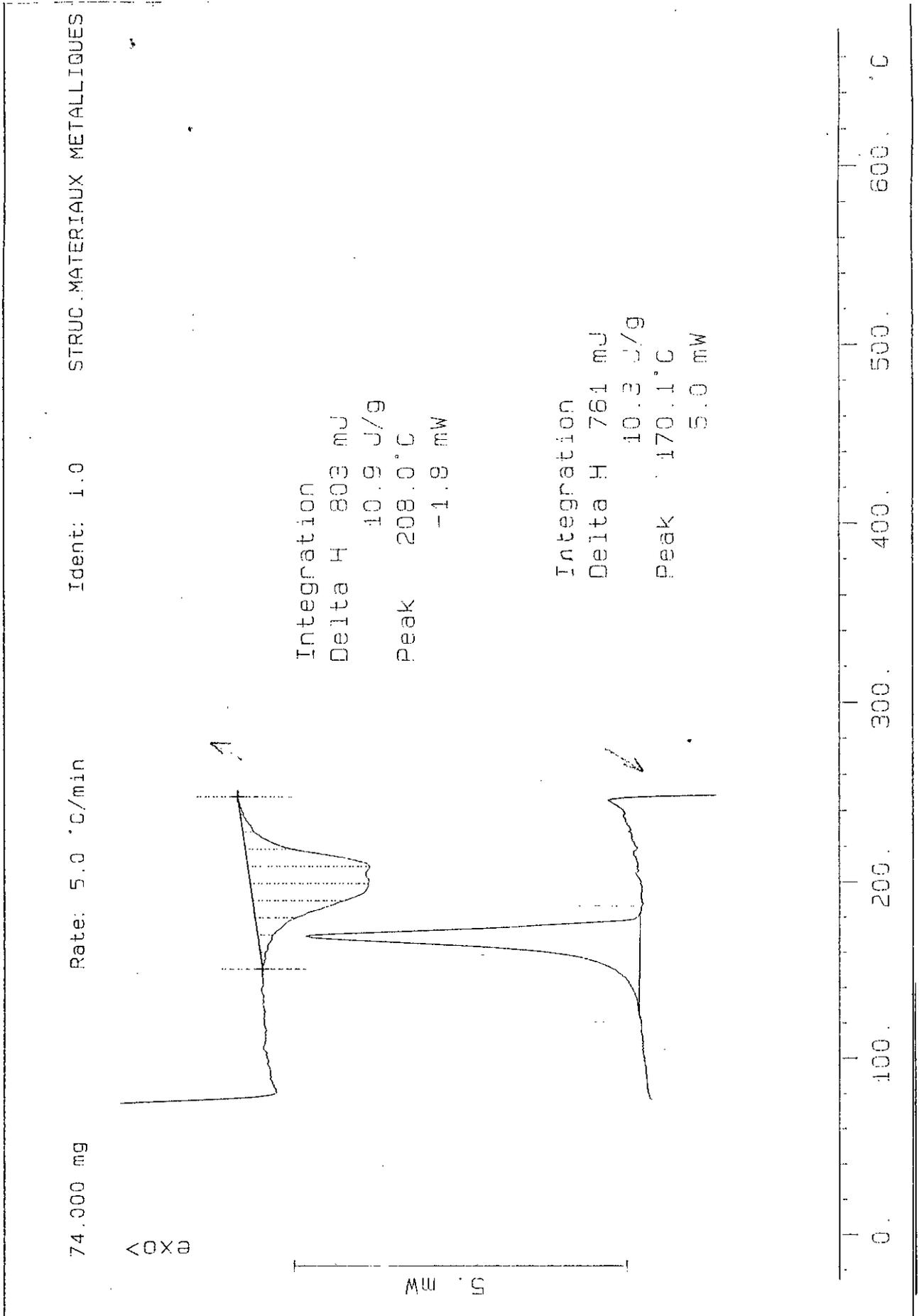


Fig 36: Thermogramme du premier cycle de chauffage-refroidissement de AMF12.

File: 00004.002 DSC METTLER 22-Nov-95
 Ident: 1.0 STRUC. MATERIAUX METALLIQUES
 Rate: 2.0 °C/min
 74.000 mg

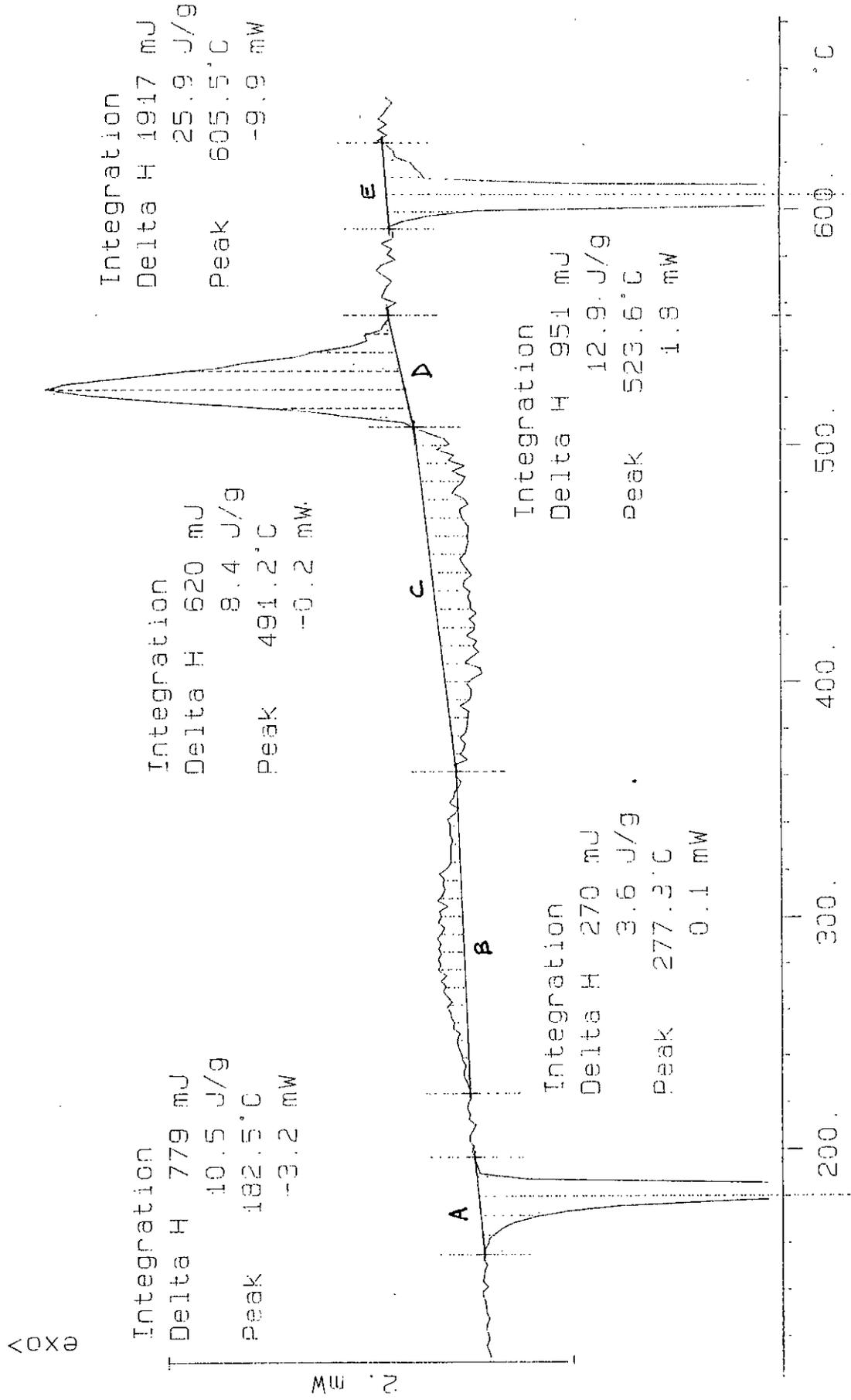


Fig 37: Thermogramme de la courbe de chauffage à 2°C/mn de AMF12.

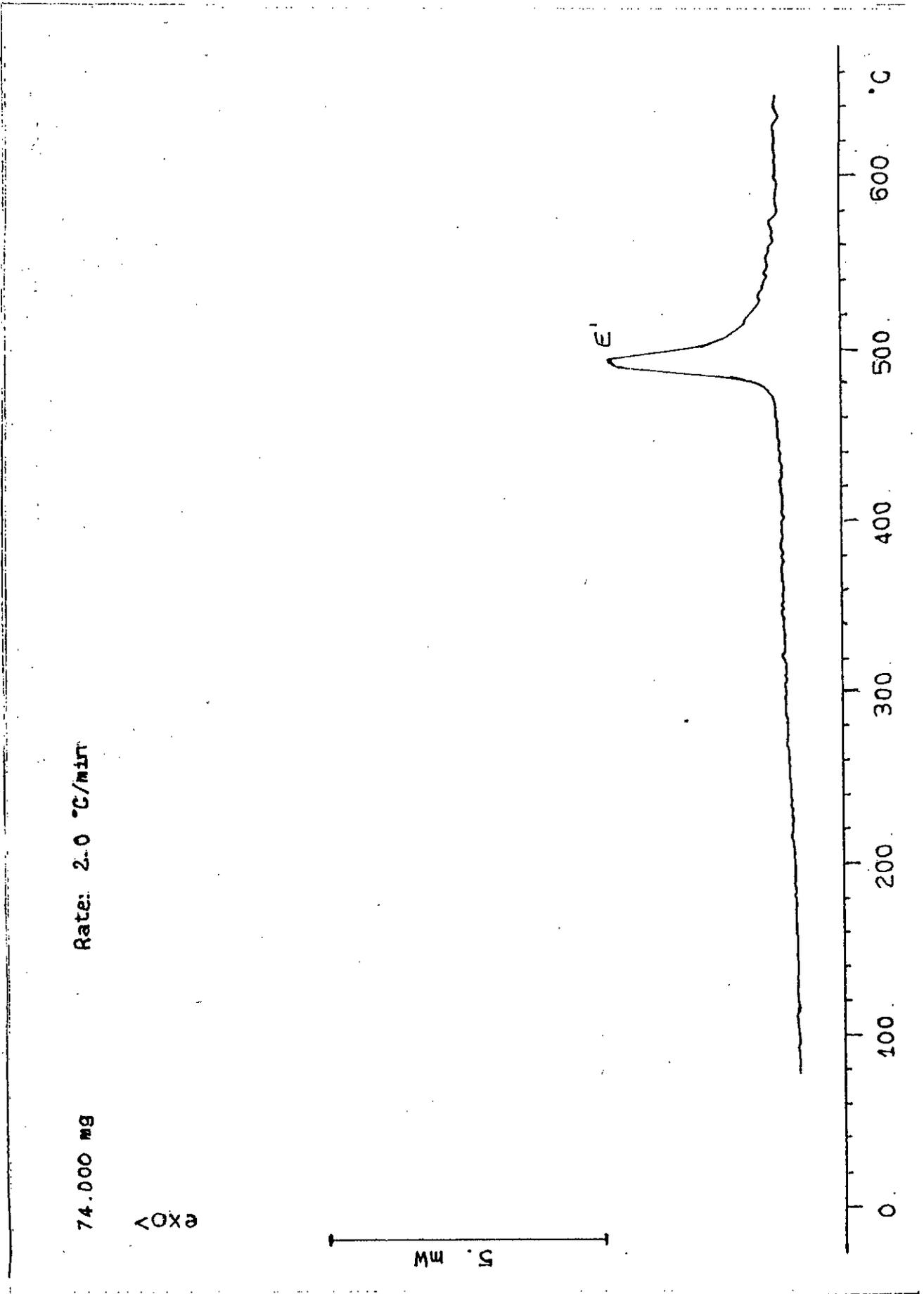


Fig 38: Thermogramme de la courbe de refroidissement à 2°C/mn de AMF12.

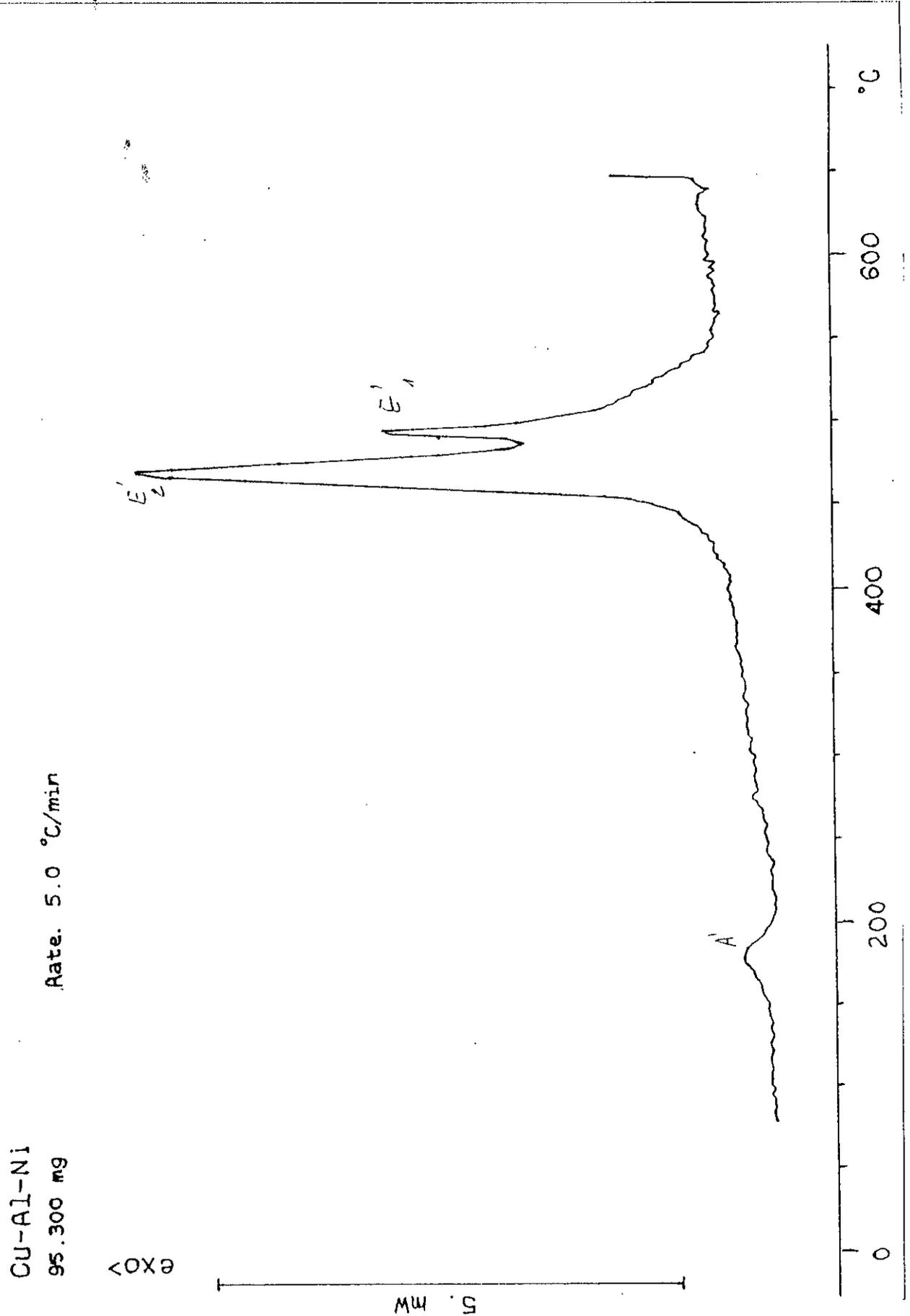


Fig 39: Thermogramme de la courbe de refroidissement à 5°C/mn de AMF12.

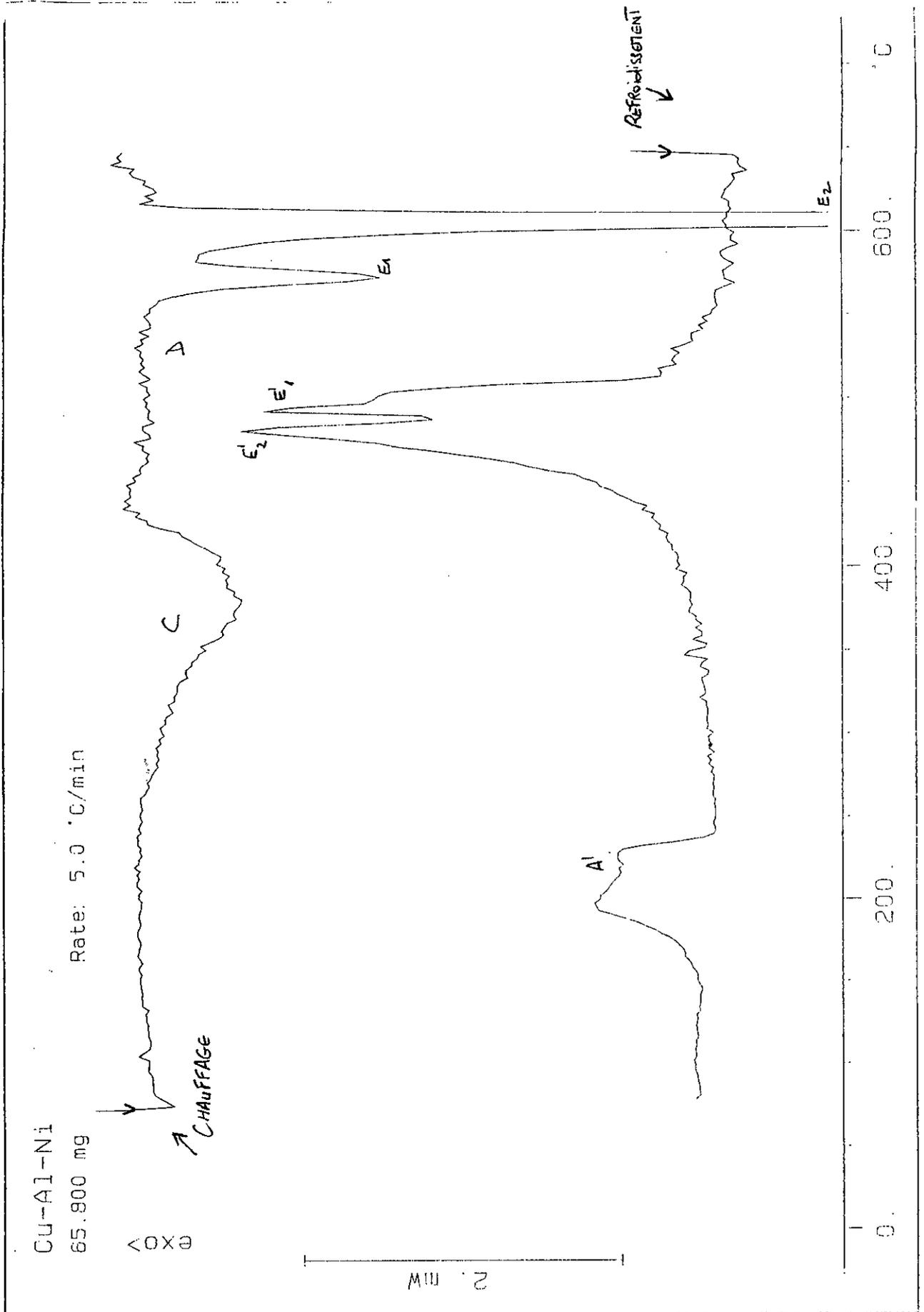


Fig 40: Thermogrammes des courbes de refroidissement-chauffage à 5°C/mn de AMF11.

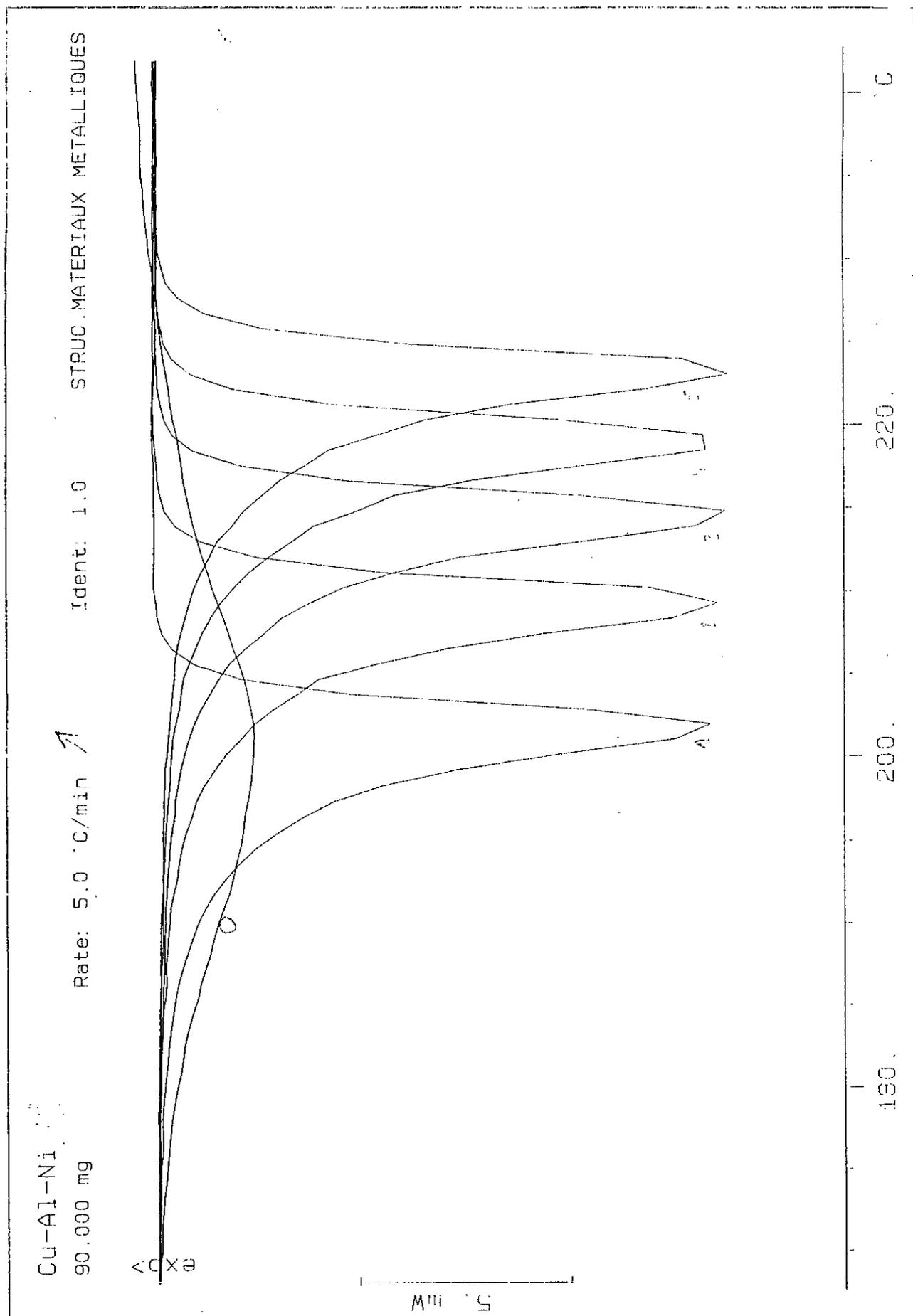


Fig 41: Thermogrammes des différents cycles de chauffage à 5°C/mn de AMF11.

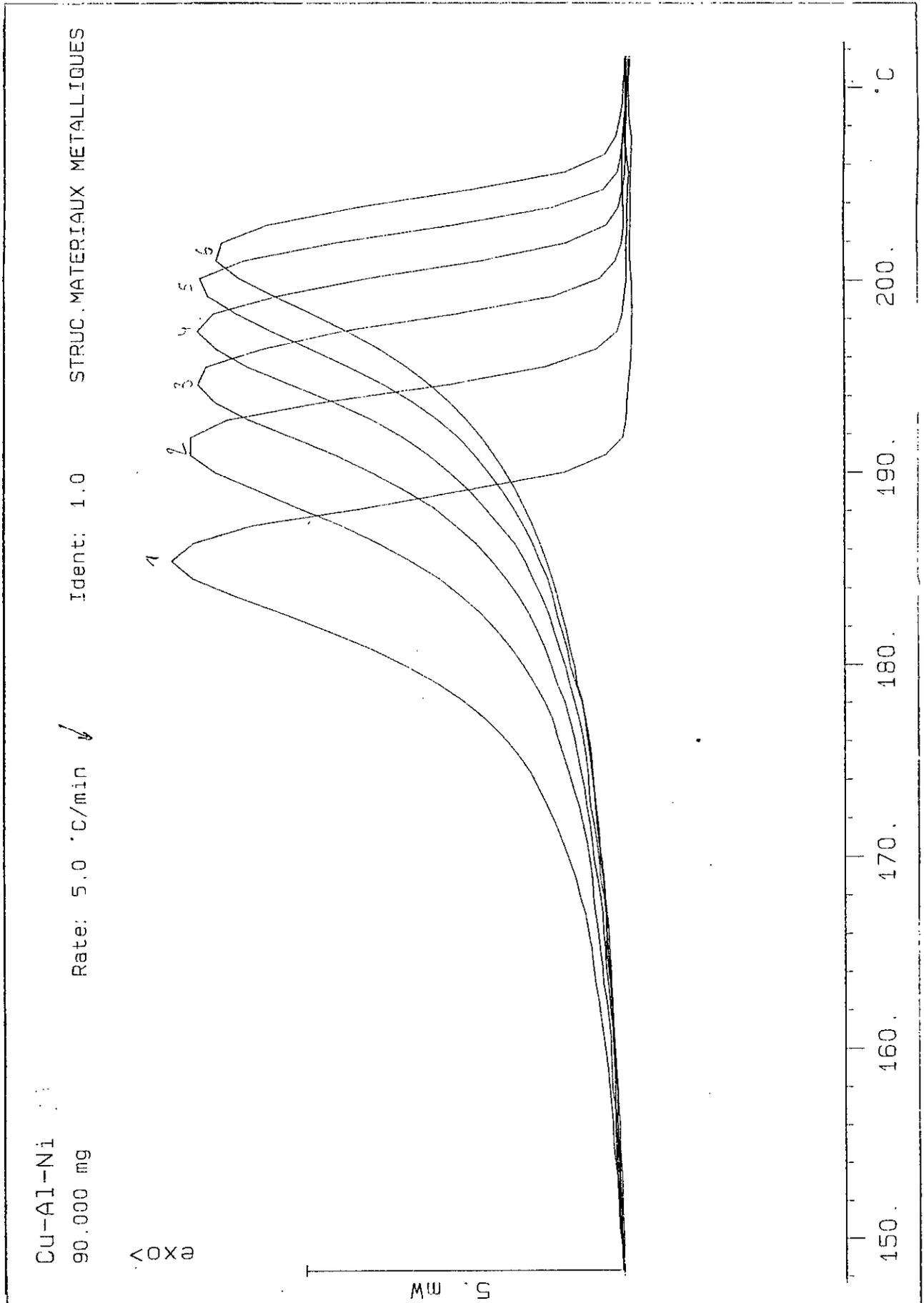


Fig 42: Thermogrammes des différents cycles de refroidissement à 5°C/mn de AMF11.

4- Traitement de mise en forme :

Selon la composition, les alliages AMF à base de Cu-Al-Ni nécessitent des traitements de mise en forme particuliers. En effet, s'il est bien connu que la phase mère β (de haute température) est ductile et malléable, par contre, la phase martensite obtenue par trempe est fragile. D'ailleurs les tests de mise en forme par laminage de l'alliage trempé se sont soldés par un échec; l'échantillon se brise sans se déformer. Même après un recuit de normalisation, la structure obtenue est peu malléable, en raison de la présence de la phase γ_2 (dans la structure eutectoïde) dure est fragile. De ces considérations, il est donc nécessaire de réaliser la mise en forme à chaud à une température supérieure à 650°C.

4-1- Principe du procédé de mise en forme :

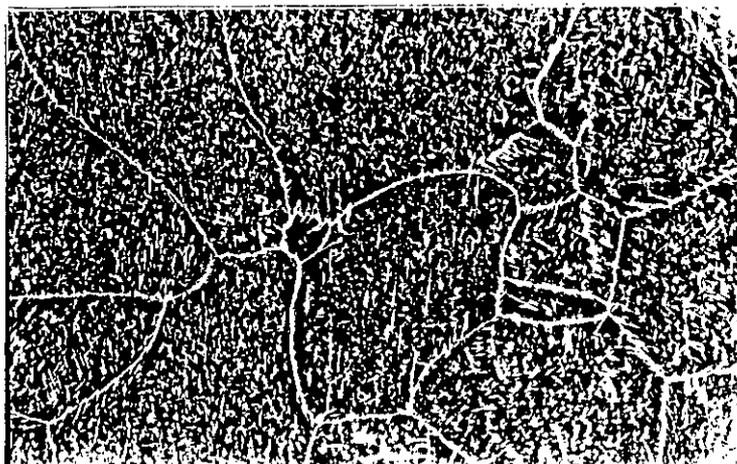
L'opération de laminage à chaud s'est déroulée à l'aide d'un laminoir manuel de type duo. Ce laminoir comprend deux cylindres tournant en sens inverses, une grande vis en forme de T permettant le réglage de l'écart entre les deux cylindres, une manivelle solidaire aux cylindres par un ensemble de pignon pouvant donc communiquer le mouvement de rotation aux cylindres. L'ensemble décrit est monté sur un bâti. Le chauffage de l'alliage est réalisé à l'aide d'un chalumeau placé au voisinage immédiat du laminoir. Ainsi, l'alliage chauffé au rouge, au gaz butane à une température d'environ 850°C, est immédiatement introduit dans le laminoir. Cette opération est répétée, un grand nombre de fois, en des passes successives de 0,1mm chacune.

4-2- Résultats :

Les lingots extraits du moule après solidification ont un diamètre nominal de 12mm. L'opération de laminage consiste à réduire l'épaisseur du lingot afin d'obtenir des plaquettes d'épaisseur réduites, se prêtant aux tests d'effet de mémoire. Dans le cas présent, le procédé décrit précédemment, nous a permis d'obtenir au bout de 100 passes environ de 0,1 mm chacune, des plaquettes d'une épaisseur de 0,68 mm. Le taux de réduction $\Delta e/e_0$ obtenu après laminage est de l'ordre de 94%. Par ailleurs, lors du déroulement de l'opération de laminage, il n'a été constaté aucun endommagement de l'alliage.

Après l'opération de laminage, les échantillons ont subi un traitement de recristallisation à 300°C pendant 10 mn, la micrographie 20 montre que ce traitement conduit à la formation de phase α aux joints des ex-grains de phase β_1 ; le reste est constitué essentiellement d'un mélange eutectoïde ($\alpha + \gamma_2$). Néanmoins, nous observons sur certains endroits au voisinage des joints de grains quelques aiguilles de bainite formée au cours du refroidissement.

Un traitement de 15 mn à 800°C, suivi d'une trempe à l'eau permet de reconstituer la phase martensitique caractéristique (voire micrographie.21).



x 100

Micrographie 20 : Structure d'un échantillon laminé, recuit à 300°C pendant 10min.



x 50

Micrographie 21: Structure martensitique d'un échantillon trempé à l'eau à partir de 800°C pour un temps de maintien de 15 mn.

4-3- Effet de mémoire :

4-3-1- Points caractéristiques :

Comme il a été décrit au chapitre I, les points caractéristiques de la transformation martensitique et de la transformation inverse sont M_S , M_f et A_S , A_f . En effet, la connaissance précise de ces températures permet une utilisation adéquate de l'alliage à mémoire de forme, à titre d'exemple nous présentons la fig.43; celle-ci montre les thermogrammes du chauffage et du refroidissement. Cette figure montre que le domaine de transition est délimité par les points extrêmes (M_f et A_f). Par conséquent, le retour à la forme initiale durant le chauffage débuterait à A_S et prendrait fin à A_f .

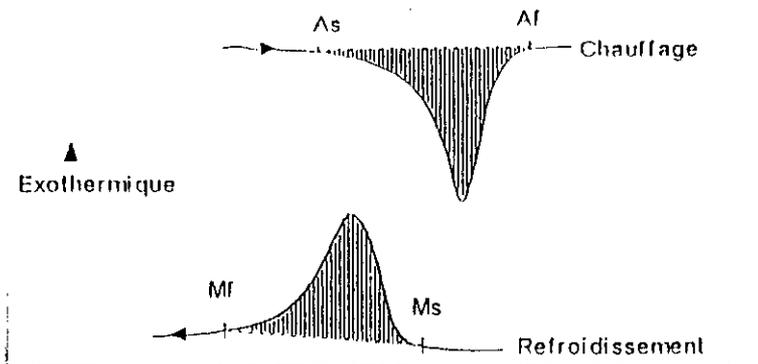


Fig 43: Diagramme DSC caractéristique de la transformation thermoélastique de la martensite obtenue après trempe de l'alliage.

4-3-2- Caractérisation de l'effet de mémoire simple sens :

Le matériau utilisé pour cette étude a une composition nominale de Cu-11,2%Al-4,2%Ni, et un point de transformation A_s d'environ 230°C. Les éprouvettes traitées thermomécaniquement sont des tiges de 100 mm de long, 3 mm de large et 0,68 mm d'épaisseur. La déformation imposée à la température ambiante est une flexion pure. L'éprouvette est ensuite réchauffée jusqu'à une température d'environ 300°C (supérieure à A_f).

Il est connu que la flexion entraîne une contrainte de traction sur la partie extérieure ($y > 0$) et une contrainte de compression sur la partie intérieure ($y < 0$) du corps de l'éprouvette (voire fig.44). Un point de coordonnées (x, y) subit, lors de la flexion, un déplacement h tel que:

$$h = x.y / r \quad (1)$$

où r est le rayon de courbure de l'éprouvette.

On déduit la déformation appliquée selon l'axe x :

$$\epsilon_{xx} = dh / dx = y / r \quad (2)$$

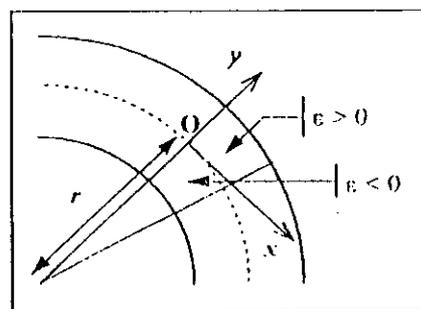


Fig 44: Représentation schématique de la déformation associée à la flexion de l'éprouvette traitée.

On constate d'après la relation précédente (2), que la déformation est proportionnelle à la courbure de l'éprouvette. Par conséquent, il suffit de mesurer le rayon moyen de courbure r de l'éprouvette pour décrire l'état de déformation appliquée.

Le rendement de l'effet de mémoire peut-être défini par le rapport entre la déformation permanente (après réchauffage et retour à la température ambiante) et la déformation appliquée:

$$\rho_e = \epsilon_p / \epsilon_d \quad (3)$$

Ainsi, en combinant avec la relation (2) on trouve:

$$\rho_e = r_d / r_p \quad (4)$$

où r_d désigne le rayon de courbure dû à la déformation appliquée et r_p le rayon de courbure de l'éprouvette après réchauffage et retour à l'ambiante. La déformation due uniquement à l'effet de mémoire serait $\epsilon_d - \epsilon_p$.

Le tableau suivant résume l'ensemble des résultats obtenus:

r_d (mm)	r_p (mm)	ρ_e (%)
26	36	72
42	87	45
49	107	48

Tableau 16: Résultats des traitements thermomécaniques.

Les résultats du tableau 16, montrent que le taux de réversion dépend de la déformation préalablement imposée. De ce fait, pour de faibles déformations appliquées, il est possible, après réchauffage, de se rapprocher au maximum de l'état initial. En effet, la déformation permanente (en effet de mémoire simple) est plus faible lorsque l'éprouvette est soumise à une déformation plus petite.

Cependant, si le même cycle de traitement thermomécanique est appliqué un certain nombre de fois, il est possible, après retour à la température ambiante, que l'échantillon subissent une déformation sans aucune contrainte extérieure appliquée. Cette déformation serait due au comportement d'effet de mémoire double sens. Notons, que ce comportement n'a pas été observé dans le cas de l'échantillon traité, probablement en raison de ces points de transformation relativement élevés.

CONCLUSION GENERALE:

L'objet de notre étude est d'élaborer et d'étudier les évolutions structurales des alliages à mémoire de forme de type Cu-Al-Ni. A cet effet, nous avons pu élaborer une série d'alliages à mémoire de forme à partir de métaux de base de pureté industrielle (à l'exception du nickel). Les moyens d'élaborations utilisés sont un four à induction de moyenne fréquence, et un four à moufle. Ceux-ci nous ont permis de faire une appréciation sur les méthodes d'élaborations dont le point commun est la fusion classique. En effet, l'élaboration au four à moufle demande une mise en oeuvre facile, la possibilité d'introduire les éléments d'addition lors de la fusion; pour ce qui est de l'élaboration au four à induction, celle-ci est rapide, il y'a également un bon brassage du bain en fusion assuré par les courants de FOUCAULT. Nous avons également constaté qu'après élaboration (au four à moufle ou au four à induction), qu'il est difficile d'obtenir la composition chimique visée au préalable, il est donc nécessaire de porter les corrections nécessaires sur les pesées avant élaboration. Ces corrections dépendent de plusieurs paramètres, entre autre, la température maximale du bain de fusion, le temps de maintien...etc. Dans le cas présent, nous avons élaboré deux catégories d'alliages hypoeutectoides:

- Les alliages de la catégorie I, dont la teneur en aluminium est proche de la limite de solubilité (~9,14%.mass).
- Les alliages de la catégorie II, dont la teneur en aluminium est loin de la limite de solubilité.

Les différentes caractérisations structurales, ont montré que les alliages de la catégorie I sont du type biphasé; en effet, un chauffage à haute température s'effectue dans un domaine comprenant les deux phases d'équilibres ($\alpha + \beta$). Par conséquent, un traitement de trempe à l'eau effectué à partir de ce domaine donne pour résultat une martensite β' (résultant de la phase mère β) et une phase α sursaturée; ceci a par ailleurs été confirmé par la diffraction des rayons X et par observations métallographiques.

L'étude des alliages de la catégorie II, nous a permis de voir l'évolution structurale de la nature de la martensite en fonction de la teneur en aluminium. En effet, la caractérisation par la diffraction des rayons X montre qu'un alliage trempé (pour les alliages loin de l'eutectoïde) donne une martensite β' de structure 9R; alors que pour les alliages très proches de l'eutectoïde (écart par rapport à l'eutectoïde est faible) nous avons observé une évolution de la structure martensitique vers un autre type de réseau (réseau 18R) appelée martensite β'_1 . Rappelons par ailleurs, que cette catégorie II d'alliages a montré des structures totalement martensitique.

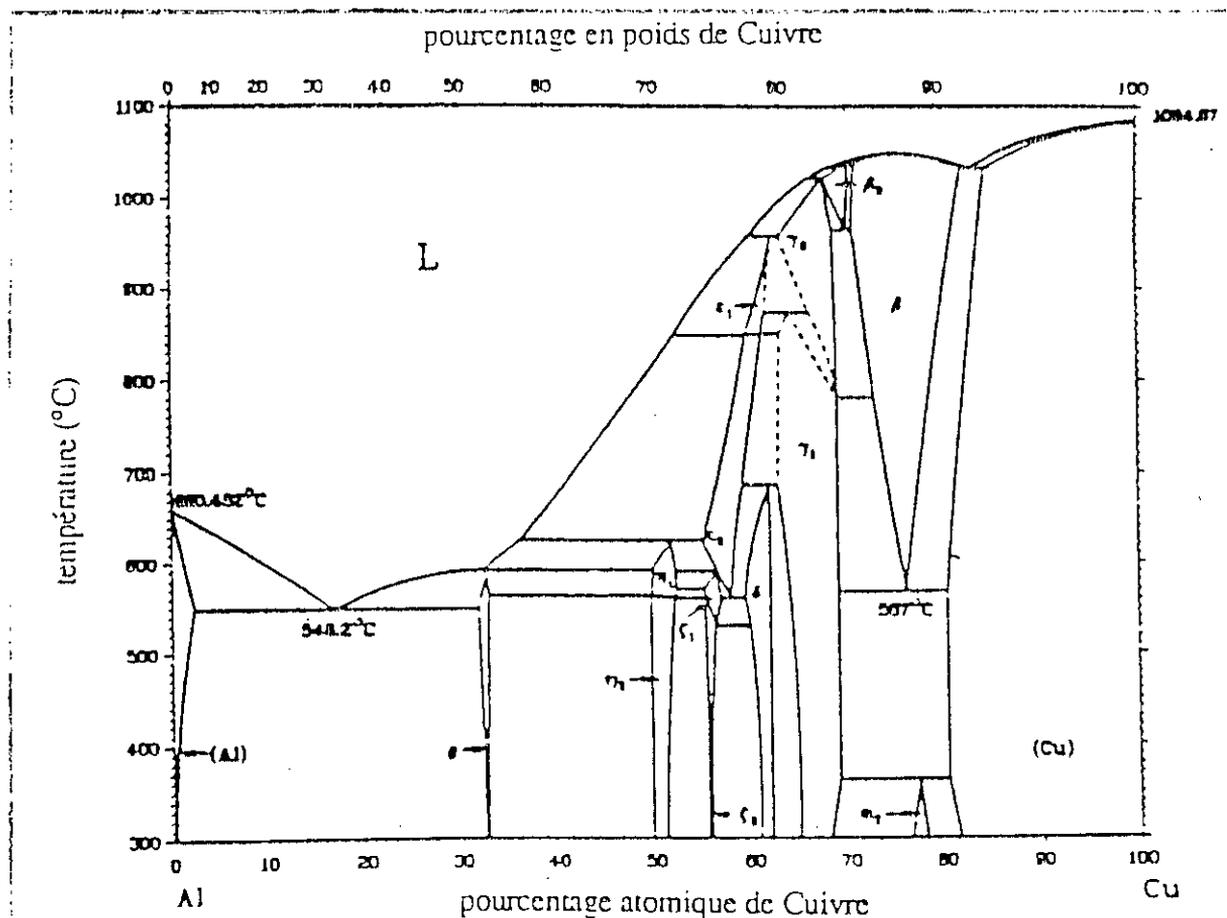
L'étude des structures d'équilibres nous a également permis de distinguer la nature des précipités et inclusions présents dans nos alliages. En effet, les alliages sont composés de précipités de type NiAl et d'inclusions mixtes de type FeCrSi, ayant probablement un rôle gênant, qui freinent le mouvement des plaquettes de martensite et surtout le mouvement du joint de grain au cours d'un traitement d'homogénéisation en phase β .

Nous avons également étudié, pour certains alliages, l'évolution des points caractéristiques (A_s , A_f et M_s , M_f) de la transformation martensitique thermoélastique et de la transformation inverse en utilisant la technique de la microcalorimétrie différentielle (DSC). Cette méthode permet entre autre de déterminer les différents points de transformation, ainsi que la variation d'enthalpie absorbée ou dégagée par l'échantillon durant sa transformation. L'exploitation de ces données permet également de déterminer la fraction transformée en fonction de la température. Par ailleurs, notre travail nous a permis de confirmer les résultats établis par d'autres auteurs et qui consistent à observer une évolution progressive de l'ensemble des

points caractéristiques après chaque cycle. En effet, l'application de cycles successifs de chauffage au-dessus du point A_f suivi de refroidissement au-dessous du point M_f conduit à une évolution des points caractéristiques vers de plus haute température; cependant, l'écart entre deux pics successifs devient de plus en plus petit, au fur et à mesure, que le nombre de cycles augmente. Ce comportement serait dû à un appauvrissement de la matrice en aluminium, d'où évolution des points sus-indiqués vers des températures plus élevées.

L'étude du comportement en effet de mémoire simple a montré que, la déformation permanente après retour à l'ambiante est plus faible lorsque l'éprouvette est soumise à une déformation plus petite.

ANNEXES



Annexe1: Diagramme d'équilibre Cu-Al.[50]

Notation		mode d'empilement	Martensite provenant de		
RAMSDELL	ZHDANOV		DO ₃	B ₂	b.c.c
2H	(1 -1)	AB'	Cu-Al; γ'_1 Cu-Sn; γ'_1	Au-Cd; γ'_1	Ag-Cd
4H	(2 -2)	ABC'B'	Cu-Sn; β'_1	Ti-Ni (basse θ°)
6H ₁	(3 -3)	ABCA'C'B'
6H ₂	(2 -1 1 -2)	ABC'BC'B'
3R	(1) ₃	ABC	Au-Cd; α'_1	Ag-Zn
9R	(2 -1) ₃	ABC'BCA'CAB'	Cu-Al; β'_1	Cu-Zn; β'_1 Au-Cd; β'_1
12R	(3 -1) ₃	ABCACABCBCA'	Ti-Ni (θ° ambiante)

Annexe 2: Notation des différentes structures d'empilements.

Notation de RAMSDELL. [38]

Notation DE ZHDANOV. [39]

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]-WAYMAN (C.M.) and SHIMIZU (K), *Met . Sci. J.* 6, 175, (1972).
- [2]-WAYMAN (C.M.). *Shape Memory Alloys. Pub. MRS Bulletin*, April 1993.
- [3]-CHANG (L.C.) and Read (T.A.), *Trans.Aime.* 189,47 (1951).
- [4]-BUSCHLER (W.J.), GILFRICH (J); WILEY (R.C). *J. Appl. Phys.*34, 1475, 1963.
- [5]-WASILEWSKI (R.J). *Metall, Trans.* 2, 2973, (1971).
- [6]- KIM (Y.D.) and WAYMAN (C.M.). Effect of Vanadium on transformation behavior and martensite morphology in a Ni-AL shape memory alloys. *Pub, Scripta Met*, Vol .25, pp.1863-1868, 1991.
- [7]-GOUBAA (K), Masse (M), BOUQUET (G).Comparative internal friction and modulus evolutions in Ni-Ti and Ni-Ti-Cu Shape memory alloys. *Pub, J phys .III France* 2 (1992).
- [8]-TSUJI (K). Design of Ni-Ti-Cu Alloy coil spring. *Pub, J of Engineering for Industry.* Feb 1992, Vol 114/105.
- [9]- 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.MA.T).* Cambridge Massachussets (U.S.A),1979,pp 1-11.
- [10]-TECHNIQUE de L'INGENIEUR: M 530,1989.
- [11]- KAJIWARA (S).Theoretical analysis of the crystallography of the martensitic transformation of bcc to 9R close packed structure, *transf. JAP. Inst.Met*, 1976, V.7, N°7, p 435-456.
- [12]- GRENINGER (A.B), TRIANO (A.R). The mechanism of martensite transformation, *Trans. Aime*, 1949, V.187, pp. 590-598.
- [13]- BOWLES (J.S.), MACKENZIE (J.K.). The crystallography of martensite transformation, *Acta Met*, 1954, V.2, pp.129-137.
- [14]-WESCHLER (M.S.), LIEBERMANN (T.S.), READ (T.A.). On theory of the martensite formation, *Trans. Aime*, 1953, V.197, p-1503,1515.
- [15]- DEVOS (J), DELAEY (L), AERNOUDI (E). Theoretical analysis and physical transformation model:a self accomodating group of 9R martensitic variant. *Metallkund*,1978 band 69 pp511-517.
- [16]- NORME Française: NF A51080, Avril 1991.
- [17]-TRIVERO (F). Thèse de doctorat. INSA (Lyon), 1991, p-21.

- [18]-GUENIN (G). Contribution à l'étude de la Nucléation des transformations martensitiques thermoélastiques. Cas de l'alliage ternaire Cu-Zn-Al. thèse d'état , Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon I, 1979, 115p.
- [19]-OLSON (G.B.), COHEN (M). A general mechanism of martensite nucleation, part I,II,III. Metallurgical transaction A, 1976, Vol.17A, pp1897-1923.
- [20]- EASTERLING (K.E.). THOLEN (A.R.). The Nucleation of martensite in steel. Acta Met , 1976, Vol.24, n°42, pp.333-341.
- [21]-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 .INSA(Lyon), 1989, p.19.
- [22]- TONG (H.C.), WAYMAN (C.M.). Characteristic temperatures and other properties of thermoelastic martensites. Acta Metallurgica, 1974, Vol .22. pp-887-896.
- [23]-KAUFMAN (L), COHEN (M). The Martensitic transformation in the IRON-Nickel system. Trans.Aime , October 1956, pp.1393-1401.
- [24]-SALZBRENNER (R.J), COHEN (M). On the thermodynamics of thermoelastic transformations. Acta Metallurgica, 1979, Vol.27, p.739-748.
- [25]-ORTIN (J), PLANES(A). Thermodynamic analysis of thermal measurments in thermoelastic measurments in thermoelastic martensitic transformations. Acta Metallurgica, 1988, Over View n°68, Vol .36, n°8. pp 1873-1889.
- [26]-PERKINS (J), SPONHOLZ (R.O). Met .trans . 15A. p.313, (1984). .
- [27]- GUENIN (G), GOBIN(P.F.). Met . Trans .13A. p.1127. (1982).
- [28]-RIOS-JARA(D), GUENIN(G). Acta Met, 35,p.109. (1987).
- [29]-KAJIWARA (S). Proc. New Aspects of Martensite transf. Kole, JAPAN, p.81. (1976).
- [30]- WASSERMANN (G). Metallwirtschaft, 13, 1934, p.133.
- [31]-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, p.59-61.
- [32]-MALETRAS (P), DUVAL (P). Etat de transition dans l'alliage cuivre-aluminium. J . Micros. Spectros electron, 1979, Vol.4 , n°3. pp 623-632.
- [33]-ALEXANDER (W.O). Copper -rich Ni-Al-Cu alloys . Part II. The constitution of the copper nickel -rich alloys . Journal of Institute metals. Vol .63, 1938, p.163-188.
- [34]- 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'El-harrach, Alger, 1998,122p.

- [35]-GUENIN(G). Mémoire de forme et alliage cuivreux . Pub, Revue traitement thermique. n°234. p-25. Janvier-Fevrier 1990.
- [36]-OCAMPO (G) et DUBOIS (B). Memoires scientifiques de la revue de Métallurgie, 76, 1979, p.502.
- [37]-OCAMPO (G). Thèse DDI, Université de Paris 6, 1980.
- [38]-RAMSDELL (L.C), Am .Mineralogy 32, 64 (1947).
- [39]-ZHDANOV, Notation. Martensitic transformation of Zenji Nishiyama, chap II, 1978.
- [40]- OTSUKA (K), SHIMIZU (K). Morphology and cristallography of thermoelastic Cu-Al-Ni martensite analysed by the phenomenological theory . Trans of Japanese Institute of Metals, 1974, Vol.15. pp103-108.
- [41]- OTSUKA (K), SHIMIZU (K). Pseudoelasticity and shape memory effects in alloys. International Metals Rewiews, 1986, Vol.31, n°3. pp 93-114.
- [42]-XINMING (Z), XIONG (L), YUN (L), JIALONG (M), YUANTO (N). A study on Cu-Al-Ni shape memory alloys- proceeding of the International Symposium on shape memory alloys, NARA (Japan) 1986, pp 261-266.
- [43]-VASILENKO (A.Y), SAL'NIKOV (V.A.), KOSILOV (A.T.). Composition effects on the regions of thermoelastic phase stability in Cu-Al-Ni single cristas. Phys Metals, 1982, Vol.4 , T.4. pp 694-701.
- [44]- HUSAIN (W). Grain boundary embrittlement in Cu-Al-Ni. β phase alloys. Th Doct: University of Connecticut (USA), 1984. 133p.
- [45]- MIYAZAKI (S), OTSUKA (K), SAKAMOTO (H), SHIMIZU (K). The fracture of Cu-Al-Ni shape memory alloy. Trans of Japanese Institute of metals, 1981, Vol.22, n°4. pp244 -252.
- [46]-VAN HUMBEECK (J), SEGERS (D), DELAEY (L). The stabilization of step-quenched copper-zinc-aluminium, martensite-part III: the annealing out of vacancies measured by positron annihilation, Scripta Met, Vol.19, 1985, p.477-480.
- [47]- MANTEL (M). Influence de l'ordre atomique et des défauts ponctuels sur la stabilisation de la phase martensitique dans un alliage à mémoire de forme Cu-Zn-Al, thèse de Docteur-Ingénieur, INSA LYON, 1985, 144p.
- [48]- AHLERS (M). The stabilization of matensite in Cu-Zn-Al alloys, proceeding of the international conference on martensitic transformations, NARA (JAPAN), 1986, the Japan Institute of Metals, 1987, p.786-793.
- [49]- ZOU (W.H), PENG (H.Y), WANG (R), GUI (J) and HANG (D.Z): Acta. Metall. Mater. 1995, Vol.43, N°8; pp.3009-3016.
- [50]- MURRAY (J.L). Al-Cu Binary alloy phase diagrams. Thaddeus B. Massalki (ed). American society for metals park, OHIO (USA), 1986, T1, pp103-108.