

9/98

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la recherche scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE METALLURGIE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en métallurgie

THEME

ETUDE DU COMPORTEMENT AU VIEILLISSEMENT
DES ALLIAGES AMF TYPE CU-AL-NI

PROPOSE ET DIRIGE PAR : Mr M.BOUABDALLAH ETUDIE PAR : AMROUCHE.Z

PROMOTION

1998

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la recherche scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE METALLURGIE



PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en métallurgie

THEME

ETUDE DU COMPORTEMENT AU VIEILLISSEMENT
DES ALLIAGES AMF TYPE CU-AL-NI

PROPOSE ET DIRIGE PAR : Mr M.BOUABDALLAH ETUDIE PAR : AMROUCHE.Z

PROMOTION

1998

Dédicaces

A ma chère mère , à mon cher père ,

A mes frères et mes sœurs ainsi qu'à mes nièces Safa , Marwa et Aya .

A toutes mes amies qu'elles m'aient encouragée de loin ou de proche

Je dédie ce simple travail



Remerciements

Je remercie honorablement et respectueusement :

- *Mon professeur et mon promoteur Mr M. Bouabdallah qui m'a dirigé et orienté convenablement pour la réalisation de ce projet .*
- *Monsieur Abadli qui m'a aidé et conseillé pendant les essais de travail .*
- *Mes professeurs de département de génie métallurgie qui ont contribué à ma formation pendant les trois années .*
- *Messieurs les membres et le président de jury de vouloir analyser cette étude .*

Je remercie également ma famille qui m'a soutenue pendant le trajet de mes études .

SOMMAIRE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : NOTIONS SUR LES ALLIAGES AMF .

1) TRANSFORMATION MARTENSITIQUE THERMO-ELASTIQUE	1
1-1) LA GERMINATION ET LA CROISSANCE .	
1-1-a) LA GERMINATION	2
1-1-b) LA CROISSANCE	2
1-2) LA REVERSIBILITE DE LA TRANSFORMATION	3
1-3) L'EFFET MEMOIRE SIMPLE SENS	8
1-4) L'EFFET MEMOIRE DOUBLE SENS	12
2) LE SYSTEME CU-AL-NI .	
2-1) LES PHASES D'EQUILIBRE	14
2-1-1) LA PHASE β	14
2-1-2) LA PHASE γ_2	14
2-1-3) LA PHASE α	14
2-1-4) INFLUENCE L'ADDITION DE NICKEL	17
2-2) LES PHASES HORS D'EQUILIBRE	17
3) COMPORTEMENT AU VIEILLISSEMENT DES AMF.	
3-1) VIEILLISSEMENT EN PHASE MARTENSITIQUE	22
3-2) VIEILLISSEMENT EN PHASE MERE	24

CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES .

1) L'OBSERVATION METALLOGRAPHIQUE .	
1-1) PREPARATION DES ECHANTILLONS	25
♦ LE POLISSAGE MECANIQUE	25
♦ L'ATTAQUE CHIMIQUE	25

1-2) L'OBSERVATION AU MICROSCOPE OPTIQUE	26
2) LA DURETE	26
3) LA DIFFRACTION DES RAYONS X	27
4) L'ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE	27

CHAPITRE III : LE MATERIAU ET LES TRAITEMENTS DE VIEILLISSEMENT .

1) COMPOSITION CHIMIQUE DU MATERIAU DE BASE	30
2) STRUCTURE DE TREMPE	30
3) EVOLUTION DE LA STRUCTURE AU COURS D'UN RECHAUFFAGE LENT	31
4) TRAITEMENT DE VIEILLISSEMENT	34

CHAPITRE IV : RESULTATS ET INTERPRETATIONS .

1) RESULTATS DE L'ETUDE METALLOGRAPHIQUE	37
2) RESULTATS DE LA DURETE	37
3) INTERPRETATIONS	40
4) CONCLUSION GENERALE	47

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Introduction générale

La conduite au vieillissement des alliages à mémoire de forme influe sur la durée de vie utile de ces alliages pendant leur utilisation. En effet la dissociation de la martensite et la précipitation des constituants d'équilibre s'accompagnent d'une perte évolutive de l'effet mémoire de forme. Cette perte de l'effet de mémoire peut engendrer des conséquences redoutables particulièrement si elle intervient après une surchauffe accidentelle. Pour cette raison il faut connaître avec précision l'intervalle de la température où la cinétique de vieillissement sera trop rapide. D'autre part, sachant que les alliages AMF sont souvent utilisés en effet mémoire double sens, il est nécessaire de connaître la cinétique de vieillissement dans les conditions d'utilisation.

Le vieillissement de la structure hors d'équilibre (martensite), résulte d'une évolution des caractéristiques de la transformation thermo-élastique, responsable de l'effet mémoire de forme. Cette évolution se traduit souvent par un déplacement des points caractéristiques de la transformation vers des températures plus élevées. Le vieillissement affecte également l'hystérésis et l'étalement de la transformation : (martensite \longleftrightarrow phase mère).

CHAPITRE I
NOTIONS SUR LES AMF

NOTIONS SUR LES AMF

1) La transformation martensitique thermo-élastique des AMF :

La transformation martensitique est la cause de l'existence^{de} l'effet mémoire de forme. Elle s'effectue à partir d'une phase mère β stable à haute température qui se transforme en phase martensitique (basse température). Ce phénomène est très connu dans les aciers et c'est une transformation qui se produit sans diffusion des atomes (1).

Dans les aciers , l'austénite est de structure cubique à faces centrées ; elle se transforme en domaines de structure cubique centré ou tétragonal centré. De tels domaines se présentent soit sous forme lenticulaire soit sous forme de plaquettes allongées. Les structures cristallines créées par ces transformations sont appelées « martensites » et les transformations de réseau sans diffusion atomique sont appelées « transformations martensitiques ». Donc les transformations martensitiques sont des transformations de phases qui s'effectuent dans l'état solide des matériaux .

Dans les changements de phase à l'état solide on peut distinguer deux types : par diffusion ou par cisaillement (displacive) . Dans les transformations par diffusion : la nouvelle phase est formée par un déplacement aléatoire des atomes sur des distances relativement longues . La diffusion s'effectue à grande distance car la nouvelle phase possède une composition chimique différente de la matrice c'est pour cela que cette transformation dépend du temps et de la température . Par contre les transformations par cisaillement ne demandent pas des mouvements à longues distances : dans cet état , la composition chimique de la phase mère et le produit de transformation sont les mêmes . En général ces transformations se propagent indépendamment du temps , par un mouvement de l'interface qui sépare les deux phases (2).

1-1) La germination et la croissance :

1-1-a) La germination :

La transformation directe (Martensite \longrightarrow Austénite) se produit par la germination et la croissance de la martensite dans le réseau de l'austénite , le processus débute quand ΔG^{A-M} sera égal à ΔG^{A-M} à la température (M_s) . Le même principe pour la transformation inverse (Austénite \longrightarrow Martensite) ; elle se produit par germination et croissance de l'austénite dans le réseau de la martensite , la transformation ne débute que lorsque ΔG^{m-A} soit égal à ΔG^{m-A} à la température (A_s) . Cette barrière énergétique est due essentiellement à l'énergie dissipée par la friction et à des termes d'énergie non chimiques comme celle liée à la création d'interfaces (3,4).

1-1-b) La croissance :

La croissance de la martensite thermo-élastique est régie par la formation de plusieurs variantes dont les cisaillements respectifs se compensent de façon à ce que le matériau ne change pas de forme macroscopique . Ce qui explique que la déformation associée à chaque variante est compensée par celle des autres variantes , ce qui minimise l'énergie totale d'accommodation .

TONG et WAYMAN ont constaté qu'au cours du refroidissement la première plaquette de martensite qui se forme à $T = M_s$ est la dernière à disparaître lors du réchauffage à $T = A_f$ et que la dernière qui se forme au refroidissement à $T = M_f$ est la première à disparaître au réchauffage à $T = A_s$ (5) .

1-2) La réversibilité de la transformation :

La transformation martensitique ne se produit que lorsque l'énergie libre de la martensite soit inférieure à celle de l'austénite ($\Delta G^{A-M} < 0$), cette transformation se fait pour les températures inférieures à une température critique T_0 (Voir la figure (I-1)). La phase qui possède l'énergie libre la plus basse est la plus stable (2).

Les transformations martensitiques dans les alliages à mémoire de forme sont caractérisées par les quatre points de transformation (Voir la figure (I-2)) :

M_s , M_f , A_s , A_f on les définit comme suit :

- ♣ Point M_s : c'est la température d'apparition du premier germe de la martensite dans le réseau de l'austénite lors du refroidissement .
- ♣ Point M_f : c'est la température à laquelle on obtient 100 % de la martensite .
- ♣ Point A_s : c'est la température où on observe l'apparition du premier germe d'austénite dans les plaquettes de martensite lors du réchauffage .
- ♣ Point A_f : c'est la température pour laquelle on obtient 100% de l'austénite (6).

La transformation martensitique thermo-élastique est aussi caractérisée par (Voir la figure (I-2)) :

- ♣ L'hystérésis « H_f » largeur du cycle à mi- hauteur .
- ♣ L'étalement au chauffage : $E_c = A_f - A_s$.
- ♣ L'étalement au refroidissement : $E_r = M_s - M_f$.

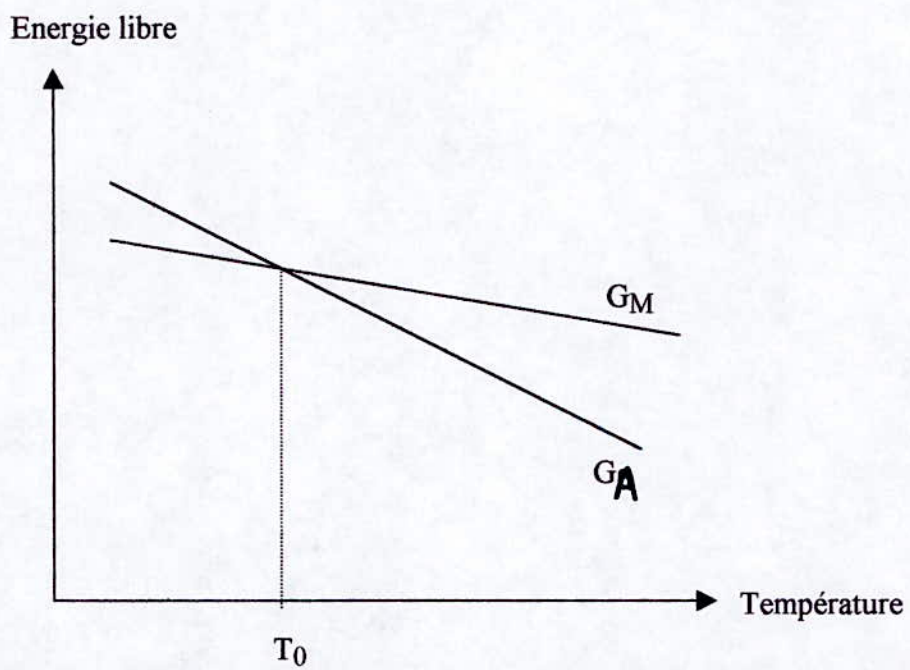


Figure (I-1) : Energie libre des phases austénitique et martensitique en fonction de la température (2).

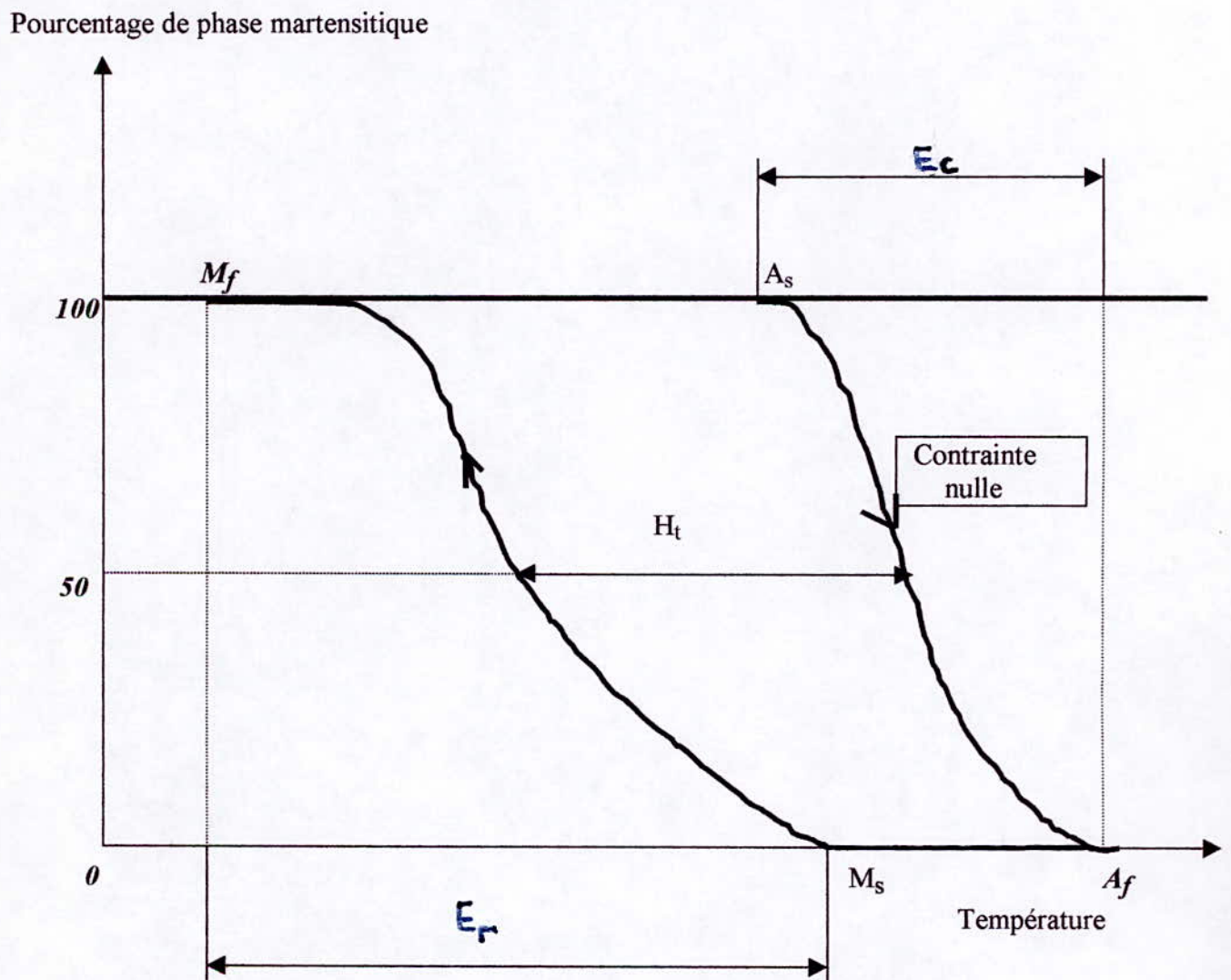


Figure (I-2) : Evolution schématique de la fraction volumique de martensite transformée en fonction de la température pour un (AMF).

Suivant l'allure des courbes et les valeurs prises par l'étalement on distingue trois classes de transformations :

- ♥ Transformation thermo-élastique de type I :

$$M_f < M_s < A_s < A_f \text{ (Voir la figure (I-3-a)) .}$$

- ♥ Transformation thermo-élastique de type II :

$$M_f < A_s < M_s < A_f \text{ (Voir la figure (I-3-b)) .}$$

- ♥ Transformation par « burst » ou (transformation explosive) où la germination et la croissance sont quasi-instantanées , l'hystérésis est importante (Voir la figure (I-3-c)) (6,7) .

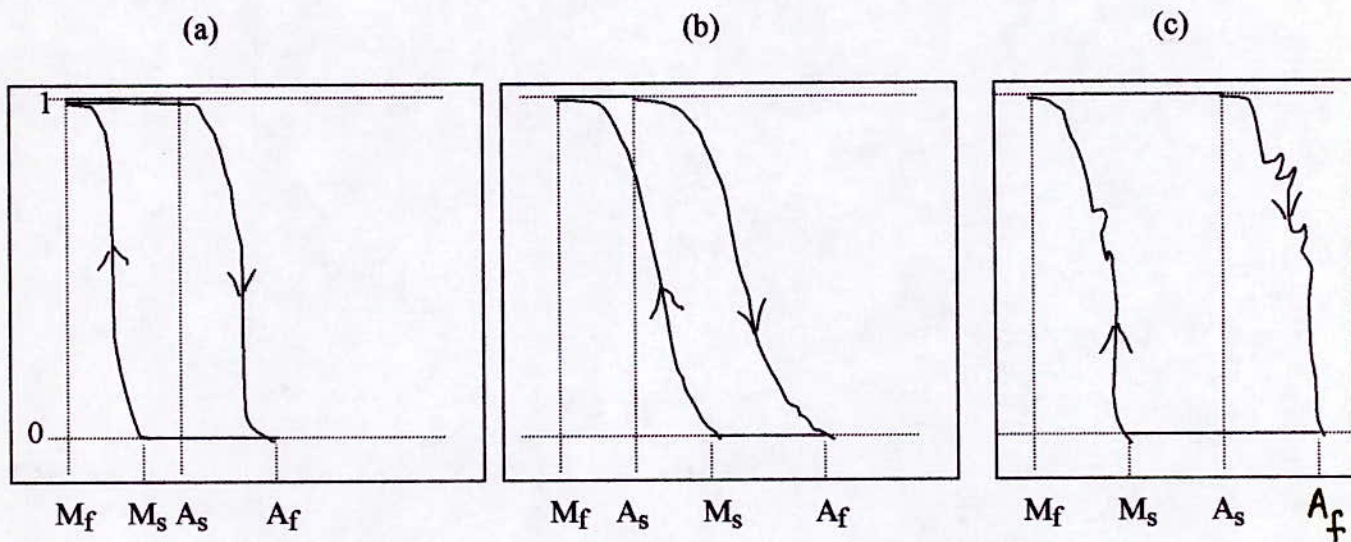


Figure (I-3) : Les différents types de transformation martensitiques .

1-3) L'effet mémoire simple sens (EMSS) :

Un échantillon AMF préalablement trempé (structure martensitique) ne change pas de forme pendant un cyclage thermique entre deux températures $T_1 < M_f$ et $T_2 > A_f$. Cependant , si ce même échantillon est déformé à la température T_1 , puis réchauffé à la température T_2 , il retourne à sa forme initiale lors du réchauffage (Voir la figure (I-4)) .

L'effet mémoire de forme ne peut-être réactivé que par la déformation de l'échantillon en phase martensitique une autre fois , autrement dit , L'EMSS est un phénomène non répétitif .

Pour expliquer ce phénomène , il est envisagé que la formation de la martensite est une distorsion d'une maille carrée en une maille losange . IL y'a quatre façon pour obtenir un losange à partir d'un carré (Voir la série de flèches figure (I-5-a)) . Une fois qu'une orientation rhombique particulière est formée en donnant une variante , celle-ci peut retrouver sa forme originale (maille carrée) seulement par inversion du sens de la distorsion (inversion de la flèche) . Ceci est la nature de l'effet mémoire simple à l'échelle atomique .

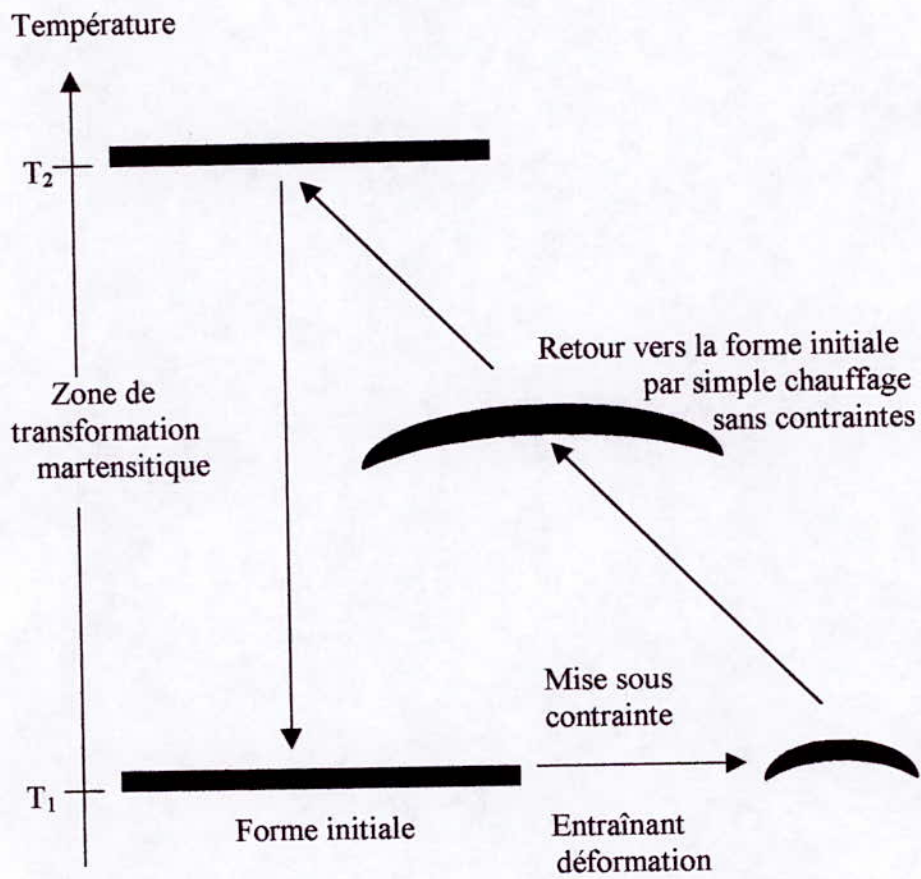


Figure (I-4) : L'effet mémoire simple .

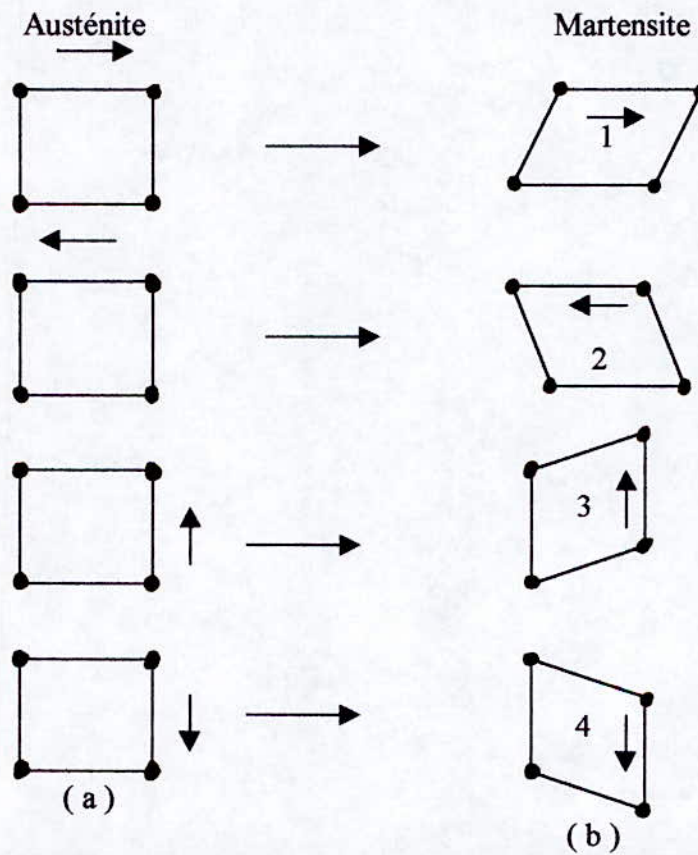


Figure (I-5) : Schéma montrant les possibilités de formation des losanges de martensite à partir des carrés de l'austénite .

Le phénomène d'autoaccommodation conduit à la formation d'un groupe de quatre variantes rhombiques de tailles équivalentes (Voir la figure (I-6)). En élargissant l'échelle , on obtient un spécimen martensitique de section ABCD (Voir la figure (I-7)).

Si on applique une contrainte de traction dans le sens de la flèche sur ce spécimen , on constate que trois variantes (1 , 2 , et 4) deviennent instables , seule la variante 3 favorablement alignée dans le sens de la contrainte appliquée va croître au détriment des autres variantes .

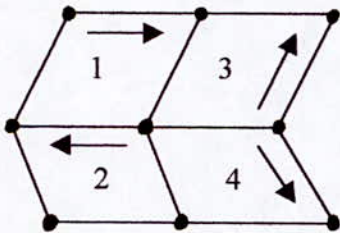


Figure (I-6) : Les quatre orientations rhombiques de martensite formant un groupe de variantes autoaccommodantes.

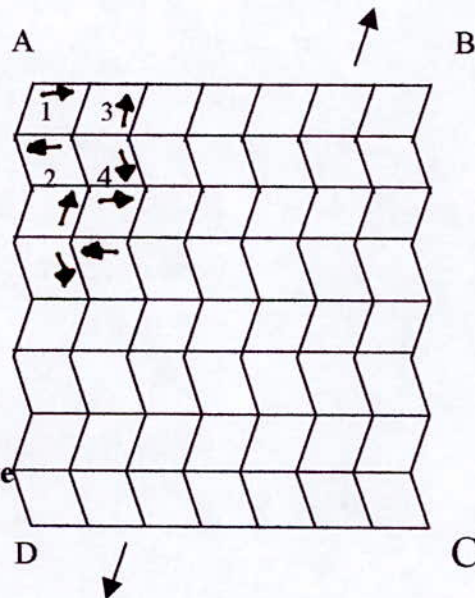
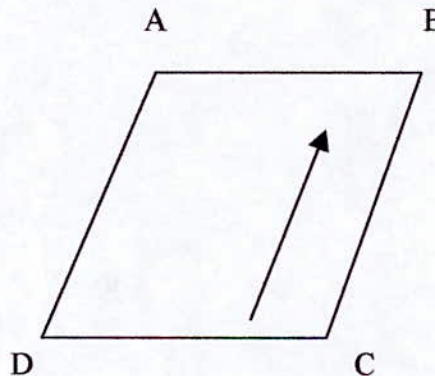


Figure (I-7) : Spécimen martensitique composé par Les groupes autoaccommodantes de la figure (I-6).
Les flèches du haut et du bas représentent le sens d'application de la contrainte .

Cette croissance s'effectue progressivement par le mouvement du plan d'accolement des variantes. Si la contrainte est suffisante, on peut éventuellement obtenir un cristal monovariant de martensite qui a la flèche de haut comme l'orientation de la figure (I-8).

**Figure (I-8) : Cristal monovariant ,
résultant de la
déformation de la
section ABCD
de la figure (I-7) .**



Au réchauffage au-dessus de A_f , la réversion s'effectue par le retour du sens des mouvements distorsions redonnant la forme carrée.

Ce comportement représente la base macroscopique de l'effet mémoire obtenu lors d'un réchauffage éventuel en austénite.

1-4) L'effet mémoire double sens (EMDS) :

C'est un passage réversible d'une forme « haute température » (état 1) à une forme « basse température » (état 2) (Voir la figure (I-9)), par un simple changement thermique en l'absence de toute contrainte appliquée. Ce comportement s'obtient par un traitement thermo-mécanique dit « éducation ».

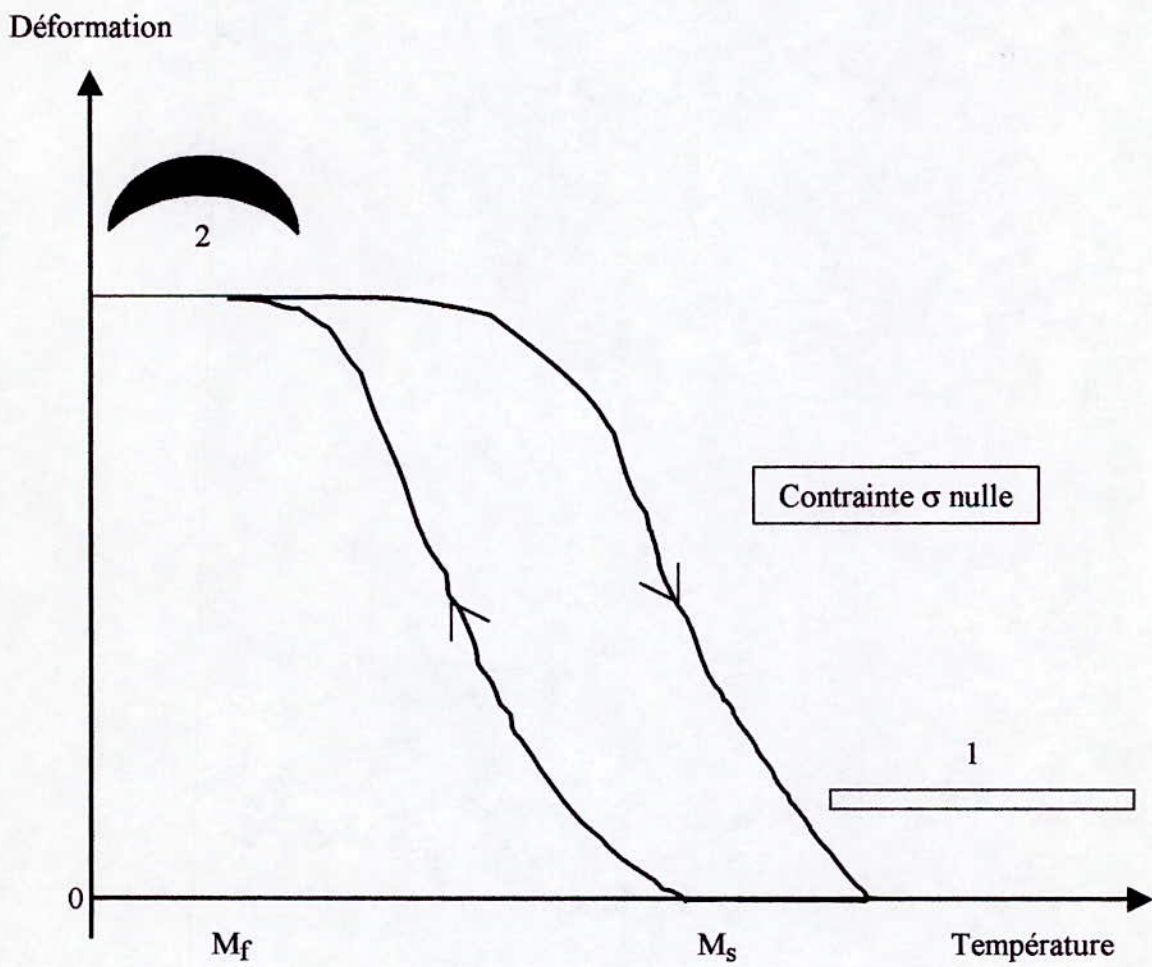


Figure (I-9) : L'effet mémoire double sens .

2) Le système Cu-Al-Ni :

2-1) Les phases d'équilibre :

Dans un diagramme d'équilibre du système Cu-Al (Voir la figure (I-10)) on peut rencontrer les phases suivantes :

2-1-1) La phase β :

C'est une phase primaire , de concentration voisine de composition stœchiométrique Cu_3Al , stable seulement au-dessus de 580°C . La phase β est de structure cubique centrée avec un paramètre cristallin ($a = 5,82 \text{ \AA}$) est désordonnée (8,9) .

2-1-2) La phase γ_2 :

La phase γ_2 de composition stœchiométrique Cu_9Al_4 , elle possède une structure cubique complexe , à maille géante . cette dernière est dure , fragile et peu conductrice . Il faut noter aussi que cette phase confère à l'alliage des propriétés mécaniques peu intéressantes (4,10,11).

2-1-3) La phase α :

Cette phase se forme soit directement au refroidissement de la phase liquide pour de faibles teneurs en Aluminium , soit par la décomposition de la phase β .

Cette solution solide se cristallise selon le système cubique à faces centrées de paramètre du réseau qui varie en fonction de la teneur en Aluminium , à la température ambiante pour des teneurs en Aluminium varie de 0 à 9 % en poids il varie de 3,61 jusqu'à $3,66 \text{ \AA}$.

Cette phase est malléable à chaud et à froid , sa résistance augmente avec la teneur en Aluminium mais sa conductibilité électrique diminue . Il faut tenir compte aussi de l'influence bénéfique de cette phase sur l'aptitude au formage à froid de ces alliages (4,11) .

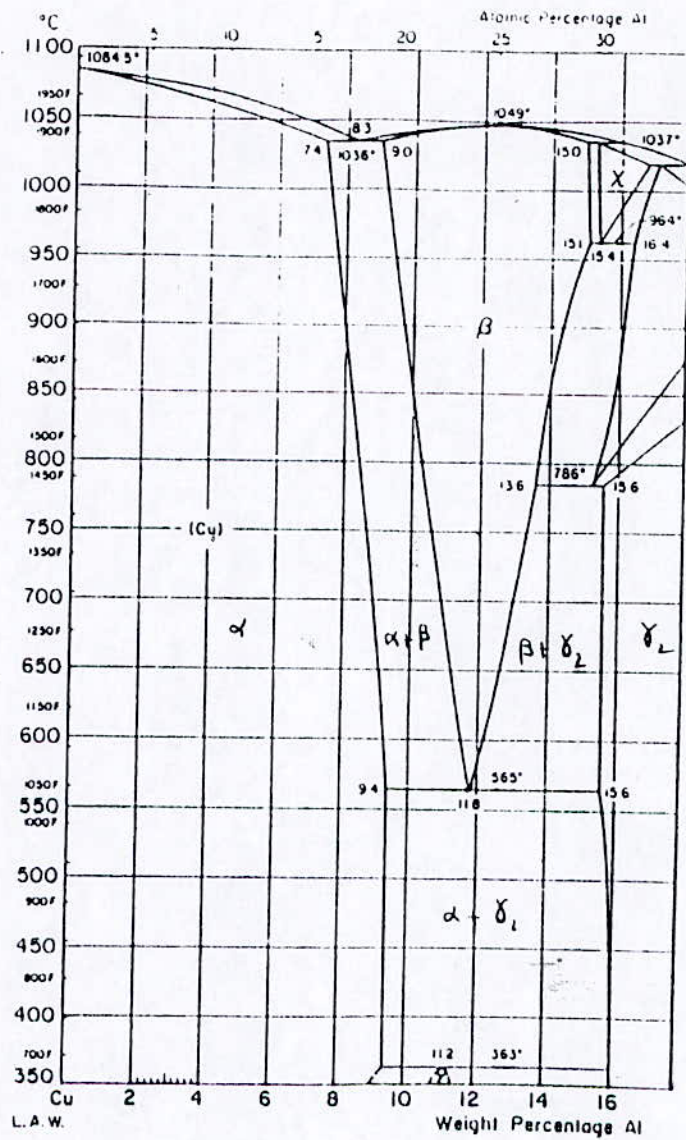


Figure (I-10) : Diagramme d'équilibre Cu-Al .

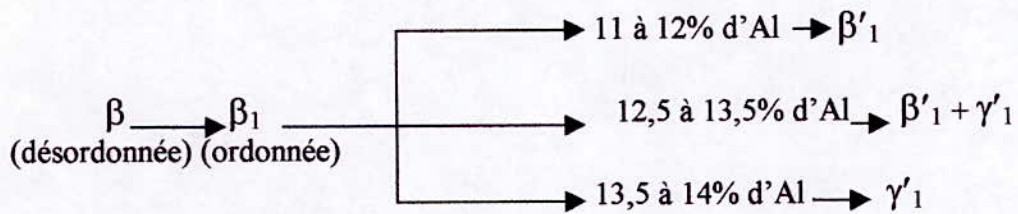
2-1-4) Influence de l'addition de nickel :

L'addition de nickel de quantité inférieure à 5 % influe essentiellement sur la composition de l'eutectoïde en augmentant la teneur en Aluminium (12) . Le nickel entraîne certaines modifications comme la formation de la nouvelle phase (NiAl) de désignation β'_2 cette dernière est relativement très stable. L'addition de nickel au mélange binaire Cu-Al , lors d'un refroidissement lent à partir d'une température du domaine monophasé (β) , résulte une transformation eutectoïde supplémentaire (Voir la figure(I-11)) (13,14) . La structure métallographique de ce nouveau système eutectoïde ($\alpha + \beta'_2$) est très identique à celle de l'eutectoïde ($\alpha + \gamma_2$) (15) . Les phases β'_2 et γ_2 sont difficilement discernables par diffraction des RX , le paramètre cristallin de la phase γ_2 est le triple à celui de la phase β'_2 et la plupart des raies de diffraction pour les deux phases sont confondues .

2-2) Les phases hors d'équilibre :

La réaction eutectoïde s'effectue si la vitesse de refroidissement de l'alliage est très lente , surtout si la teneur de l'Aluminium est considérable . Si le refroidissement était rapide (trempe) , la décomposition eutectoïde ne se produira plus . Toutefois la phase β n'est pas conservée telle qu'elle jusqu'à l'ambiante . A partir d'une température critique elle subit une transformation de type ordre-désordre . Au dessous de cette dernière il se forme un ordre DO_3 à grande distance : la phase β_1 est de structure cubique centrée ($a = 5,82 \text{ \AA}$) .

Lorsque la phase β_1 subit un refroidissement rapide elle peut donner trois types de martensite suivant la teneur en Aluminium , par exemple dans le système binaire Cu-Al on peut distinguer trois zones : (Voir la figure (I-12)) .



Pour le système Cu-Al avec 4 % de Ni , une étude systématique a permis de définir les zones d'existence des deux types de martensite β'_1 et γ'_1 (Voir la figure (I-13)) (5,10) .

Température (°C)

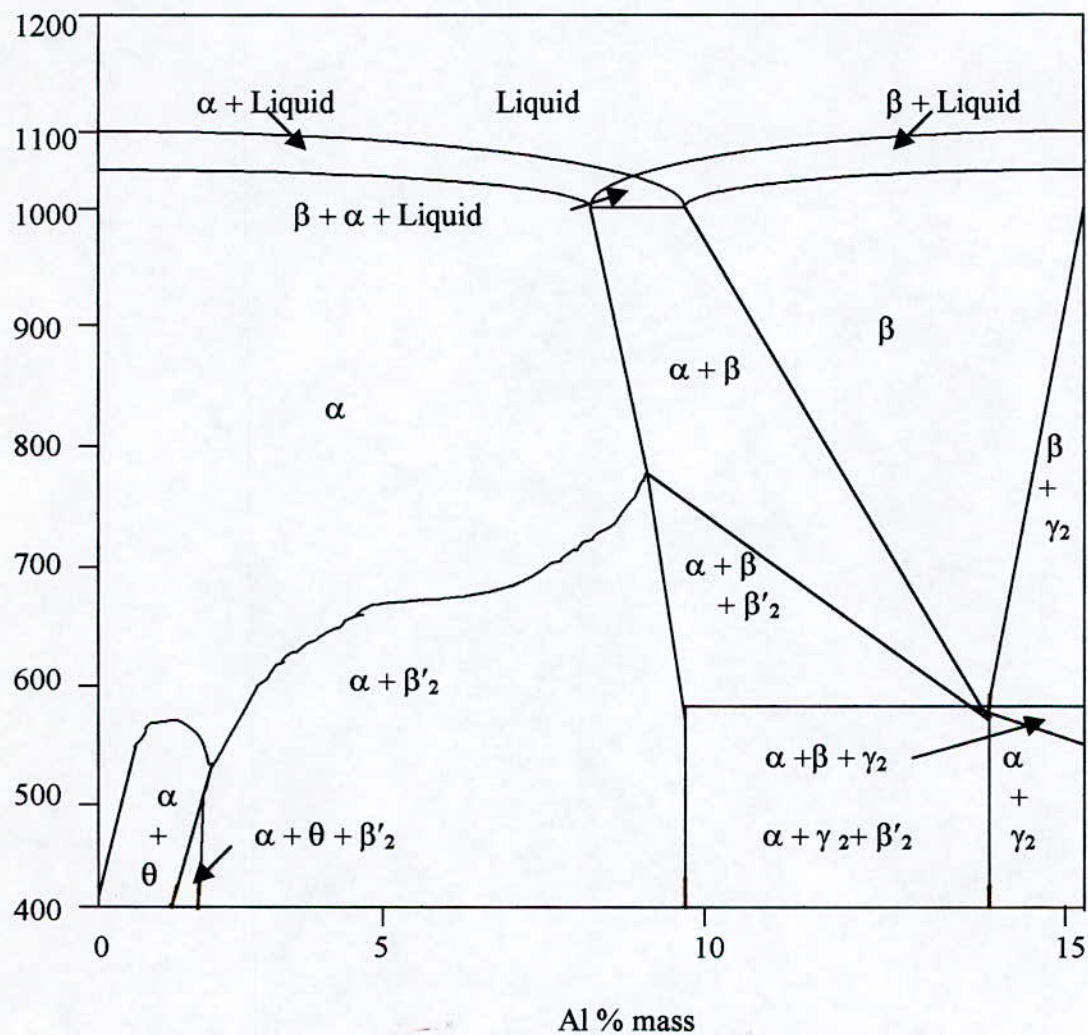


Figure (I- 11) : Coupe verticale du diagramme d'équilibre Cu-Al-Ni (pour 3% Ni) (13).

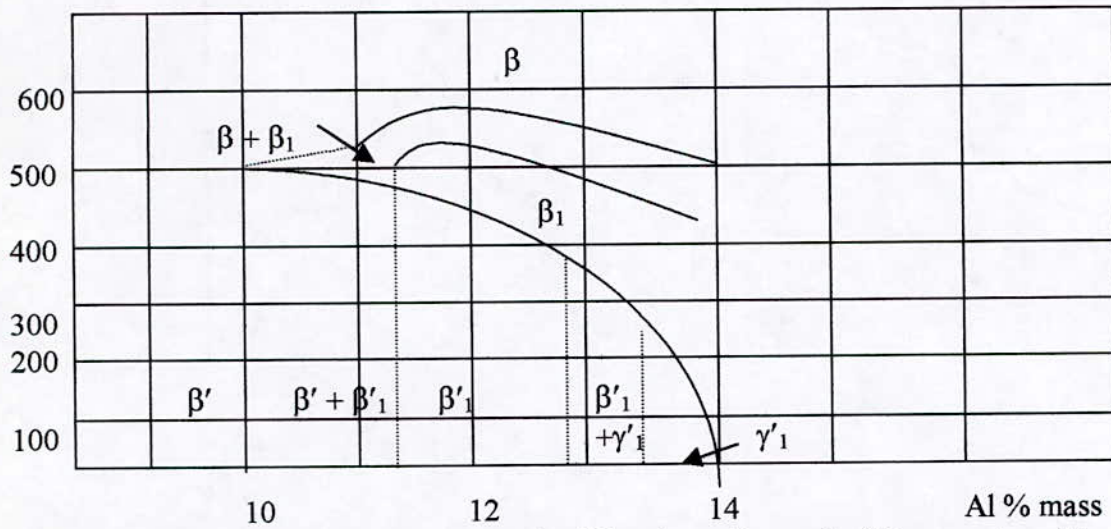


Figure (I-12) : Transformations hors équilibre lors d'un refroidissement rapide depuis le domaine monophasé β .

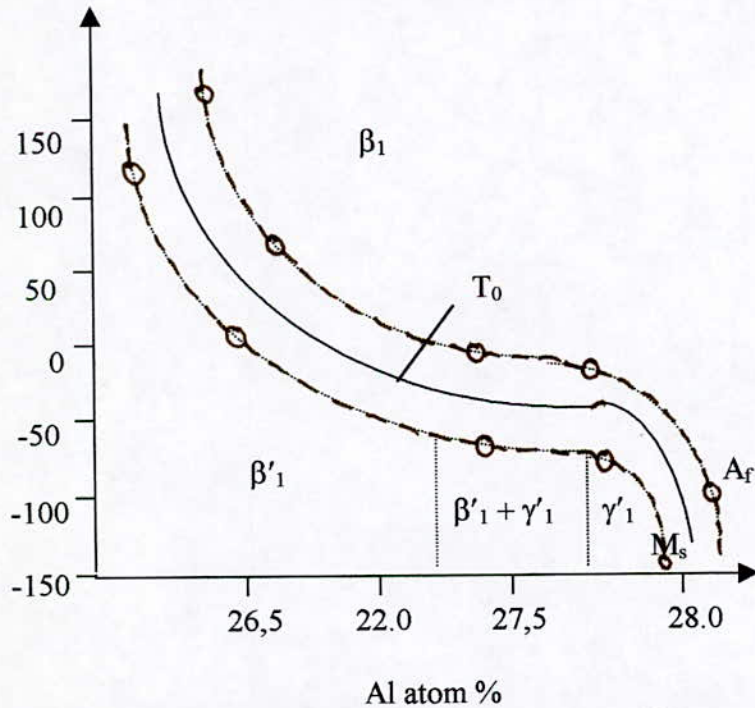


Figure (I-13) : Diagramme de phases martensitiques en fonction de la teneur en Al (Ni = 5 %) .

Le tableau ci-dessous (Voir tableau (I-14)) illustre les principales caractéristiques des phases d'équilibre et hors d'équilibre du diagramme Cu-Al-Ni pour des compositions voisines de Cu_9Al_4 .

Phase	Structure	a_0 (nm)	b_0 (nm)	c_0 (nm)	Remarques
β	c.c désordonnée A2	0,2917			12,5 % Al
α	c.f.c désordonnée	0,361-0,366			0-9 % Al
γ_2	cubique complexe	0,8699			Cu_9Al_4 phase intermétallique (18).
α_2	c.f.c ordonnée	0,3678			10,8-11,8 % Al
β_1	cubique ordonnée $L2_1$	0,5836			L'ordre s'établit en deux étapes
β'_1	orthorhombique ordonnée 18R	0,4494	0,5194	0,3819	Martensite avec défauts internes (16).
γ'_1	orthorhombique ordonnée 2H	0,43896	0,53424	0,42244	Cu-13,7 % Al-4 % Ni (17).
β'_2	Structure type C_5C1 B2	0,289			composé intermétallique NiAl (18).

Tableau (I-14) : Caractéristiques des phases d'équilibre et hors d'équilibre du diagramme Cu-Al-Ni pour des compositions voisines de Cu_9Al_4 .

3) Comportement au vieillissement des AMF :

La seule transformation qui peut-être responsable des phénomènes de mémoire de forme c'est la transformation martensitique , elle s'effectue sans diffusion mais elle peut-être perturbée par des phénomènes contrôlés par diffusion (2).

3-1) Vieillissement en phase martensitique : Stabilisation

Pour des températures nettement supérieures à la température ambiante , on constate après un maintien prolongé en dessous de la température A_s une transformation inverse anormale , comme l'indique la figure (I-15) . Les points A_s et A_f décalés vers les hautes températures toujours avec 100 % de transformation inverse , le point A_s augmente et la transformation inverse n'est que partielle : c'est la martensite stabilisée .

On cite deux causes principales qui sont à l'origine de ce phénomène : Stabilisation

- ◆ L'évolution structurale de la martensite .
- ◆ Le piégeage des interfaces par les défauts de trempes type lacunaire .

Pour résoudre ce problème , il faut abaisser le taux de lacunes que l'on trouve dans les deux processus . Donc il faut procéder à un traitement thermique adapté qui consiste globalement en une trempes étagée au dessus de la température M_s (19).

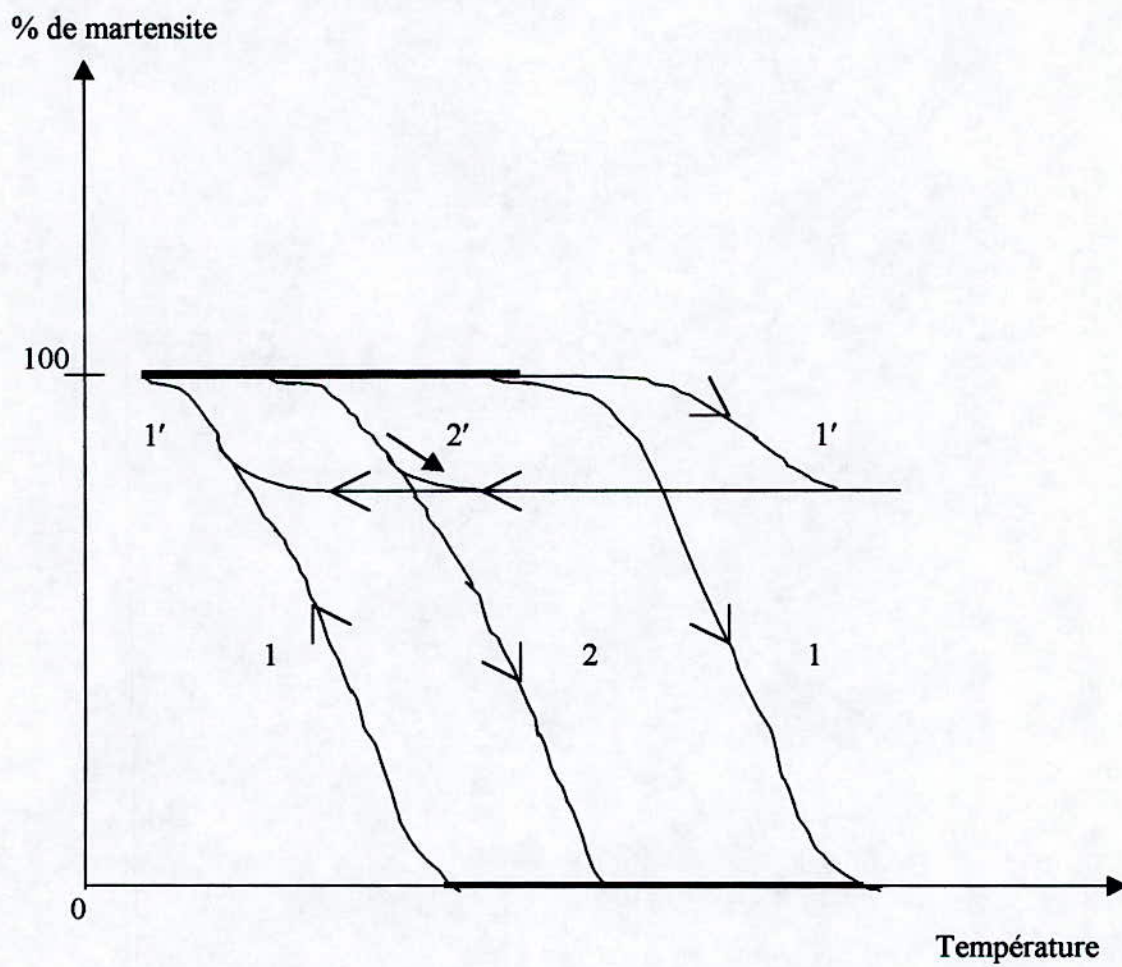


Figure (I-15) : Représentation schématique de la stabilisation (2).

- 1 – Première montée décalée vers les hautes températures , il y'a 100 % de transformation inverse .
- 2 – Première montée décalée vers les hautes températures et transformation inverse incomplète ; les cycles suivants sont à la température « normale » mais la transformation reste partielle (2).

3-2) Vieillessement en phase mère (β) :

On a constaté que la phase β se transformant en martensite est métastable ; par la sensibilité de la diffusion à la température moyenne , il y'aura une évolution vers l'équilibre thermo-dynamique, autrement dit la tendance à la précipitation .

Dans les cas des alliages Cu-Al-Ni , le problème n'est plus facile, il faut tenir compte de l'existence de la transformation péritéctoïde vers 350°C (phase α_2) , cependant , on observe de manière générale une apparition des phases γ_2 et α . Au cours de ces précipitations la phase β restante change de composition ce qui explique qu'il y'a une modification de sa température de transformation martensitique .

A titre d'exemple : un alliage Cu-Al-Ni contenant 4 % Ni ayant une température M_s vers 200°C commence à se dégrader pour 25h à 250°C (19) .

CHAPITRE II
METHODES EXPERIMENTALES

METHODES EXPERIMENTALES

1) L'observation métallographique :

1-1) Préparation des échantillons :

◆ Le polissage mécanique :

La micro-géométrie souhaitée peut-être obtenue par enlèvement mécanique de micro-copeaux avec des outils très fins : les abrasifs .

Pour des raisons de rendement (vitesse de polissage) , on utilise d'abord des abrasifs gros (220 ,320 , 400) , puis des abrasifs les plus fins (1000 ,1200) .

La finition est réalisée grâce à la pâte d'alumine étalée sur feutre afin d'obtenir des surfaces lisses et brillantes .

◆ L'attaque chimique :

On utilise les réactifs chimiques pour révéler la structure . A cet effet , le réactif utilisé est préparé selon les proportions suivantes :

- 1 gramme de Fe_3Cl (Tétra chlorure de fer) .
- 20 ml d' HCl (acide chloridrique) .
- 100 ml H_2O (l'eau distillée) .

La durée de l'attaque est ~ 35 secondes .

1-2) L'observation au microscope optique :

La microscopie optique est un procédé qui permet de caractériser la microstructure des matériaux . Elle peut permettre également une observation des différentes phases en présence , de la taille des grains et de défauts éventuels . A condition qu'il ait une possibilité d'avoir une transformation martensitique sous microscope , on peut aussi réaliser des observations phénoménologiques qui concernent l'apparition et la disparition des variantes de martensite dans un alliage à mémoire de forme (2) .

2) La dureté :

La mesure de la dureté est effectuée sur une machine de type CONTROLAB à platine inversée .

L'échantillon est fixé sur la table (platine) , le pénétrateur et l'objectif sont placés simultanément contre l'échantillon sur un même bloc ; une manette sert à interchanger entre la position de l'objectif et celle du pénétrateur sur l'échantillon . La charge est calculée à partir d'une échelle graduée qui figure sur l'oculaire ; il existe une table de conversion entre le nombre de graduations et la charge appliquée par le pénétrateur (en gramme) , l'empreinte du pénétrateur est mesurée par comparaison avec une empreinte qui lui est superposée , dont les dimensions sont réglés à l'aide d'une vis micrométrique placée sur le porte échantillon .

La formule qui permet de calculer la dureté Vickers (H_V) est définie comme suit :

$$H_V = 0.189 \frac{F}{d^2}$$

Sachant que :

F : • charge appliquée en (\mathcal{N}).

d : • diagonale moyenne de l'empreinte en (mm).

3) La diffraction des rayons X :

On utilise des rayons X qui sont des ondes électromagnétiques de valeur de longueur d'onde comprise entre 0,1 et 10 Å. Les rayons X qui ont des longueurs d'ondes voisines de 1 Å sont utilisées en radiocristallographie, ordre de grandeur des distances interatomiques dans les cristaux métalliques.

Lorsqu'un matériau métallique reçoit un faisceau de rayon X, une partie de ce faisceau pénètre dans le matériau ; cette partie est déviée : une part pour la transmission (si l'échantillon est suffisamment mince), et l'autre pour l'absorption. Dans le cas d'un matériau cristallin, la seconde partie du faisceau est rediffusée c'est à dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde que le rayonnement incident mais ses directions sont différentes que celles du faisceau incident. La diffraction des rayons X par les cristaux est basée sur ce dernier phénomène (20).

4) L'analyse calorimétrique différentielle :

Les transformations martensitiques présentent un effet endothermique au chauffage. Par convention l'effet endothermique est désigné par un pic vers le haut, et l'effet exothermique vers le bas. Le début et la fin des pics peuvent-être définis comme températures de transformations (2).

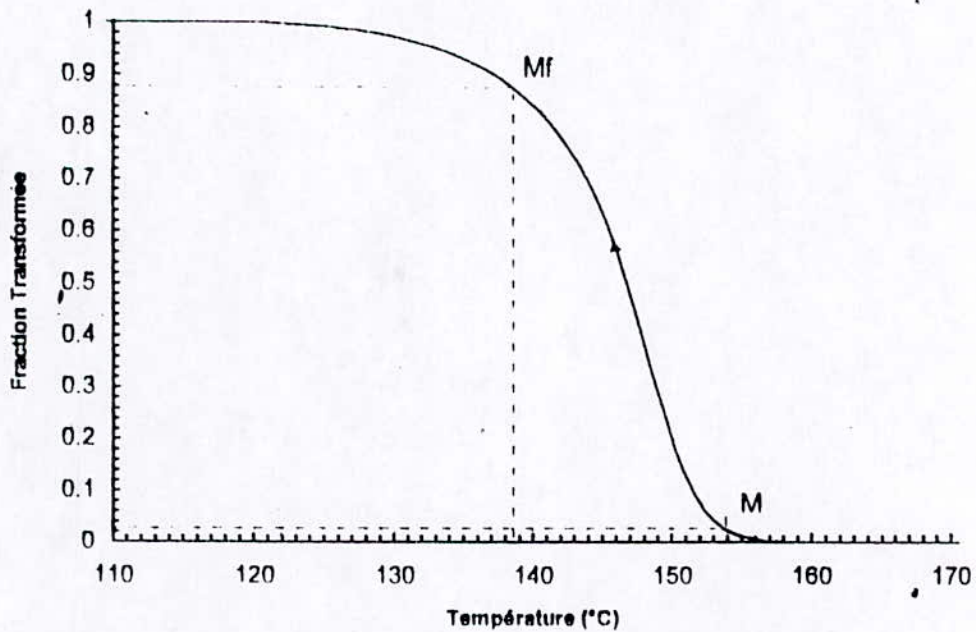
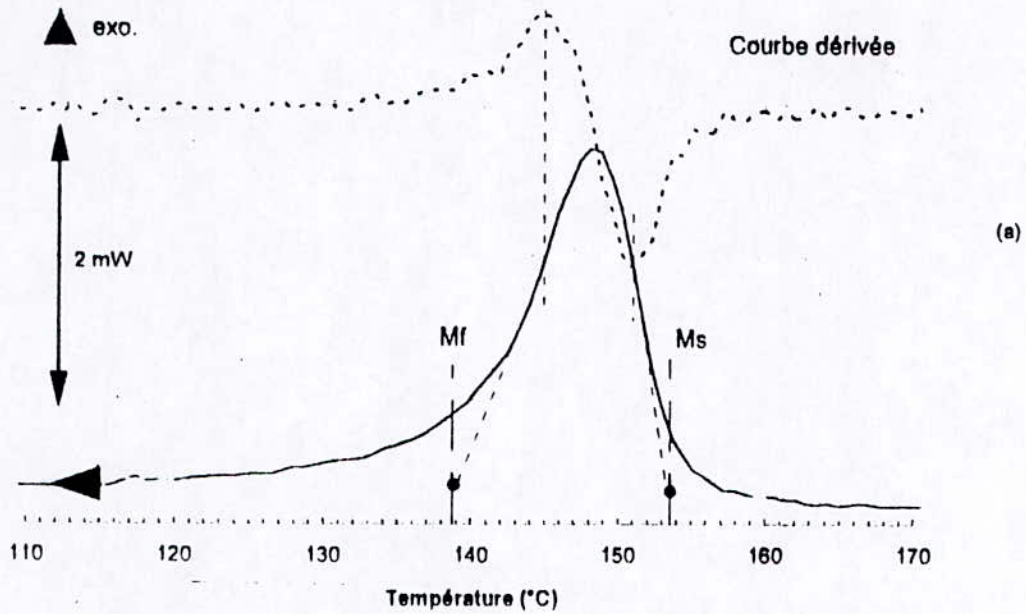
Cette technique sert aussi à déterminer :

- ♣ Les points de transformation A_s , A_f , M_s , M_f
- ♣ L'étalement et l'hystérésis de la transformation .
- ♣ L'enthalpie de la transformation .
- ♣ Les fractions de martensite transformée .
- ♣ Finalement le tracé des courbes de transformation $Y = f(\theta)$.

La figure (II-1) illustre les courbes typiques enregistrées par calorimétrie ($\delta Q / \delta \theta = f(\theta)$) .

La construction des courbes $Y = f(\theta)$ à partir des courbes enregistrées se fait d'abord : il faut considérer que la quantité de matière transformée lors du refroidissement à la température T_1 ($M_f < T_1 < M_s$) est proportionnelle à la quantité de chaleur dégagée . Si l'aire total du pic au refroidissement est « S_{tr} » la fraction d'austénite transformée en martensite à la température T_1 est égal au rapport (S_1 / S_{tr}) . De même la fraction de martensite non transformée à la température T_2 ($A_s < T_2 < A_f$) , est égal rapport (S_2 / S_{tc}) avec S_{tc} est l'aire totale du pic au chauffage (voir la figure (II-1)) .

- ♣ S_1 : désigne la quantité d'austénite transformée en martensite .
- ♣ S_2 : désigne la quantité de martensite non transformée (6,21) .



**Figure (II-1) : (a) Exemples de diagramme DSC obtenu lors du refroidissement de la phase mère depuis les hautes températures . Les points caractéristiques de la transformation martensitique sont déterminés par la méthode onset .
 (b) Courbe donnant la fraction de martensite formée en fonction de la température .**

CHAPITRE III

LE MATERIAU ET LES TRAITEMENTS DE VIEILLISSEMENT

LE MATERIAU ET LES TRAITEMENTS DE VIEILLISSEMENT

1) Composition chimique du matériau de base :

L'alliage utilisé pour cette étude contient la composition nominale suivante :

- ♣ 83 % masse Cu .
- ♣ 13 % masse Al .
- ♣ 4 % masse Ni .

2) Structure de trempe :

Les échantillons prélevés à partir d'un ruban d'épaisseur 5mm et de largeur 8mm ont subi un traitement de trempe à l'eau . La conduite de l'opération se résume comme suit :

- ◆ Chauffage à 750°C , afin d'obtenir le domaine monophasé β .
- ◆ Maintien à cette température pendant 15 mn .
- ◆ Trempe à l'eau à 20°C .

La température d'homogénéisation choisie (750°C) et le temps de maintien de 15 mn sont suffisants pour obtenir une homogénéisation optimale sans toutefois influe sur la taille initiale des grains .

La structure obtenue au cours du ce traitement est typiquement martensitique . Les aiguilles de martensite sont souvent alignés en gradins et différents de la structure martensitique des aciers ordinaires (Voir la micrographie (III-1)) .

3) Evolution de la structure de trempe au cours d'un réchauffage lent :

Afin d'obtenir les différentes évolutions structurales se manifestant lors d'un réchauffage de la structure de trempe , on peut utiliser efficacement la méthode par DSC .

L'échantillon est prélevé à partir d'un barreau cylindrique puis pesé avec précision (± 1 milligramme) . Ensuite , il est placé dans le creuset et traité par chauffage sous flux d'argent à la vitesse de 2°C/ mn .

Les différentes évolutions (notées successivement (A, B, C, D et E)) enregistrées durant ce traitement sont présentées dans la figure (III-2) , on observe un premier pic (évolution A) correspondant à la transformation inverse de la martensite (Martensite $\rightarrow \beta_1$ phase mère) , suivi par un phénomène exothermique (évolution B) étalé sur un large intervalle de température de (220 à 350°C) . Cette évolution est la cause dominante du phénomène de vieillissement des AMF Cu-Al-Ni (22,23) . La transformation suivante (évolution C) , du fait de son comportement endothermique , elle correspond à la redissolution partielle des précipités formés antérieurement et particulièrement ceux ayant une interface cohérente avec la matrice . Cependant aux températures plus élevées (440-510°C) il se produit une décomposition rapide de la phase β_1 donnant les constituants d'équilibre ($\alpha + \gamma_2 + \text{Ni-Al}$) (évolution D) . En poursuivant le chauffage les constituants d'équilibre ainsi obtenus se redissolvent pour donner la phase β stable aux hautes

températures (évolution E) (24) .



Figure (III-1) : Structure martensitique d'un échantillon vieilli à $T= 260^{\circ}\text{C}$ pendant $t_v= 8\text{h}$ environ, $\times 100$.

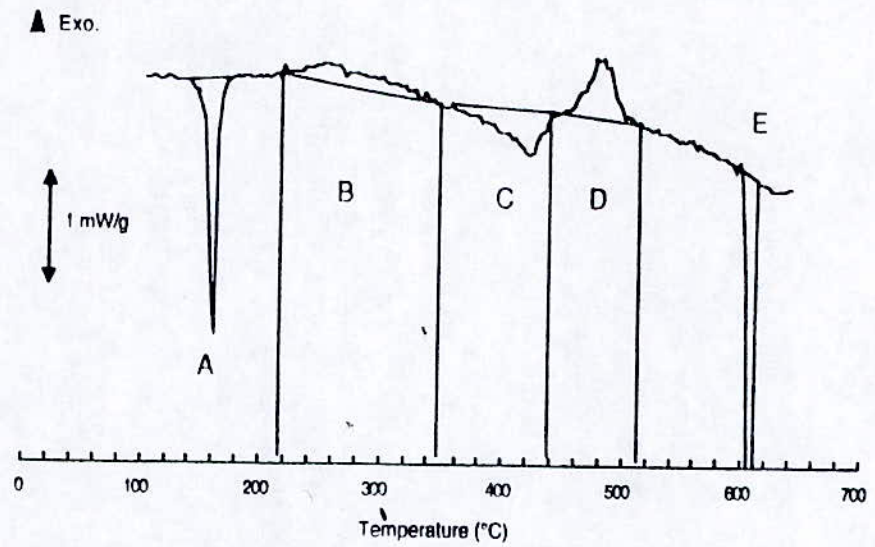


Figure (III-2) : Exemple typique d'un diagramme DSC enregistré durant un réchauffage lent ($2^{\circ}\text{C} / \text{mn}$) pour un alliage à mémoire de forme (23) .

4) Traitement de vieillissement :

D'après ce qui précède quele domaine du température où apparaissent les précipités responsables du phénomène de vieillissement situe entre (220 et 350°C) . Ces précipités se manifestent dès le premier cycle du chauffage après trempé . Les propriétés de la martensite d'un échantillon trempé puis réchauffé au dessous de cet intervalle de température se dégradent considérablement .

A cet effet , la température de vieillissement choisie pour cette étude est de 260°C ; elle correspond au sommet du pic de la transformation (B) (Voir la figure (III-3)) . Les durées de vieillissement s'échelonnent entre 10 mn et 2 mois environ .

Après chaque traitement d'une durée déterminée (Voir la figure (III-4)), un échantillon est retiré du four de traitement puis refroidi à l'air avant d'être enrobé à froid , poli puis attaqué chimiquement.

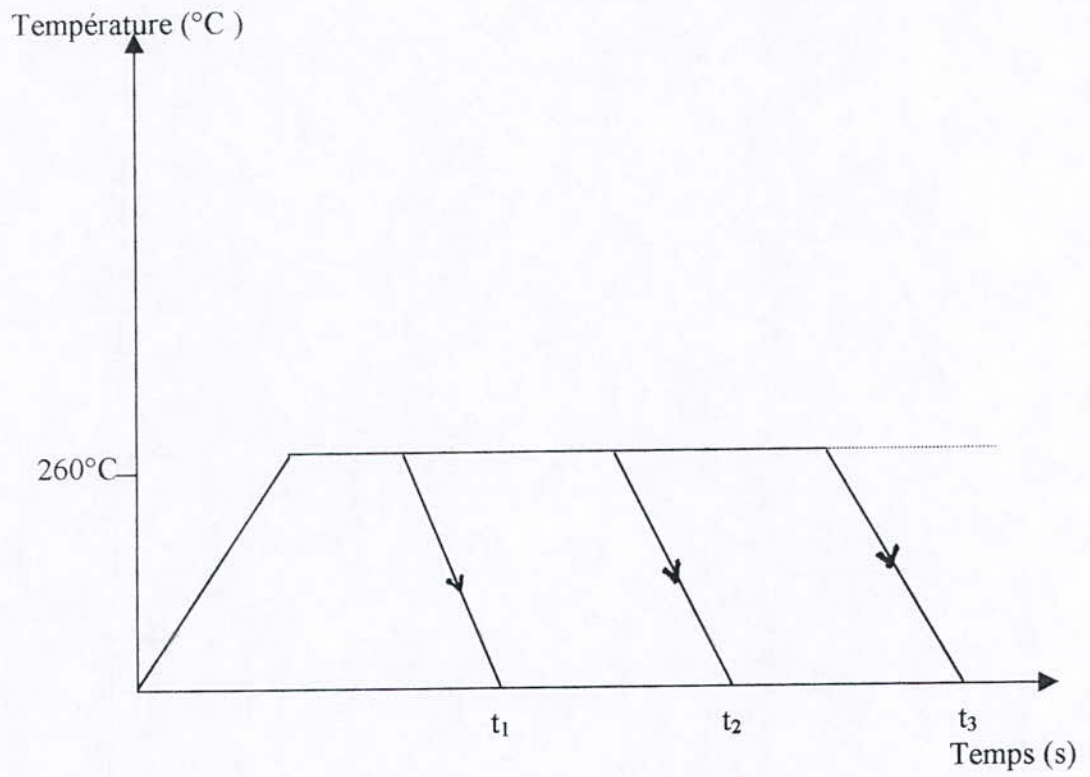


Figure (III-4) : Schéma montrant la conduite des essais .

CHAPITRE IV

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

1) Résultats de l'étude métallographique :

Après les traitements de vieillissement , l'observation métallographique devrait nous permettre de caractériser les précipités formés . Ceci serait possible si la taille de ces précipités est relativement grande pour qu'elle puisse être résolue par le microscope optique . Dans le cas présent les précipités de phase d'équilibre formés durant le vieillissement n'ont pu être observés (Voir les micrographies de la page 38).

2) Résultats de la dureté :

Les mesures de dureté ont été effectuées à l'aide d'une machine de type CONTROLAB à platine inversée sous une charge de 15 kgf (cône de diamant charge 15kgf). Les résultats des testes de dureté sont résumés dans le tableau de la page 39.

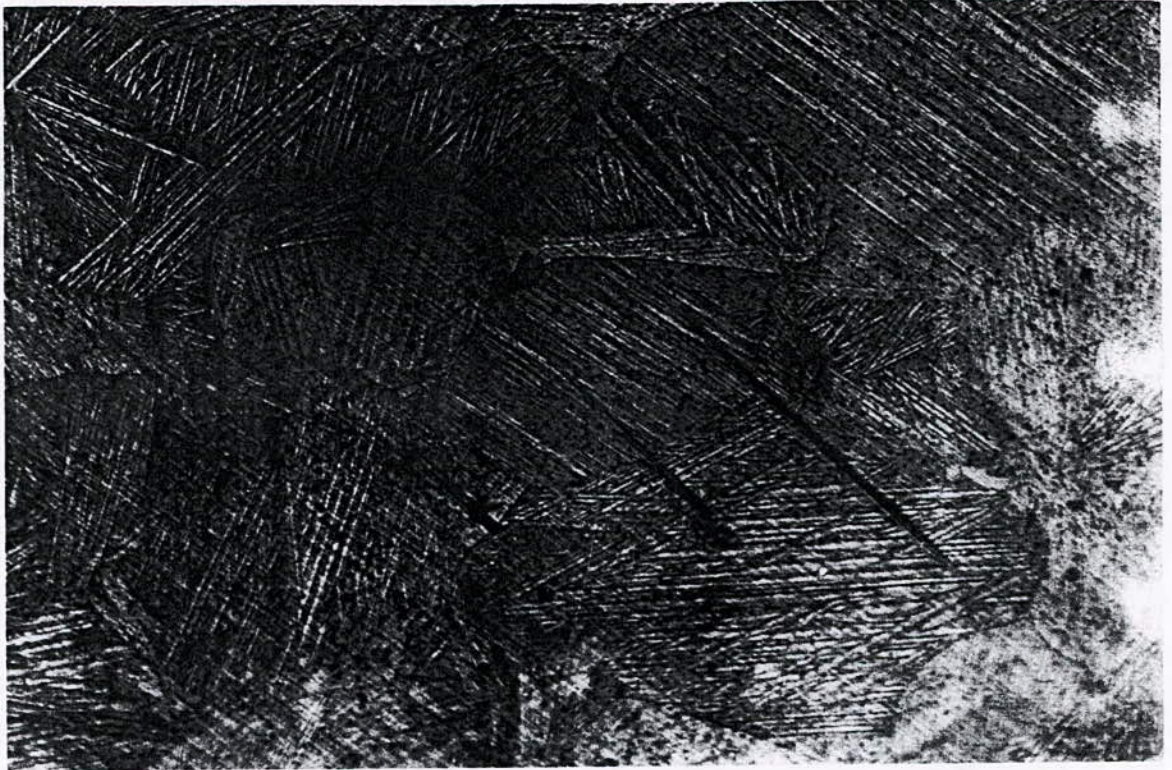


Figure (IV-1) : Structure martensitique d'un échantillon vieilli à $T= 260^{\circ}\text{C}$ pendant $t_v= 25\text{h}$ environ, $\times 100$.

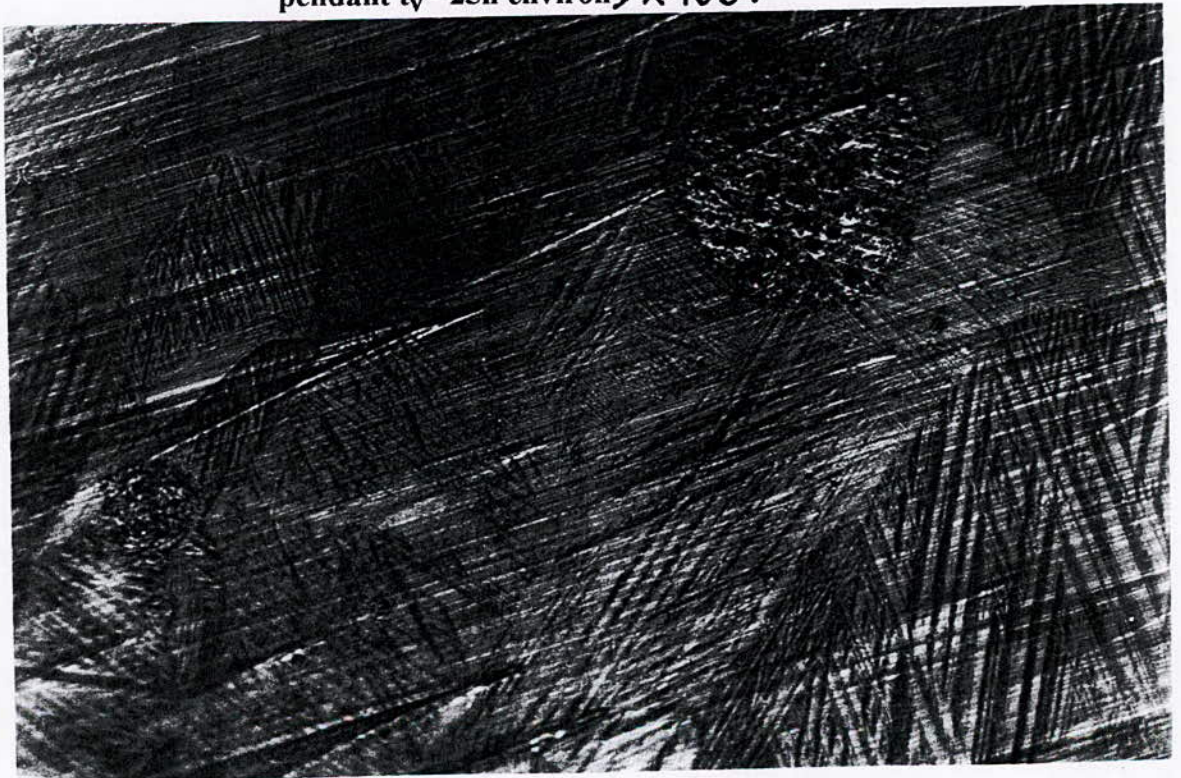


Figure (IV-2) : Structure martensitique d'un échantillon vieilli à $T= 260^{\circ}\text{C}$ pendant $t_v= 83\text{h}$ environ, $\times 100$.

Testes de dureté						
Durées de vieillissement	1	2	3	4	5	6
10 mn	66.6	65.6	67.4	68.2	-	-
50 mn	65.0	65.8	67.0	-	-	-
~ 2h	69.0	70.8	68.2	70	-	-
~ 8h	66.0	65.8	66.2	-	-	-
~ 17h	68.8	70.6	67.6	65.6	68.6	67.6
~ 25h	72.0	70.4	73.8	70.2	69.2	72.2
~ 83h	71.4	70.2	74.0	71.4	72.4	-
~ 7 jours	73.8	74.0	75.6	74.6	74.8	-
~ 34 jours	73.6	74.0	71.8	68.2	-	-
~ 2 mois	76.2	75.6	78.2	76.0	78.0	-

Tableau(IV-3) : Tableau montrant les valeurs de dureté (HR) pour différentes durées de vieillissement .

On constate d'après les résultats obtenus que certaines valeurs sont peu précises , ceci en raison du fait que les échantillons correspondants sont relativement minces à cause de l'effet du polissage , ce qui rend les résultats correspondants erronés .

3) Interprétations :

L'objectif de cette expérience est :

- Déterminer la dureté moyenne.
- Cinétique de vieillissement.

Les résultats obtenus (Voir tableau(IV-3)) ont été traités par l'ordinateur en appliquant le modèle cinétique de JOHNSON MEHL.

La loi de JOHNSON MEHL donne la fraction transformée en fonction du temps :

$$y = 1 - \exp(-kt)^n$$

- ♥ k : Constante de vitesse.
- ♥ n : Exposant indiquant le mode de transformation..

En appliquant la loi citée ci-dessus on obtient :

$$1-y = \exp(-kt)^n \Rightarrow \ln(1-y) = \ln(\exp(-kt)^n).$$

$$\Rightarrow \ln(1-y) = (-kt)^n \Rightarrow \ln(1/(1-y)) = (kt)^n \quad (1).$$

Donc l'équation (1) devient :

$$\ln(\ln(1/(1-y))) = n \ln(t) + n \ln k. \quad (2).$$

L'équation (2) est sous forme :

$$Y = AX + B.$$

D'où :

$$Y = \ln (\ln (1 / (1-y))), A = n , B = n \ln k.$$

Pour déterminer expérimentalement la fraction de précipité formé on suppose que :

- * La fraction $y = 0$ lorsque $HR = 66$; cette valeur correspond en effet à un échantillon brut de trempe (aucune précipitation) .
- * La fraction $y = 1$ lorsque $HR = 78$; cette valeur correspondrait à un taux de transformation égale à 1. (toute la phase β_1 serait transformée en phases $\alpha + \gamma_2$).

Ainsi on peut définir la fraction y par :

$$y = (HR - 66) / (78 - 66) \text{ ou bien :}$$

$$y = (HR - 66) / 12$$

Le tracé de la courbe : $\ln (\ln (1 / (1-y)))$ en fonction de $\ln (t)$ nous permet de déterminer les paramètres n et k de l'équation de JOHNSON MEHL .

$$\text{On trouve : } n = 0,42.$$

$$k = 29.10^{-7} .$$

Ainsi l'équation résumant la précipitation s'écrit :

$$y = 1 - \exp - (29.10^{-7} t)^{0,42}$$

En utilisant l'équation obtenue, on détermine les valeurs de dureté moyennes calculées (Voir tableau (IV-4)).

Durée (s)	Fraction transformée calculée (y)	Dureté calculée (HR)
600	0.07	66.8
3000	0.13	67.5
7500	0.18	68.2
30000	0.30	69.6
60000	0.38	70.6
90000	0.43	71.2
300000	0.61	73.3
600000	0.72	74.6
3000000	0.92	77.0
6000000	0.96	77.6

Tableau (IV-4) : Tableau illustrant les fractions transformées calculées et les duretés calculées pour différentes durées de vieillissement.

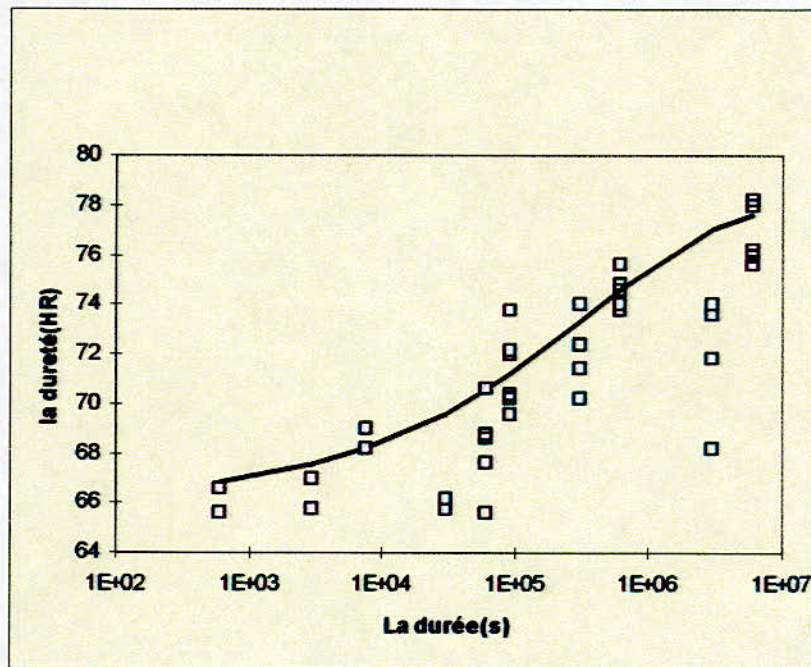


Figure (IV-5) : Evolution de la dureté en fonction de la durée du vieillissement à T = 260°C.

Le graphe de la figure (IV-5) donne l'évolution de la dureté en fonction du temps . La courbe indique les valeurs moyennes de la dureté.

On constate que la courbe moyenne $HR=f(t)$ est de type sigmoïdale. Elle passe effectivement par la moyenne de la plus part des résultats des testes de dureté. Cependant, comme il a été mentionné précédemment, certaines valeurs sont nettement au-dessous de la courbe (particulièrement celles correspondant à l'échantillon 9 ($t=34$ jours)). En effet après démoulage on a constaté que l'épaisseur résiduelle de l'échantillon est relativement faible.

La cinétique de vieillissement est traduite par la figure (IV-6) donnant l'évolution de la fraction transformée en fonction du temps.

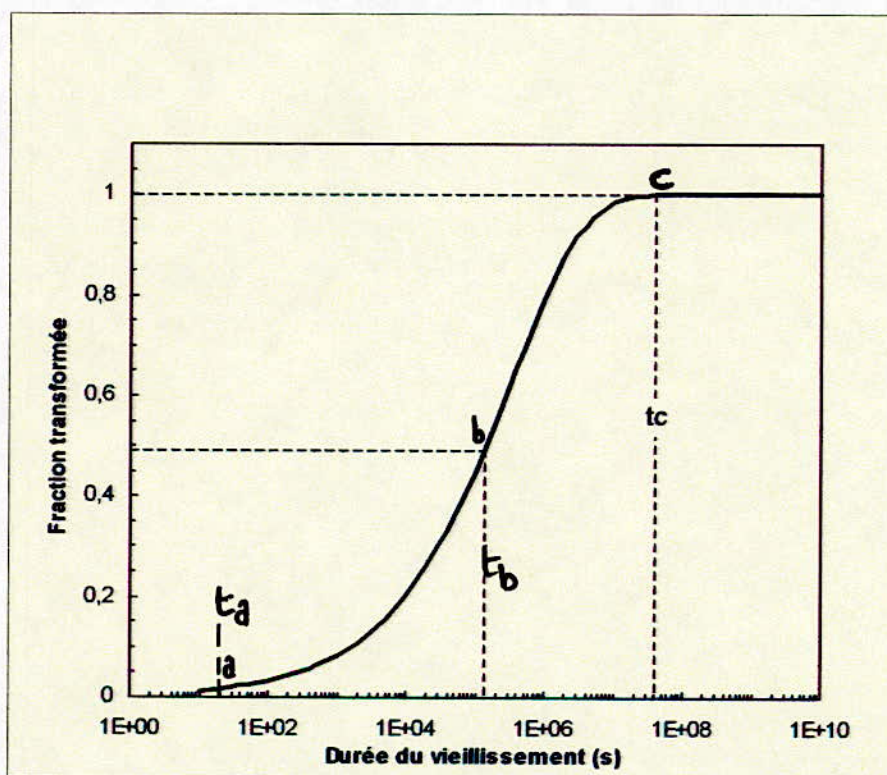
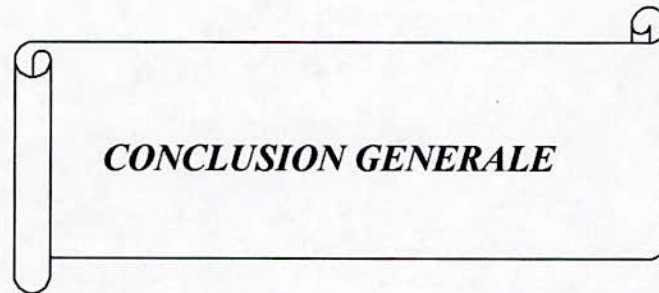


Figure (IV-6) : Evolution de la fraction transformée en fonction de la durée du vieillissement à $T=260^{\circ}\text{C}$.

L'interprétation de la courbe de la figure (IV-6) est comme suit :

- ♣ de 0 à $t_a = 20s$ aucune évolution observée car la vitesse de vieillissement (V) est trop faible, avec $V = d(y) / dt$, le temps (t_a) correspond au temps d'incubation (25).
- ♣ de $t_a = 20s$ à $t_b = 1.3 \cdot 10^5 s$ la vitesse (V) s'accroît progressivement jusqu'à sa valeur maximale ($V_b = V_{MAX}$). Le point (b) est le point d'inflexion.
- ♣ de $t_b = 1.3 \cdot 10^5 s$ à $t_c = 4 \cdot 10^7 s$ la fraction transformée augmente progressivement vers une valeur constante, la vitesse (V) décroît progressivement jusqu'à atteindre une valeur nulle ($V_c = 0$).
- ♣ Au delà du point (c) la fraction transformée atteint la valeur maximale ($y=1$). En effet, la dureté n'évolue plus au delà de ce point.



CONCLUSION GENERALE

Le vieillissement en phase mère (β_1) conduit à l'apparition de précipités de phase d'équilibre en l'occurrence les phases γ_2 et NiAl, responsables de la dégradation de l'effet de mémoire de forme.

- ♥ La métallographie nous a permis d'observer la structure de la martensite ainsi que les phases hors d'équilibre obtenues au terme d'un vieillissement avancé. Cependant, en raison de la structure fine des précipités, ceux-ci n'ont pu être résolus par métallographie.
- ♥ La dureté de la martensite non vieillie est de l'ordre de 66 HR. Par contre après vieillissement de longue durée cette dureté atteint une valeur proche de 77 HR.
- ♥ La cinétique de vieillissement obéit une loi du type de JOHNSON-MEHL avec une constante de vitesse $k = 29 \cdot 10^{-7}$ et un exposant $n = 0.42$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1) J. Van Humbeeck - Trai Ther N° 234 , P 20 , 1990.
- 2) M. Berveiller -Téch des AMF N° 36106 , P 63-71-80-81-108-109, 1994.
- 3) P. Rodréguez et G. Guenin -Mémoire et études scientifiques de la revue de métallurgie, P 500, Sept 87.
- 4) J. D. Harrisson et D. E. Hodgson - « International Symposium On Shape Memory effect and Applications » The Spring Meeting in Toronto, Canada, MAY 1975.
- 5) Pascale Rodreguez -These de Doctorat, INSA - France,1989.
- 6) Norme Francaise NF A51-080, Avril 1991.
- 7) G. Guenin – Trai Ther N° 234, P 21, 1990.
- 8) J. Burke – Cinétique des changements de phases dans les métaux, 1968.
- 9) Horace Pops – « international Symposium On Shape Memory effect and Applications » The Spring Meeting in Toronto, Canada, MAY 1975.
- 10) François Reverchon – Trai Ther Des AMF Du Cuivre Et De Ses Alliages, P 44.
- 11) Ridgway Banks – « International Symposium On Shape Memory effect and Applications » The Spring Meeting in Toronto, 1975.
- 12) K MUK UN THAN and L.C BROWEN : Matal.trans. 1988, Vol.19A, P 2921-2929.
- 13) W.O ALEXANDER : Inst. Of Met, 1938, P 163-89.
- 14) Y. S. SUN, G.W. Lorimer, and N RIDLEY, Metal . trans A, 1990, Vol. 21A, PP 575,588.

- 15) P. BREZINA. *Int. Met. Rev.*, 1982, Vol.27, PP 77,120.
- 16) G. B. OLSON and M. Cohen : *Metal. Trans. A*, 1976, Vol.7A, PP 1897,1905.
- 17) J. YE, M. TOKONAMI, and K. OTSUKA, *Metal. Trans. A*, 1990, Vol.21A, PP 2669, 2678.
- 18) G. Guenin, D. Rios JARA, Y. MURAKAMI, L. DELEY, and P. F. GOBIN : *Scripta. Met.*, 1979, Vol.13, P 289.
- 19) G. Guenin, *Téch de l'ingénieur* Vol.7, N° 12, P M 530-7, 1996.
- 20) Paul PARNIERE- *Téch de l'ingénieur*, Vol.7 N° 12 , P M 100-2, 1996.
- 21) V. Torra et H. Tachoire- *Trai ther* N° 234, P 35, 1990.
- 22) W. H ZOU, H. Y. PENG, R. WANG, J. GUI and D. Z. HANG, *Acta. Metall. Mater.* 1995. Vol.43, N° 8, PP 3009-3016.
- 23) M. BOUABDALLAH and G. CIZIRON, Study Of The Quenched Structure and Of The Transformation Sequences During a Slow Heating Of Shape Memory Cu-Al-Ni Alloys. *Ann. Chim. Sci. mat.*, 1997, 22, PP 177-182.
- 24) JOGENDER SINGH, H. CHEN and C. M WAYMEN, *Metal. Trans. A*, 1986, Vol.17A, PP 66-72.
- 25) E. Weymant et G. Barreau – *Trai Ther* N° 234, P57, 1990.