

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

## ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



DEPARTEMENT DE METALLURGIE

### THÈSE DE DOCTORAT

### EN MÉTALLURGIE

Présentée par :

**M<sup>me</sup> BENALIA Ghalia ép. BAGUENANE**

Magistère en Métallurgie à l'E.N.P

Intitulée :

## Étude Thermodynamique et microstructurale du vieillissement de l'alliage eutectoïde Cu-Al-Ni à basses températures

Soutenue publiquement le 08 / 06 / 2014 devant la commission d'examen composée de :

Président :	M.A DJEGHLAL	Professeur (E.N.P)
Directeur de thèse :	M.BOUABDALLAH	Professeur (E.N.P)
Examineurs :	S. AZEM	Professeur (U.M.M.T.O)
	A. KASSER	Maitre de Conférences (E.N.P)
	M. KEDDAM	Professeur (U.S.T.H.B)
Invité :	K. ABADLI	Maitre Assistant A (E.N.P)

**ENP 2014**

# DEDICACES

---

*À la mémoire de mes grands-parents et mon oncle*

*Je dédie ce travail à :*

*À ma famille.  
Mes Amis (es).*

*Sans votre*

- Amour,*
- Soutien.*

*Ce travail n'aurait pas*



*Va le jour.*

*Merci*



# REMERCIEMENTS

---

Mes plus profonds remerciements et toute ma gratitude vont au **Professeur M. BOUABDALLAH directeur** du (L.G.S.D.S), E.N.P, Alger. Qui m'a fait l'honneur d'accepter de diriger ce travail et en me faisant bénéficier de son expérience dans ce domaine et m'a soutenu jusqu'à son aboutissement. Pour sa sagesse, son esprit scientifique et très volontaire, que dieu le bénisse ainsi que sa famille.

J'exprime aussi mes plus nobles remerciements au **Professeur J.C. GACHON** qui m'a reçu dans son groupe Thermodynamique Et corrosion au (L.C.S.M), à l'université H. P, Nancy, France et sans qui la réalisation de la partie pratique de ce travail, aurait été impossible. Il a dirigé cette étude avec beaucoup d'intérêt.

Mes vifs remerciements vont au **Professeur M.A DJEGHLAL** (E.N.P), qui a bien voulu accepter de présider mon jury de thèse.

Je remercie vivement le **Professeur S. AZEM** (U.M.M.T.O), directeur du laboratoire Élaboration et Caractérisation des Matériaux et Modélisation (LEC2M), d'avoir bien voulu examiner ce mémoire et en participant au jury de soutenance.

Je tiens à remercier le **Maître de Conférence A. KASSER** (E.N.P), d'avoir montré un intérêt à ce travail, en acceptant de faire partie de mon jury de soutenance.

Je suis reconnaissante au **Professeur M. KEDDAM** (U.S.T.H.B), en manifestant un intérêt à notre travail, en acceptant de se joindre à la commission d'Examen.

Que le **maître Assistant A K. ABADLI** (E.N.P), trouve ici toute ma reconnaissance pour ses encouragements et ses précieux conseils, tous au long de cette aventure scientifique.

Sans oublier le **Professeur J. GHANBAJA**, qui m'a permis d'effectuer la caractérisation par M.E.T, dans le laboratoire de caractérisation, S.C de Microscopie Electronique à Transmission à l'université H. P, Nancy, France.

J'exprime ma reconnaissance au **Dr A. SARI**, qui m'a permis de réaliser quelques DSC au centre de recherche nucléaire, Djelfa.

Sans oublier le **Dr B. MALKI**, qui m'a reçu dans son laboratoire LTPCM .INPG Grenoble, France, sous la direction du **Professeur B. BRECHET**, pour l'aide que j'ai eu afin d'effectuer une caractérisation au MEB de quelques échantillons.

Je remercie aussi le **département de Génie. Mécanique**, faculté du Génie de la .Construction, qui m'a permis d'effectuer des stages afin de réaliser la partie pratique au (L.C.S.M) de l'université H. P, Nancy, France.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel (enseignant et travailleur) de l'école nationale polytechnique d'Alger et en particulier la grande famille du département de métallurgie qui ont tous contribué à notre formation.

Et tous mes collègues (UMMTO).

التبريد الشديد للمزيج ( uC- {A-iN ) المتميز بالذاكرة يحوله الى عدة انواع من المرتنسيات مثل ( $\beta_1', \dots, \beta'$ ). حسب نسبة الالومنيوم التي يحتويه المزيج ; اساسيا .استعمال الميكروكالموميترى التفاضلية (CSD) مكننا من قياس , انعراج الاشعة . هذا الاخير ساعدنا على التعرف على المرتنسيات  $\beta_1'$  اساسا و بعض الاسنة تعني وجود التركيب  $\beta'$  . فيما يخص دراسة سرعة التفاعلات. المرانة الحرارية , تبين ان نموذج الطاقة الحرارية انه :

متطابق مع نتائج (CSD) التي تحصلنا عليها الى ان وجدنا ان : المنحن الذي تحصلنا عليه بنموذج الطاقة الحرارية غير متطابق في بداية التبريد و في اخر التسخين كما ان المجهر الالكتروني الماسح , المرسل و الراديو كريستا لوقرافيا مكنتنا من تحديد بنية الترسبات ( قام 2 في المزي )

#### كلمات مفاتيح

المرتنسيات الترمو الاستيكية ; نموذج الطاقة الحرارية ; ترسبات.

## RÉSUMÉ

À l'état trempé, les alliages AMF à base de Cu-Al-Ni peuvent avoir différentes structures de martensite ( $\beta', \beta'_1, \gamma'_1$ ) selon la teneur en aluminium principalement. Dans notre cas, la diffraction des RX révèle une structure essentiellement martensitique du type  $\beta'_1$ , mais quelques pics peuvent être attribués à la structure  $\beta'$ . L'étude de la cinétique de la transformation thermoélastique montre que le modèle thermodynamique appliqué aux courbes de transformation obtenues à l'aide de l'appareil de DSC concorde bien sur l'ensemble de la transformation excepté le début pour la transformation au refroidissement et la fin pour celle du chauffage. L'analyse microstructurale et radiocristallographique nous a permis d'identifier chimiquement et cristallographiquement le précipité responsable de la perte de mémoire dans les alliages Cu-Al-Ni. Ce précipité est identifié comme étant la phase intermétallique  $\gamma_2$ .

**Mots clés :** martensite thermoélastique, modèle thermodynamique, précipitation.

## ABSTRACT

In the quenched state, a Cu-Al-Ni SMA alloy can have various structures of martensite ( $\beta', \beta'_1, \gamma'_1$ ) according to the aluminum content mainly. In our case, the X Ray diffraction reveals a structure essentially of  $\beta'$  martensite, but some peaks can be attributed to the  $\beta'$  structure. The study of the kinetics of the Thermoelastic transformation shows that the thermodynamics model applied to the DSC curves fits well on the whole transformation accept for the beginning of the transformation in the cooling and the end for that of the heating. The microstructural analysis and radio-cristallographically allowed us to identify chemically and cristallographically the precipitate responsible for the memory loss the in Cu-Al-Ni SMA. This precipitate is identified as an intermetallic  $\gamma_2$  phase.

**Keywords:** martensite Thermoelastic, thermodynamic model, precipitation.

# TABLE DES MATIÈRES



## Table des matières

---

INTRODUCTION .....	7
Liste des figures .....	9
Liste des Tableaux.....	14
Liste des Symboles.....	15
Liste des abréviations .....	16
Propriétés et comportement des alliages à mémoire de forme à base Cu-Al-Ni .....	17
I.1. Introduction .....	17
I.2. Système Ternaire Cu-Al- Ni à l'équilibre et Hors-équilibre.....	17
I.2.1. Diagramme d'équilibre Cu- Al .....	17
I.2.2 Microstructure des phases d'équilibre et hors équilibre .....	18
I.3. Transformation martensitique thermoélastique.....	26
I.3.1 Thermodynamique de la transformation sous l'action thermique .....	26
I.3.2 Transformation isotherme sous contrainte .....	30
I.3.3 Formation de la martensite thermoélastique.....	32
I.3.4 Croissance de la martensite thermoélastique .....	33
I.4. Martensites Thermoélastique et thermomécanique .....	35
I.4.1.La martensite thermoélastique du système Cu-Al-Ni .....	35
I.4.2 Mouvement des interfaces.....	36
I.4.3 Evolution du point Ms .....	38
I.5. Vieillessement des AMF .....	39
I.5.1. Vieillessement en phase Martensitique .....	39
I.5.2. Vieillessement en phase mère Bêta.....	40
Matériaux et Méthodes de caractérisation.....	44
II.1. Introduction .....	44
II.2. Le matériau .....	44
II.2.1. Elaboration de l'alliage .....	44
II.2.2. Traitements thermiques .....	45
II.3. Caractérisation Physico Chimique .....	46
II.3.1. Caractérisation par DSC.....	46
II.3.2. Caractérisation par diffraction des RX .....	47

---

II.3.3. Métallographie optique.....	50
II.3.4. Observation en microscopie électronique à balayage (M.E.B) .....	50
II.3.5. Microscopie Electronique à Transmission (M.E.T).....	53
<b>Caractérisation structurale et thermodynamique de l'état recuit et de l'état trempé .....</b>	<b>61</b>
III.1. introduction .....	61
III.2. Evolution structurales durant le chauffage et le refroidissement.....	61
III.2.1. Structure de l'état d'équilibre .....	61
III.2.2. Structure de l'état hors équilibre .....	63
III.2.3. Transformations durant le chauffage de la structure de trempe .....	65
III.3. Modélisation mathématique de la transformation martensitique thermoélastique ..	66
III.3.1. Comportement thermoélastique.....	67
III.3.2. Courbes de fraction transformée .....	69
III.3.3. Application du modèle du cosinus.....	70
III.3.4. Application du modèle thermodynamique.....	73
III.4. Effet de la vitesse de traitement.....	75
III.4.1. Effet d'un traitement à 2°C/min .....	75
III.4.2. Effet d'une vitesse de traitement plus élevée .....	80
III.5. Effet de la température maximale de chauffage.....	83
III.5.1. Effet d'un chauffage à 350°C .....	83
III.5.2. Effet d'un chauffage à 450 °C .....	86
III.6. Conclusions partielle .....	89
<b>Caractérisation de l'état de vieillissement .....</b>	<b>91</b>
VI.1. Introduction .....	91
VI.2. Effet du maintien à 250 °C .....	91
VI.2.1. Analyse métallographique après vieillissement à 250°C .....	92
VI.2.2. Interaction Précipité – Matrice Martensitique .....	95
IV.3. Structure des interfaces.....	100
IV.3.1 Interface entre variantes de martensite.....	100
IV.3.2. Structure du joint antiphase dans le précipité .....	101
IV.4. Analyse chimique.....	103
VI.4.1. Analyse chimique de la matrice.....	104
VI.4.2. Analyse chimique du précipité .....	105

IV.5. Analyse cristallographique du précipité .....	106
VI.5.1 Orientation [001].....	107
IV.5.2. Orientation [011].....	108
VI.5.3. Orientation [111].....	109
IV.5.4. Structure cristallographique du précipité.....	111
IV.6. Conclusion partielle .....	113
Conclusion générale .....	116
Références bibliographiques .....	119



# INTRODUCTION



# INTRODUCTION

---

Aujourd'hui, les matériaux jouent un rôle déterminant et critique dans toutes les mutations technologiques. En effet, les progrès techniques sont en grande partie tributaires de la mise au point de nouveaux matériaux ayant de meilleures performances. Parmi ces nouveaux matériaux, on citera les alliages à mémoire de forme (AMF), qui possèdent des propriétés fonctionnelles révolutionnaires pour la science et surtout la médecine orthopédique, l'informatique, la télécommunication, l'aéronautique...etc.

Le phénomène de mémoire de forme, a été découvert aux Etats Unis d'Amérique, en 1932 par Chang et Read sur un alliage Or- Cadmium, puis en 1938 sur l'alliage Cuivre-Zinc. Ce n'est qu'en 1963 que la recherche sur ces alliages, a repris par la mise en évidence de l'effet mémoire sur un alliage équi-atomique Nickel-Titane ; composition nécessaire pour avoir la super-élasticité et la mémoire de forme simple ou double dans cet alliage. Ces propriétés permettent aux alliages (AMF), d'exercer un travail en changeant de forme. Ce travail peut être exploité dans de nombreuses applications industrielles, en particulier comme éléments d'activateurs : dispositifs qui déclenchent une action lorsqu'une température ou une contrainte mécanique de consigne est atteinte.

Les propriétés remarquables de ces matériaux, sont le résultat d'une transformation martensitique thermoélastique. Les caractéristiques de cette transformation dépendent intimement de la composition chimique de l'alliage, de sa microstructure et par conséquent, des conditions d'élaboration et de toute l'histoire thermomécanique du matériau [COH79]. La transformation martensitique thermoélastique peut être induite aussi bien par un changement de température que sous l'effet d'une contrainte, que celle-ci soit externe ou interne.

Les alliages à base de Cuivre sont susceptibles d'exhiber, un effet mémoire de forme. On citera, par exemple les alliages Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni et Cu-Al-Be sont présentement les primordiaux alliages industriels car ils sont moins chers que les Nitinols et peuvent produire un effet de mémoire aux températures relativement élevées [GUE86], [AHL86], [AHL02].

Dans le système Cu-Al-Ni, il est possible d'atteindre des températures de transformations supérieures à 200°C. Par exemple, la composition Cu-13,2 % mass. Al-4% mass. Ni, la température Ms est de l'ordre de 150°C [GUE86]. Cependant, ces alliages sont très sensibles au vieillissement. Un maintien prolongé aux températures supérieures à 220°C conduit à une précipitation qui tend, à terme, à inhiber la transformation. Le travail de recherche exposé dans cette thèse a pour objectif essentiel, la caractérisation :

- Thermodynamique de la transformation martensitique thermoélastique, dans le système Cu-Al-Ni, et ;

- Cristallographique et chimique des précipités responsables de la perte de mémoire de ces alliages.

Quatre parties essentielles composent le manuscrit de cette thèse :

La première partie est consacrée, à la bibliographie résumant l'essentiel des propriétés des AMF et particulièrement le système Cu-Al-Ni. Elle présente également un aperçu des connaissances récentes sur les aspects du vieillissement aussi bien en phase martensitique qu'en phase mère (Bêta).

La deuxième partie présente le matériau et son mode d'élaboration ainsi que les techniques expérimentales appliquées pour la caractérisation thermodynamique et structurale. Un accent est donné sur le principe de formation de l'image en microscopie électronique, particulièrement l'image de diffraction.

La troisième partie est scindée en deux chapitres distincts :

- Le premier concerne l'étude thermodynamique et cinétique de la transformation martensitique de notre alliage.
- Le deuxième présente les microstructures de la martensite et également celle du précipité. L'analyse par microscopie électronique en transmission est donnée pour identifier chimiquement et structuralement le précipité responsable de la perte de l'effet de mémoire dans notre matériau. Une conclusion générale termine ce manuscrit de thèse.

# Liste des figures

---

Figure 1: Diagramme d'équilibre et hors équilibre Cu-Al(partie riche en cuivre)I montrant les transformations d'équilibre et les transformations hors équilibre lors d'un refroidissement rapide depuis le domaine monophasé $\beta$ . .....	17
Figure 2: Coupe verticale du diagramme d'équilibre Cu-Al-Ni pour 3%Ni .....	19
Figure 3: Représentation atomique des structures de la phase $\beta$ (A= Cu, B= Al, C=Ni dans notre cas) .....	21
Figure 4 : Domaines d'existences des martensites induites sous contrainte en fonction de la température T et de la contrainte appliquées $\sigma$ d'un alliage Cu- 14%Al-4.2%Ni .....	22
Figure 5: Séquences d'empilement des plans compacts du réseau des différentes martensites observées .....	24
Figure 6: Schématisation des enthalpies de la phase mère (B) et la phase fille martensite(M) en fonction de la température. ....	26
Figure 7: Les différents types de transformations martensitiques (a) Burst, (b) thermoélastique Type I, c) Type II .....	34
Figure 8: Formation des variantes de martensites auto-accommodantes.....	34
Figure 9: Front de transformation dans un monocristal Cu-Zn-Ga .....	35
Figure 10: Localisation de la transformation martensitique et formation de bandes dans l'alliage à mémoire de forme Ni-Ti .....	36
Figure 11: Évolution de la température $M_s$ en fonction de la teneur en aluminium. (La teneur en nickel des différents alliages est comprise entre 1.5 et 4.5% atom. ....	37
Figure 12: Évolution de l'énergie libre de formation d'un germe sphérique en fonction de son rayon r.....	41
Figure 13 : Étapes de préparation du matériau par fusion et coulée .....	44
Figure 14: Schématisation de l'angle $2\theta$ formé par les faisceaux incident et diffracté . ....	48

Figure 15 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage.....	51
Figure 16 : Poire d'interaction entre l'échantillon et le faisceau d'électron incident dans un microscope électronique à balayage. <b>Erreur ! Signet non défini</b> .....	51
Figure 17 : Schéma de principe d'une portion de la sphère d' EWALD de rayon $1/\lambda$ . On voit que les nœuds du réseau réciproques sont très serrés de sorte qu'une partie de non négligeable peut être considéré comme tangent à la sphère.....	53
Figure 18: Schéma de principe de la mesure de l'interdistance $d_{hkl}$ à partir des taches de diffraction.....	54
Figure 19 : Schéma de principe de formation des images en microscopie électronique en transmission. ....	55
Figure 20 : Cellule électrochimique confectionnée pour l'amincissement des échantillons .....	57
Figure 21 : Schéma de principe de l'amincissement ionique .....	59
Figure 22: Micrographie optique de la structure de recuit de normalisation.....	62
Figure 23: Diagramme de diffraction des RX de la structure obtenue après un traitement de recuit .....	62
Figure 24: Diagramme de diffraction des RX de la structure de Trempe –Revenu à 120°C.....	63
Figure 25: Diagramme DSC au chauffage d'une structure préalablement trempée et revenue. Les évolutions exothermiques sont désignées par B et D, et les évolutions endothermiques par A, C et E.....	65
Figure 26: Courbes DSC au chauffage et au refroidissement ( $V_c = V_r = 2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) montrant le comportement thermoélastique de la transformation martensitique.....	67
Figure 27: Courbe de transformation en fonction de la température correspondant à la transition $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ ainsi que la transition inverse $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$ .....	69
Figure 28: Courbes du taux de transformation de martensite couplées avec les courbes simulées selon le modèle du cosinus. (a) courbe de transformation martensite $\rightarrow$ bêta, (b) courbe de transformation bêta $\rightarrow$ martensite ( $V_c = V_r = 2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) . ....	71
Figure 29: Courbes du taux de transformation en fonction de la température durant le chauffage (a) et durant le refroidissement (b) ( $V_c = V_r = 2^\circ\text{C}/\text{min}$ ). ....	75

Figure 30: Courbes de variation du taux de transformation pour des valeurs croissantes du paramètre $\kappa$ .....	77
Figure 31: Courbe de variation du paramètre $\kappa$ en fonction de ( $t_{95\%}$ ), lorsque la vitesse de traitement $V_c = V_r = 2$ °C/min .....	78
Figure 32: Courbe de variation de $1/\kappa = f(t_{95\%})$ pour une vitesse de chauffage et de refroidissement $V_c = V_r = 2$ °C/min. ....	78
Figure 33: Diagrammes DSC du chauffage et du refroidissement limité à la température maximale de 200°C à la vitesse $V_c = V_r = 4$ °C/min. ....	80
Figure 34: Courbes du taux de transformation en fonction de la température durant le chauffage et durant le refroidissement lorsque la vitesse de traitement est $V_c = V_r = 4$ °C/min. ....	81
Figure 35: Courbe de variation de la durée $t_{95\%}$ en fonction de ( $1/\kappa$ ) pour une vitesse de chauffage et de refroidissement $V_c = V_r = 4$ °C/min. ....	82
Figure 36: Courbes DSC obtenues durant un cycle de chauffage et de refroidissement depuis l'ambiante jusqu'à 350 °C ( $V_c = V_r = 2$ °C/min). ....	84
Figure 37: Courbes mesurées et simulées de la transformation martensitique thermoélastique durant le cycle de chauffage et de refroidissement lorsque la température maximale est fixée à 350°C. ....	85
Figure 38 : Courbes DSC correspondantes au cycle de chauffage – refroidissement à la vitesse de 2°C/min lorsque la température maximale est fixée à 450°C. ....	86
Figure 39: Courbes de transformation martensitique expérimentale et simulée obtenues lors du refroidissement depuis la température de 450°C ( $V_c = V_r = 2$ °C/min). ....	87
Figure 40 : Vues micrographiques de la structure granulaire et morphologique après un maintien de 25 Heures à 250°C. (a) vue d'ensemble de la structure granulaire des anciens joints de la phase mère, (b) vue avec un plus fort grossissement montrant la structure des joints triples et la présence de joints plans. ....	92
Figure 41: Structure des plaquettes de martensite après vieillissement pendant 25 Heures à 250°C. ....	94
Figure 42 : Micrographie électronique (MET) montrant cinq précipités entourés de plaquettes de martensites dans un échantillon ayant subi un traitement de 06 mois à 250°C. ....	95

<i>Figure 43 : Micrographie électronique MET montrant un précipité en interaction avec les plaquettes de martensite (indiqués par des flèches rouges), et le zoom d'une série de clivages formés dans la matrice martensitique (cadre orange). .....</i>	<i>96</i>
<i>Figure 44 : Micrographie électronique (MET) d'un précipité polyédrique entouré de plaquettes de martensite multi variantes d'un échantillon vieilli 1 An à 250°C. ....</i>	<i>97</i>
<i>Figure 45 (a) et (b) : Micrographie électronique montrant l'interaction d'un précipité avec les variantes de martensite durant le refroidissement après un maintien de 6 mois à 250°C. ....</i>	<i>98</i>
<i>Figure 46: Micrographie électronique haute résolution montrant l'interface entre deux variantes de martensite ainsi qu'entre une variante et le précipité. ....</i>	<i>99</i>
<i>Figure 47: Vue schématique de transformation bêta – martensite avec deux variantes auto-accommodantes. ....</i>	<i>100</i>
<i>Figure 48 : (a) Micrographie électronique haute résolution montrant un joint antiphase entre deux réseaux du même grain de précipité de phase <math>\gamma_2</math> avec, (b) zoom du cadre jaune montrant le détail d'une portion du joint, et (c) représentation schématique d'un joint antiphase du même type que celui de la micrographie.....</i>	<i>101</i>
<i>Figure 49: Analyse par EDX du profil de concentration en atomes d'Al, de Ni et de Cu d'un échantillon traité pendant sept (07) mois à 250°C. ....</i>	<i>102</i>
<i>Figure 50 : Image électronique du précipité observé sur la figure 48 en plus haute résolution. ....</i>	<i>103</i>
<i>Figure 51 : Spectre des rayons X de la matrice après vieillissement de 7 mois à 250°C. ....</i>	<i>104</i>
<i>Figure 52 : Spectre des rayons X du précipité après vieillissement de 7 mois à 250°C.....</i>	<i>105</i>
<i>Figure 53 : (a) image haute résolution du précipité de phase <math>Cu_9Al_4</math>.....</i>	<i>107</i>
<i>Figure 54 : (a) image haute résolution du précipité de phase <math>\gamma_2</math> et (b) son image de diffraction avec un axe de zone du type [011]. ....</i>	<i>108</i>
<i>Figure 55 : Image de diffraction sous haute énergie montrant la diffraction du niveau 1 et celle du niveau 2 lorsque l'échantillon est orienté selon l'axe de zone [111]. ....</i>	<i>109</i>
<i>Figure 56: (a) Micrographie électronique MET du précipité après un maintien de 7 mois à 250°C. (b) microdiffraction électronique du même précipité orienté selon l'axe de zone [111]. ....</i>	<i>110</i>
<i>Figure 57: Maille élémentaire de la phase <math>\gamma_2</math>. ....</i>	<i>112</i>





# Liste des Tableaux

---

Tableau 1: Conditions de préparation des lames minces pour notre alliage. ....	59
Tableau 2: Données thermodynamique de la transformation $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ et inverse lorsque les vitesses de chauffage et de refroidissement sont fixées à 2°C/min.....	69
Tableau 3: Données thermodynamique de la transformation $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ et inverse lorsque les vitesses de chauffage et de refroidissement sont fixées à 4°C/min.....	80
Tableau 4: Durées mesurées et calculées du temps correspondant à 95% de transformation durant le chauffage et durant le refroidissement, en fonction de la vitesse de traitement. ....	83
Tableau 5 : Données thermodynamique de la transformation martensitique thermoélastique lorsque la température maximale est fixée à 350°C. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont fixées à 2°C/min. ....	86
Tableau 6 : Données thermodynamique de la transformation martensitique thermoélastique lorsque la température maximale est fixée à 450°C. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont fixées à 2°C/min. ....	88
Tableau 7 : Teneur des différents éléments calculés, à partir du spectre de la figure 51.....	105
Tableau 8 : Teneur des différents éléments calculés, à partir du spectre de la figure 52.....	106
Tableau 9 : Tableau de données calculées par le programme Powder-Cel donnant entre autres, les angles de Bragg, l'intensité relative des différentes raies hkl et le facteur de structure correspondant. La radiation utilisée pour simuler l'expérience de diffraction est $\lambda_{\kappa\alpha}$ du cuivre (1.5406 Å).....	112

# Liste des Symboles

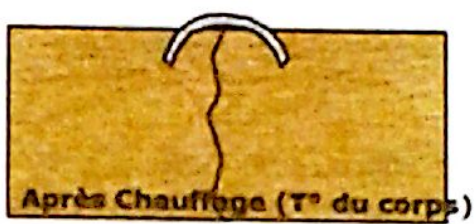
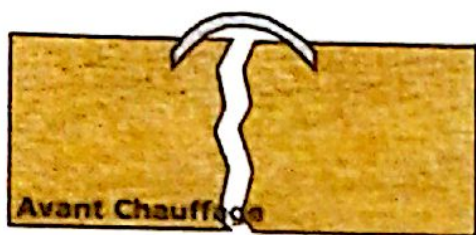
---

<i>Phase</i>	<i>Caractéristique</i>	<i>Structure</i>
$\beta$	Phase d'équilibre austénitique mère, malléable	Cubique centrée désordonnée
$\alpha$	Phase d'équilibre, malléable	Cubique à face centré
$\gamma_2$	Phase d'équilibre, dure et fragile	Cubique complexe
$\alpha_2$	Phase d'équilibre	Cubique à faces centrées ordonnée
$\beta_1$	Phase hors équilibre intermédiaire	Cubique centrées ordonnées
$\beta'$	Phase hors équilibre	Orthorhombique (9R)
$\beta'_1$	Phase hors équilibre	Orthorhombique (18R)
$\gamma'_1$	Phase hors équilibre	Hexagonale (2H)

# *Liste des abréviations*

---

AMF	Alliage à mémoire de forme
DSC	Différentielle scanning calorimetry
MET	Microscope électronique en transmission
MEB	Microscope électronique à balayage
EDS	Energy Dispersive Spectrum
STEM	Scanning transmission electron microscopy
DRX	Diffraction des rayons X



# CHAPITRE I

# *Propriétés et comportement des alliages à mémoire de forme à base Cu-Al-Ni*

---

## **I.1. Introduction**

Ce premier chapitre résume l'essentiel de la bibliographie, y afférant à notre étude. À cet effet, nous présentons la définition des différentes phases d'équilibre et hors-équilibre en exposant les conditions de leurs formations et leurs cristallographies. Nous présentons aussi, les propriétés thermodynamiques et cinétiques de la transformation thermoélastique dans les alliages AMF, en passant par les phénomènes de formation et de croissance, de la martensite. En raison du fait que notre travail, est axé sur l'aspect vieillissement, un paragraphe est consacré aux phénomènes de précipitation de phases d'équilibre dans les alliages AMF.

## **I.2. Système Ternaire Cu-Al- Ni à l'équilibre et Hors-équilibre**

### **I.2.1. Diagramme d'équilibre Cu- Al**

Les trois familles essentielles d'alliages à mémoire de forme à base de cuivre, sont le système Cu-Zn ; le système Cu-Sn et enfin le système Cu-Al. Un troisième élément est souvent, ajouté aux alliages Cu-Zn et Cu-Al, qui ont des températures de début de la transformation martensitique  $M_s$  très élevées, pour abaisser le point  $M_s$  à la température de travail souhaitée.

L'alliage à mémoire de forme étudié dans cette thèse, appartient à la famille des alliages Cu-Al, avec une teneur en nickel de 4% mass. Le diagramme d'équilibre binaire Cu-Al (figure 1)

montre les différentes phases, ainsi que les lignes de transformation dans la zone riche en cuivre. La verticale en rouge représente l'alliage eutectoïde.

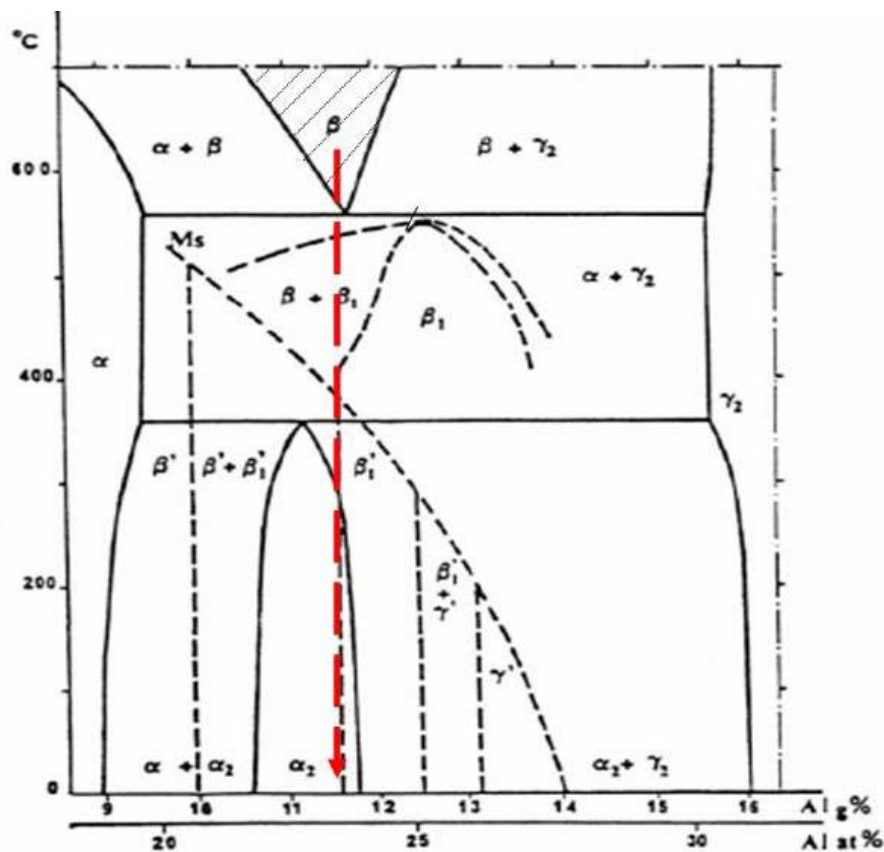


Figure 1: Diagramme d'équilibre et hors équilibre Cu-Al (partie riche en cuivre) montrant les transformations d'équilibre et les transformations hors équilibre lors d'un refroidissement rapide depuis le domaine monophasé  $\beta$  [NAK90].

## 1.2.2 Microstructure des phases d'équilibre et hors équilibre

Les différentes phases qui peuvent exister sont :

### 1.2.2.1 Les phases d'équilibre

- La phase  $\alpha$  : solution solide de substitution d'atomes d'aluminium dans une matrice cubique à faces centrées de cuivre désordonnée (Les deux types d'atomes occupent les sites aléatoirement). Le paramètre de la maille est fonction du pourcentage en aluminium (0 à 9% mass.). Il varie de 3.61 à 3.66 Å. Elle est malléable et se prête bien à la mise en forme, sans doute à cause de sa structure cubique à faces centrées ;

- La phase  $\gamma_2$ : structure cubique complexe à 52 atomes par maille, son paramètre cristallin vaut  $a = 8.699 \text{ \AA}$ . C'est une phase intermétallique  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  [GUE79]. Sa dureté et sa fragilité rendent l'alliage pratiquement indéformable à froid.
- La phase  $\alpha_2$ : provient de l'eutectoïde ( $\alpha + \gamma_2$ ) qui ne peut se former qu'au cours d'un refroidissement lent, est théoriquement susceptible d'évoluer selon un mode péritectoïde pour donner la phase ordonnée  $\alpha_2$  à partir de  $360^\circ\text{C}$ . Sa structure cubique est similaire à celle de la phase  $\alpha$ , mais son paramètre cristallin est légèrement supérieur,  $a = 3.678 \text{ \AA}$ . Sa composition chimique en aluminium varie entre 10.8 – 11.8 % Al en masse.
- La phase  $\beta$ : représente la phase mère de haute température. Sa structure est cubique centrée désordonnée A2. Son paramètre cristallin  $a = 2.917 \text{ \AA}$ . Elle contient 12.5 % Al. La phase  $\beta$  de l'alliage eutectoïde (11.8 % Al en mass.) apparaît à une température eutectoïde de  $565^\circ\text{C}$ . Cette phase est beaucoup plus malléable que la martensite qu'elle engendre. Elle permet ainsi d'importantes déformations nécessaires à la mise en forme de l'alliage.

### ***1.2.2.2 Influence des additions en Nickel sur l'état d'équilibre***

L'addition de petites quantités de nickel (inférieure à 5% mass.), agit principalement sur la composition de l'eutectoïde, en augmentant sa teneur en aluminium au fur et à mesure que l'on augmente la teneur en nickel [MUK88]. Cependant, certains auteurs [ALE38, GUE79, SUN90] ont trouvé que le nickel favorise la formation d'une nouvelle phase  $\beta'_2$  ( $\text{NiAl}$ ), relativement. Sa structure est de type CsCl (B2), et son paramètre cristallin est  $a = 2.89 \text{ \AA}$ .

D'après les mêmes auteurs, une addition de nickel au mélange binaire Cu-Al provoque, au cours d'un refroidissement lent, à partir d'une température du domaine monophasé  $\beta$ , une transformation eutectoïde supplémentaire (figure .12). D'autre part, une analogie des structures métallographique entre l'eutectoïde ( $\alpha + \gamma_2$ ) et ce nouveau système eutectoïde ( $\alpha + \beta'_2$ ) a été constatée par Brezina [BRE82]. Etant donné, que le paramètre cristallin de  $\gamma_2$  est sensiblement le triple de celui de la phase  $\beta'_2$ , la plupart des raies de diffraction des deux phases sont confondues, ce qui rend leurs discernement par diffraction des R.X très difficile. On remarque aussi qu'une teneur en nickel de 4%, provoque le déplacement de l'eutectoïde





### 1.1.2.3 Phases hors équilibre

Lorsque la phase  $\beta$  est refroidie rapidement (vitesse de refroidissement ( $V_r > 20$  °C/min), elle subit deux transitions d'ordre avant de se transformer, en martensite. D'après la figure 1, la trempe depuis le domaine de la phase  $\beta$ , peut conduire à plusieurs structures de martensites thermoélastiques dont le point  $M_s$  décroît rapidement, lorsque la teneur en aluminium croît. En fonction de la teneur en aluminium, on peut assister à la présence de deux structures martensitiques dans un même domaine de composition.

Les différentes phases hors équilibre ou pseudo-équilibres présentes sur le diagramme de la figure 1, sont comme suit :

- La phase  $\beta_1$  : l'ordre s'établit en deux étapes ( $L2_1$  et  $DO3$ ) (voir figure 3). La transition d'ordre aboutit à la structure cubique centrée ordonnée, forme ordonnée de la phase  $\beta$ , son paramètre cristallin  $a = 5.836$  Å. C'est, cette phase qui est le siège d'une précipitation au cours d'un maintien à une température supérieure à  $220$  °C ;
- La phase  $\beta'$  : martensite  $M9R$  obtenue par trempe de la phase  $\beta$ . Elle est composée d'un empilement de 9 plans compacts. Elle apparaît entre (9 – 10 %  $Al$  en poids) ;
- La phase  $\beta'_1$  : martensite  $M18R$  avec défauts internes [OLS76]. Sa structure est la même que celle de la martensite  $\beta'$ , mais, elle est ordonnée ; c'est un empilement de 18 plans compacts. Ses paramètres cristallins sont :  $a = 4.494$  Å,  $b = 5.194$  Å et  $c = 3.819$  Å ;
- La phase  $\gamma'_1$  : martensite de structure orthorhombique ordonnée  $2H$ , issue de la phase  $\beta_1$ . Ses paramètres cristallins sont :  $a = 4.3896$  Å ;  $b = 5.3424$  Å et  $c = 4.2244$  Å. Sa composition chimique est  $Cu-13.7$  %  $Al - 4$  %  $Ni$  [YE90].

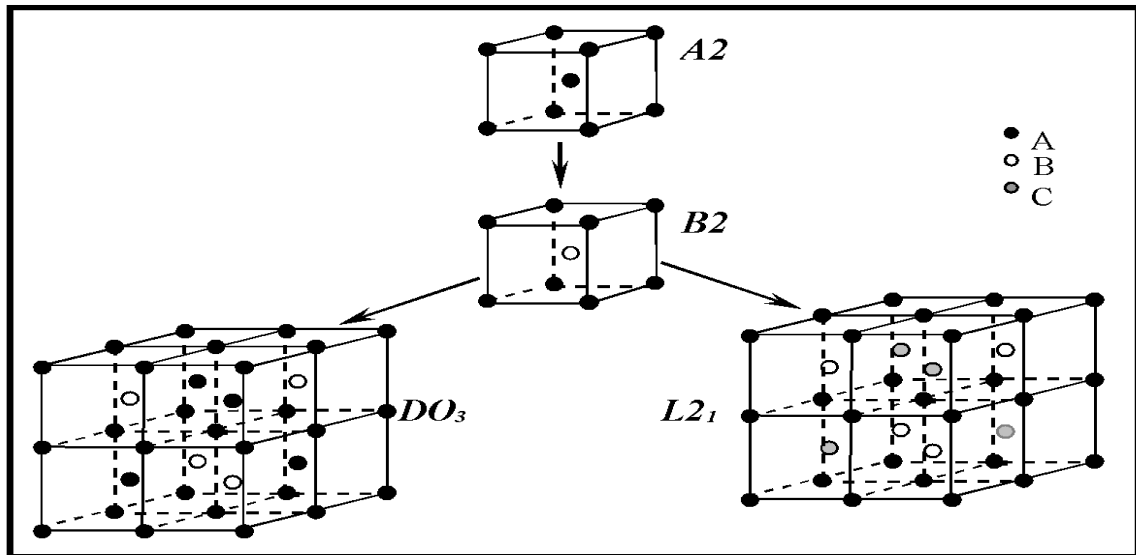
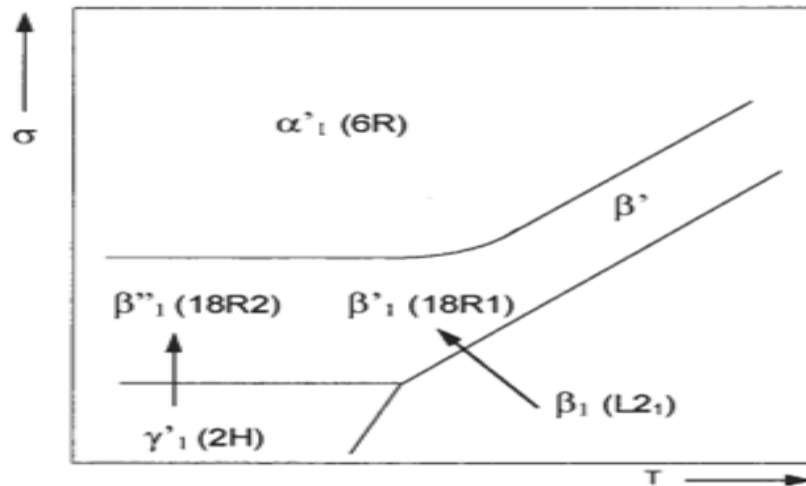


Figure 3: Représentation atomique des structures de la phase mère  $\beta$   
 ( $A = \text{Cu}$ ,  $B = \text{Al}$ ,  $C = \text{Ni}$  dans notre cas)[MOR98].

L'état d'ordre de la structure  $\beta'_1$  obtenue, dépend essentiellement de celui de la phase mère  $\beta_1$ , et la structure « fautée », est l'une des principales caractéristiques de la martensite  $\beta'_1$ . Sa structure parfaite est notée 18R et parfois 18R1 (notation de Ramsdell). Le réseau correspondant, peut être caractérisé, soit par une symétrie orthorhombique, soit une symétrie monoclinique [NIS63]. Le réseau orthorhombique comprend 18 plans, relevant d'une triple séquence du type (A, B, C, A', B', C') ; ces plans sont parallèles au plan de base (001) et empilés selon la succession: AB'C B'CA' CA'B A'BC' BC'A C'AB' AB'C...etc.

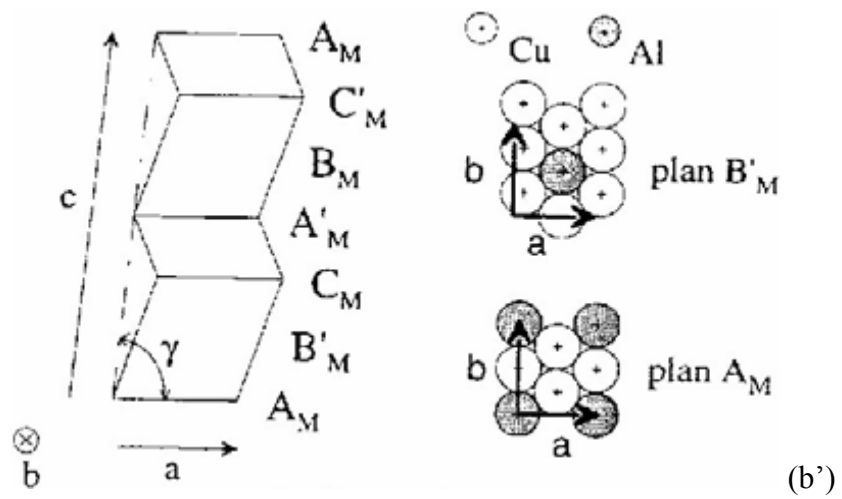
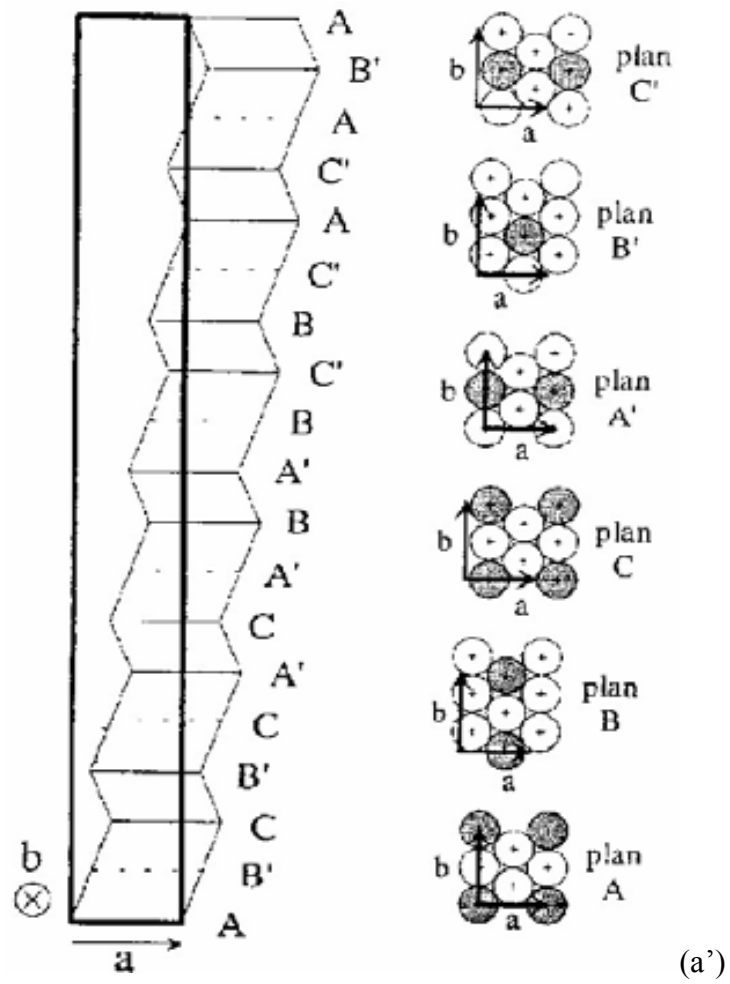
#### 1.1.2.4. Influence de l'application d'une contrainte externe

L'application d'une contrainte à un échantillon en phase  $\beta_1$  (au-dessus du point  $M_s$ ), on observe une transformation, du type  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  au refroidissement [SHI75]. Mais, si la température est maintenue fixe (toujours au-dessus du point  $M_s$ ), on observe une transformation, du type  $\beta_1 \rightarrow \beta'$ , de structure 9R. Sur la figure 4, sont représentés les domaines d'existence des différentes structures martensitiques, ainsi que les évolutions qui peuvent intervenir en fonction de la température et de la contrainte appliquée.



*Figure 4 : Domaines d'existences des martensites induites sous contrainte en fonction de la température  $T$  et de la contrainte appliquées  $\sigma$  d'un alliage Cu-14%Al-4.2%Ni [OTS86].*

Les différentes structures martensitiques obtenues, soit par simple refroidissement, soit sous l'action d'une contrainte externe sont présentées dans la figure 5 ci-dessous.



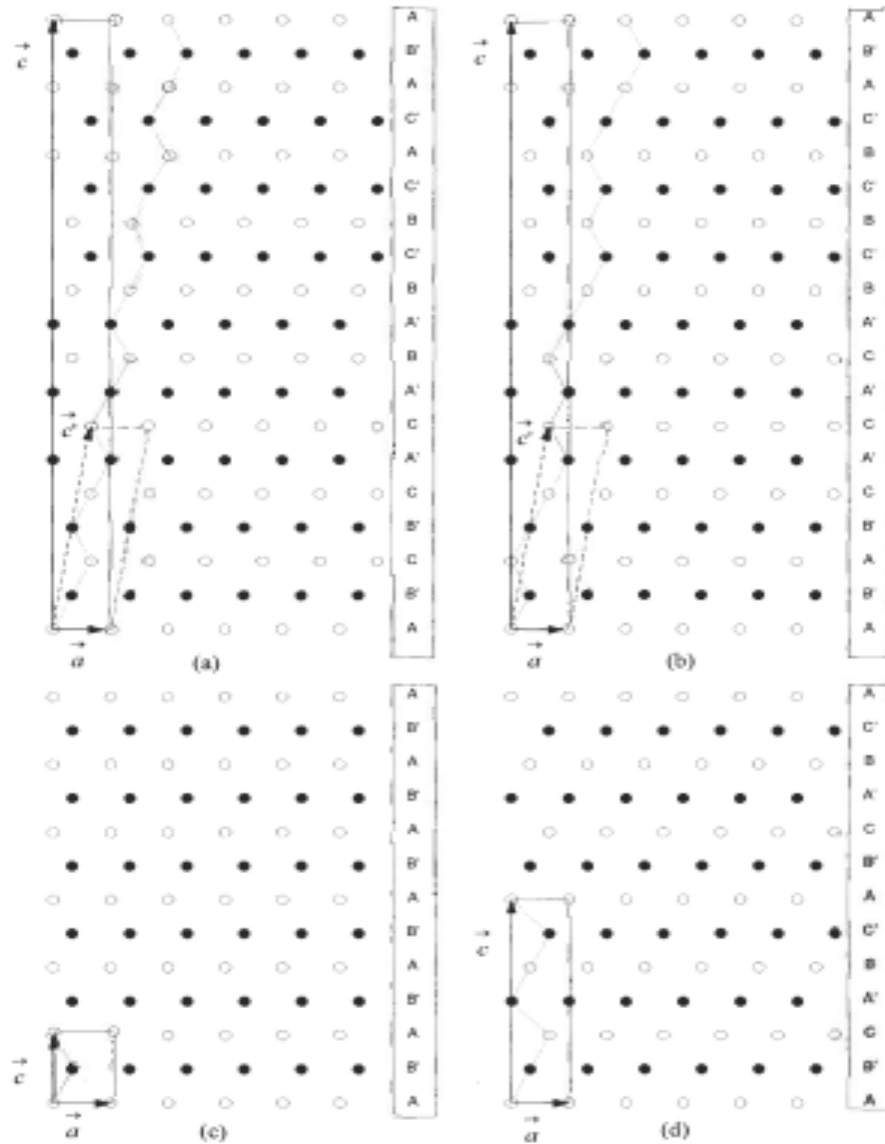


Figure 5: Séquences d'empilement des plans compacts du réseau des différentes martensites observées [BOU98].

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

## I.3. Transformation martensitique thermoélastique

### I.3.1 Thermodynamique de la transformation sous l'action thermique

La thermodynamique est une des approches qui permettent d'expliquer la phénoménologie de la germination.

Dans le cas de la transformation martensitique classique, on suppose que les phases du 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 compositions chimiques identiques. 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 de sorte que :

$$\Delta G_c + \Delta G_{nc} = 0 \quad 1$$

Où :

$\Delta G_c$  : Enthalpie libre pour la force chimique ;

$\Delta G_{nc}$  : Enthalpie libre pour la force non chimique.

Les forces chimiques sont définies par la différence entre les enthalpies libre de Gibbs de la phase mère et de la martensite. La relation entre les enthalpies libres de la phase mère (B) et de la phase martensitique (M), peut être représentée par la (figure 6) [FUN87].

L'enthalpie libre de la transformation est définie par :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad 2$$

Pour une température d'équilibre :  $T = T_0$  égale à [KAU56, SAL79, TONG 74]:

$$T_0 = \frac{(M_s + A_s)}{2} \quad 3$$

$$\Delta G^{M \rightarrow A} = 0 \quad \text{et} \quad \Delta G^{A \rightarrow M} = 0$$

Leurs approximations conduisent à [XU95] :

$$\Delta G^{M \rightarrow B} = G^B - G^M = \Delta H^{M \rightarrow B} - T \Delta S^{M \rightarrow B} \Rightarrow \Delta S^{M \rightarrow B} = \frac{\Delta H^{M \rightarrow B}}{T_0} \quad 4$$

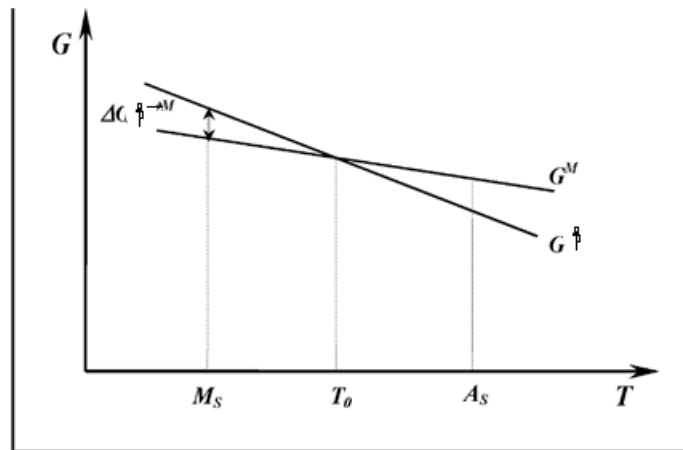


Figure 6: Schématisation des enthalpies libres de la phase mère (B) et la phase fille martensite (M) en fonction de la température.

Les forces non chimiques relevant donc de la mécanique, sont l'énergie élastique et l'énergie de friction. La première, étant un terme correspondant d'une part, à l'énergie d'interface entre une aiguille de martensite et de la phase bêta, et d'autre part, à l'énergie de déformation élastique, associée à la formation d'une aiguille de martensite. Cette énergie emmagasinée est restituée, au chauffage lors de la transformation inverse. Du fait que, l'interface bêta-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'interfaces et leurs interactions avec les défauts (dislocations, lacunes, fautes d'empilements,...etc.).

Les équations d'équilibre thermodynamiques, sont les suivantes :

**Transformation directe Bêta (B) → Martensite (M) :  $M_f < T < M_s$**

$$\Delta G_c^{B \rightarrow M} + \Delta G_{el}^{B \rightarrow M} + \Delta G_f^{B \rightarrow M} = 0 \quad 5$$

Où :

$\Delta G_c^{B \rightarrow M}$  : énergie chimique, négative ;

$\Delta G_{el}^{B \rightarrow M}$  : énergie élastique, positive ;

$\Delta G_f^{B \rightarrow M}$  : énergie de friction, positive.

**Transformation inverse : Martensite (M) → Bêta (B) :  $A_s < T < A_f$**

$$\Delta G_c^{M \rightarrow B} + \Delta G_{el}^{M \rightarrow B} + \Delta G_f^{M \rightarrow B} = 0 \quad 6$$

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

Pour  $T < T_0$  :  $\Delta G_c^{M \rightarrow B} > 0$

Pour  $T > T_0$  :  $\Delta G_c^{M \rightarrow B} < 0$

À une température particulière  $T_0$ , l'énergie chimique libre  $\Delta G_c^{M \rightarrow B}$ , des deux phases martensitique ( $G_c^M$ ) et Bêta ( $G_c^B$ ) devient nulle, et, l'équilibre thermodynamique, s'établit telle que :

$$\Delta G_c^{M \rightarrow B} = \Delta G_c^B - \Delta G_c^M = 0 \quad \text{à } T = T_0 \quad 7$$

Cependant, la transformation martensitique ne débute, qu'à une température  $M_s$ , inférieure à  $T_0$ . Ce sur-refroidissement est nécessaire afin de surmonter, les effets liés à des contributions non chimiques, notamment la déformation de la phase mère (Bêta), associée à la formation et à la propagation de la martensite (changement de forme et de volume). Cette déformation est proportionnelle, au taux de la phase transformée. Si, la déformation est accommodée élastiquement par la phase bêta. L'énergie élastique associée est emmagasinée, dans la matrice pendant la transformation directe (Bêta → Martensite), s'opposant à une croissance supplémentaire des plaquettes, il en résulte alors, un équilibre entre la force motrice et l'énergie de déformation élastique.



Au chauffage, l'énergie emmagasinée est réversiblement recouvrée, pendant la transformation inverse des interfaces [OLS75] à savoir que, les premières plaquettes de martensite à apparaître, sont également les dernières à disparaître [DEL74].

À chaque température, un équilibre entre les effets thermique et élastique, se produit. Ces critères justifient, le caractère thermoélastique de la transformation.

En résumé, les conditions d'équilibre pour une transformation martensitique thermoélastique sont écrites, comme suite :

$$\Delta G_C + \Delta G_{n.c.r} + \Delta G_{n.c.irré} = 0 \quad 8$$

$$\Delta G^{M \rightarrow B} + \Delta G_{élast} + \Delta G_{interf} + \delta E_{dissip} = 0 \quad 9$$

Avec :  $\Delta G^{M \rightarrow B} = \Delta H^{M \rightarrow B} - T \Delta S^{M \rightarrow B}$

Où :

$\Delta G_C$  représente la force motrice chimique ;

$\Delta G_{n.c.r}$  : Energie non chimique et réversible, c'est l'énergie de déformation et l'énergie interfaciale ;

$\Delta G_{n.c.irr}$  : Energie non chimique et irréversible, est l'énergie dissipée ;

$\Delta H^{M \rightarrow B}$  : Représente la chaleur échangée au cours de la transformation, ce terme est négatif (endothermique), lors de la transformation directe, et positif (exothermique) lors de la transformation inverse.

Dans le cas des transformations non thermoélastiques, l'accommodation des deux contributions (thermiques et mécaniques), se produit avec une déformation plastique sensible de la phase mère, impliquant une force motrice élevée, pendant la transformation. Cet effet, engendre des obstacles au voisinage de l'interface et par conséquent, la perte de sa mobilité. Lorsque la température est abaissée, la transformation se fait plus difficilement. Les interfaces étant bloquées, la poursuite de la transformation s'effectue par la formation de nouvelles plaquettes, et non par progression des plaquettes précédentes. Au chauffage, le retour à la phase mère, se fait par le même mécanisme c'est-à-dire, par la nucléation de Bêta dans la martensite, Bêta ne retrouvant pas nécessairement, son orientation d'origine.

Donc, effectivement dans les deux transformations, la réversibilité chimique existe également.

### I.3.2 Transformation isotherme sous contrainte

Certains auteurs [WOL79, ORT89], ne considèrent que la contrainte, comme étant une variable thermodynamique.

Soit un monocristal à l'état Bêta. L'application d'une contrainte  $\sigma_{ij}$  fournit, un travail mécanique au cristal.

$$dW = V_0 \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} \quad 10$$

$V_0$  : Volume initial du cristal non déformé ;

$d\varepsilon_{ij}$  : Déformation macroscopique.

L'équation (10) étant un cas particulier, de l'équation suivante :  $dW = -P dV$ .

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

$$dU = T dS + V_0 \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} \quad 11$$

Cette équation est analogue, à l'équation :

$$dU = T dS - P dV \quad 12$$

Mais, elle est écrite, ici, dans une forme plus générale, pour tenir compte, d'un chargement extérieur quelconque.

Dans ce qui suit, nous allons considérer, le cas où la pression hydrostatique s'ajoute uniquement, à une traction ou compression uniaxiale ( $\sigma$ ), dont on note ( $\varepsilon$ ), la déformation associée.

$$\text{Dans ce cas : } dU = T dS + V_0 \sigma d\varepsilon - P dV \quad 13$$

On définit alors :

$$H = U + P V \quad 14$$

$$G = H - T S \quad 15$$

$$G^* = G - V_0 \sigma \varepsilon \quad 16$$

D'où:

$$dH = TdS + VdP + V_0 \sigma d\varepsilon \quad 17$$

$$dG = -S dT + V dP + V_0 \sigma d\varepsilon \quad 18$$

$$dG^* = -S dT + V dP - V_0 \varepsilon d\sigma \quad 19$$

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

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

$$\Delta G^* = 0 = \Delta U + P \Delta V - T \Delta S - V_0 \sigma \Delta \varepsilon \quad 20$$

Le terme  $P \Delta V$  peut être considéré comme constant, du fait que P correspond à la pression atmosphérique, il n'y aura pas d'influence, sur l'équilibre thermodynamique. De plus, le changement de volume  $\Delta V$ , accompagnant la transformation martensitique, est négligeable dans la majorité des alliages à mémoire de forme. Par conséquent, même si, P varie, une variation de P, aura peu d'effet sur les conditions de température et de contrainte à l'équilibre. Ainsi, l'équation (20) se réécrira sous la forme :

$$\Delta G^* = 0 = \Delta H - T \Delta S - V_0 \sigma \Delta \varepsilon \quad 21$$

Les conclusions qui ressortent de cette équation sont :

- D'une part, la quantité de chaleur latente dépend du niveau de contrainte appliquée sur le cristal :

$$Q(\sigma) = T \Delta S = \Delta H - V_0 \sigma \Delta \varepsilon \quad 22$$

La chaleur latente est libérée, pendant la transformation directe, elle est absorbée au cours de la transformation inverse. La différence entre la chaleur latente  $\Delta H$ , pour la

transformation sans contrainte, et la chaleur latente  $Q(\sigma)$  de la transformation sous contrainte constante ( $\sigma$ ), correspond au travail ( $V_0 \cdot \sigma \cdot \Delta\varepsilon$ ), Associé au changement de forme du cristal pendant la transformation martensitique.

- D'autre part, au point d'équilibre de la transformation, la contrainte et la température sont mutuellement dépendantes. Cette propriété est mise en évidence en différenciant l'équation (20), en gardant  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta\varepsilon$  et  $V_0$  constants, pour une température donnée, on obtient :

$$0 = 0 - \Delta S \, dT - V_0 \, d\sigma \, \Delta\varepsilon \quad 23$$

L'équation (23) réarrangée, donnera l'équation de Clausius Clapeyron :

$$(d\sigma / dT) = - (\Delta S / V_0 \, \Delta\varepsilon) \quad 24$$

### 1.3.3 Formation de la martensite thermoélastique

La théorie classique de formation homogène, s'est avérée inapplicable, car elle conduit à une énergie libre de formation très importante, par rapport à la réalité. Il est par conséquent clair, que la formation de la martensite, est probablement hétérogène. Plusieurs théories ont été proposées, sur la formation hétérogène de la martensite, on citera les plus probables :

D'après OLSON et COHEN [OLS76], la formation de la martensite est liée, à la présence des défauts structuraux. Le nucléi peut être le résultat, de la décomposition d'un ensemble de dislocations parfaites, à l'intérieur d'un autre ensemble de dislocations imparfaites. Le volume délimité par les dislocations imparfaites peut devenir, un germe. Le nombre de plans compacts qui permet d'obtenir, un germe de taille critique, à partir des défauts vérifie la relation :

$$n = \frac{2\gamma}{\rho_A (E_c + \Delta G_{chim}^{Ms})} \quad 25$$

Où :

$\gamma$  : Représente l'enthalpie libre superficielle spécifique ;

$\rho_A$  : Densité atomique des plans compacts ou le nombre d'atomes par unité de surface ;

$E_c$  : L'énergie de déformation ;

$\Delta G_{chim}^{Ms}$  : Enthalpie libre de changement de phase, à la température  $M_s$ .

GUENIN ET GOBIN supposent que la formation de la martensite, débute préférentiellement dans des zones d'instabilité mécanique importantes [GUE82]. En posant, les hypothèses suivantes :

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

EASTERLING et THOLEN [EAS76] considèrent, l'interaction élastique entre un germe de la martensite et une dislocation, dont le rôle est de relaxer le champ de contrainte élastique, les entourant.

La diversité de ces théories montre que le phénomène de formation des germes, n'est pas totalement élucidé, même si, les défauts cristallographiques semblent, y jouer un rôle prépondérant, d'après tous les auteurs.

### **I.3.4 Croissance de la martensite thermoélastique**

Des auteurs ont remarqué que, dès que la première plaquette de martensite apparaît au sein de la surface uniforme du cristal de la phase mère, le plan de joint est dévié par rapport à l'orientation du plan d'habitat. Après la formation d'une première aiguille de martensite ; deux variantes auto-accommodantes apparaissent, de part et d'autres de la première

lamelle. Puis, elles s'épaississent par déplacement de l'interface bêta /martensite. Le caractère thermoélastique, implique l'existence d'un équilibre à une température donnée, entre la martensite formée et bêta restante. L'évolution de la transformation vers l'une ou l'autre phase, s'effectue uniquement par déplacement de l'interface.

D'après DELAHEY [DEL75], la croissance de variantes particulières de plaquettes de martensite orientées, selon une distribution de directions préférentielles, est responsable du changement spontané de forme, associé à l'effet mémoire double sens, durant le refroidissement d'un échantillon depuis une température  $T > A_f$  à  $T < M_s$ .

TONG et WAYMAN [TON74] ont observé que la première plaquette de martensite, qui se forme à  $T = M_s$ , est la dernière à disparaître à  $T = A_f$ ; d'autre part, les dernières lamelles de martensite, qui se forment à  $T = M_f$ , sont les premières à disparaître à  $T = A_s$  (lors d'un chauffage ultérieur).

L'énergie de friction contrôle principalement, l'hystérésis de la transformation, tandis que l'énergie interfaciale ainsi que l'énergie élastique sont responsables, de l'étalement en températures de la transformation. SALZBRENNER et COHEN [SAL79] ont montré que, pour un monocristal de bêta qui se transforme en martensite monovariante, l'étalement en température est nul.

Suivant l'allure des courbes, donnant la fraction transformée en fonction de la température, ainsi que les valeurs prises par l'étalement et l'hystérésis de transformation, on distingue trois grandes classes de transformations thermoélastiques [PER75] (figure 7) :

**Transformation thermoélastique de type I** :  $M_f < M_s < A_s < A_f$  ;

**Transformation thermoélastique du type II** :  $M_f < A_s < M_s < A_f$  ;

**Transformation par « Burst »** : transformation explosive pour laquelle, la formation et la croissance de la martensite, sont quasi-instantanées. Ce type de transformation se caractérise aussi, par une hystérésis importante.

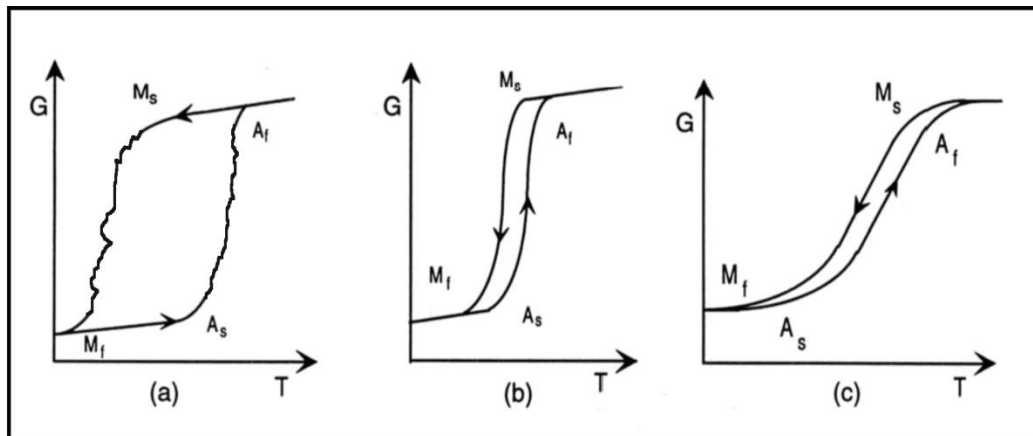


Figure 7: Les différents types de transformations martensitiques (a) Burst, (b) thermoélastique Type I, c) Type II [PER75].

## I.4. Martensites Thermoélastique et thermomécanique

### I.4.1. La martensite thermoélastique du système Cu-Al-Ni

La martensite thermoélastique du système Cu-Al-Ni est issue, de la structure ordonnée  $L2_1$  par cisaillement parallèlement aux plans du type  $\{110\}_\beta$  et selon des directions de type  $\langle 111 \rangle$ . La symétrie cubique permet à 24 directions cristallographiquement équivalentes (8 directions par face du type (100)), à se former. Un monocristal de phase mère est donc théoriquement, susceptible de donner 24 variantes auto-accommodantes d'aiguilles martensitiques, qui ne diffèrent que par leur orientations respectives. L'accommodation avec les contraintes internes de l'ensemble des variantes, conduit à une configuration sans déformation macroscopique, pourtant, microscopiquement, la déformation est bien apparente (figure 8).

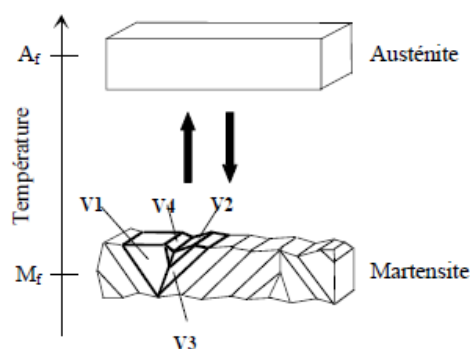


Figure 8: Formation des variantes de martensite auto-accommodante.

## I.4.2 Mouvement des interfaces

La transformation martensitique génère l'apparition d'interfaces, entre la phase mère et la nouvelle phase, ainsi qu'entre les différentes variantes de la martensite. Plusieurs travaux ont été effectués, sur l'étude du comportement de ces interfaces [CHR82, LOV92]. La transformation martensitique induite par contrainte, engendre une déformation du matériau par un mécanisme de mouvement d'interfaces.

Dans le cas d'un monocristal, il est possible d'obtenir une seule variante et deux interfaces bêta / martensite. Á la fin du chargement, quand la transformation est totale, on obtient un monocristal de martensite. Dans ce cas, le front de transformation (ou l'interface), est un plan invariant, qui se déplace en balayant, tout le cristal. SABURI [SAB76] a observé, l'évolution de la transformation dans un monocristal de Cu-Zn-Ga. Il a pu contrôler cette transformation, afin de faire propager une seule interface Bêta /M. La figure 9 montre le front de transformation, entre les deux phases, et l'apparition de variantes de martensite, sous forme d'un peigne



Figure 9: Front de transformation dans un monocristal Cu-Zn-Ga [SAB76].

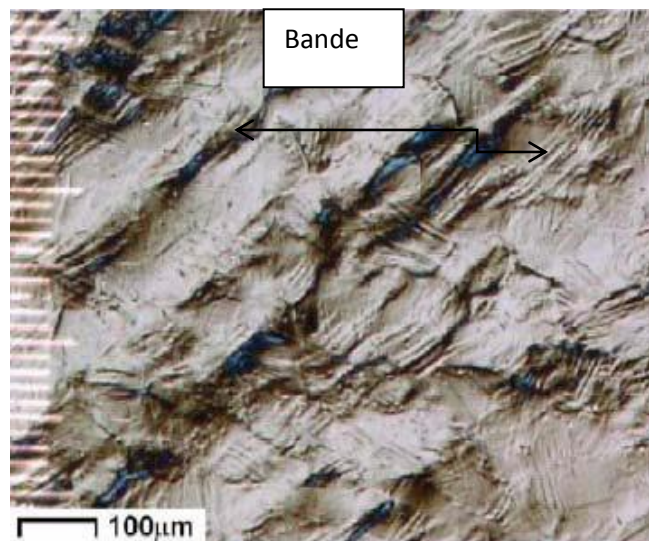
Lovey [LOV90] s'est intéressé, au comportement des interfaces, et, en particulier à leur interaction avec les défauts cristallins lors de la transformation martensitique dans les monocristaux Cu-Zn-Al. Cette interaction joue le rôle déterminant dans la transformation, car la présence de défauts cristallins, peut empêcher la croissance d'une unique plaquette, et, la transformation dans ce cas, se produit par activation successive de nouvelles plaquettes.

Une étude expérimentale a été réalisée, par BRINSON [BRI04], qui a examiné le comportement microstructural et macroscopique lors de la transformation martensitique des alliages à mémoire de forme polycristallins Ni-Ti, au cours de chargement en traction



uniaxiale. Les résultats ont mis en évidence une grande hétérogénéité de déformation de l'éprouvette.

Bien que, la transformation martensitique se produit dans toute l'éprouvette, elle est localisée dans des zones en forme de bandes macroscopiques, ces bandes sont alternées par des zones partiellement transformées (figure 10). La fraction maximale de martensite, est approximativement de 70%. BRINSON [BRI04] a interprété la présence de ce mode particulier de transformation, par le fait que la transformation successive des grains de l'éprouvette, peut modifier l'état des contraintes locales de façon que, certains grains ne se transforment plus.



*Figure 10 : Transformation martensitique localisée dans des zones en forme de bandes macroscopiques, ces bandes sont alternées par des zones partiellement transformées dans l'AMF Ni-Ti [BRI04]*

Des observations au microscope électronique à transmission ont été réalisées, par XU [XU95], sur un alliage à mémoire de forme Ti-Ni, en traction uniaxiale, ont révélé que la transformation martensitique s'amorce préférentiellement, au niveau des joints de grains et en particulier, près des joints triples. Les plaquettes formées dans un grain, croissent et la déformation de la transformation générée, au bout de ces plaquettes, peut induire la transformation du grain adjacent.

### I.4.3 Evolution du point Ms

WARLIMONT et DELAEY [WAR74] ont montré que, le facteur principal qui contrôle la température Ms dans les alliages de cuivre, est la distorsion orthorhombique dépendant de la variation du rapport  $c/a$ .

Ils ont trouvé que, la température Ms diminuait de façon linéaire, en fonction de la valeur croissante du rapport  $(c/a)$ , dans les alliages Cu-Zn-Al. D'après MUKUNTHAN et BROWN [MUK88], il est probable que la même relation linéaire existe, dans le cas des alliages Cu-Al-Ni (notre alliage), comme dans celui des alliages Cu-Zn-Al. Etant donné que, le cuivre et le nickel ont des rayons atomiques voisins, et que le nickel est totalement soluble dans le cuivre, c'est l'aluminium, de rayon atomique relativement plus grand (1.43 Å contre 1.24 Å pour Ni et 1.28 Å pour Cu), qui joue le premier rôle, sur la variation de la distorsion orthorhombique de la martensite. La figure 11, donne la variation de la température Ms en fonction de la teneur en Al. Ces résultats, extraits de plusieurs références [KIM90, WAR74-SUG82] correspondent à des alliages Cu-Al-Ni, ayant des teneurs en nickel variant de 1.5 à 4.5% atom. On constate que, le point Ms est très sensible à la teneur en Al. En effet, une variation de 1% mass d'Al peut déplacer le point Ms de 100 à 150°C. Par contre, la même variation de la teneur en Ni (entre 3 et 4% en masse) abaisse le point Ms, seulement de 20 à 30°C [KIM90, XIN86]

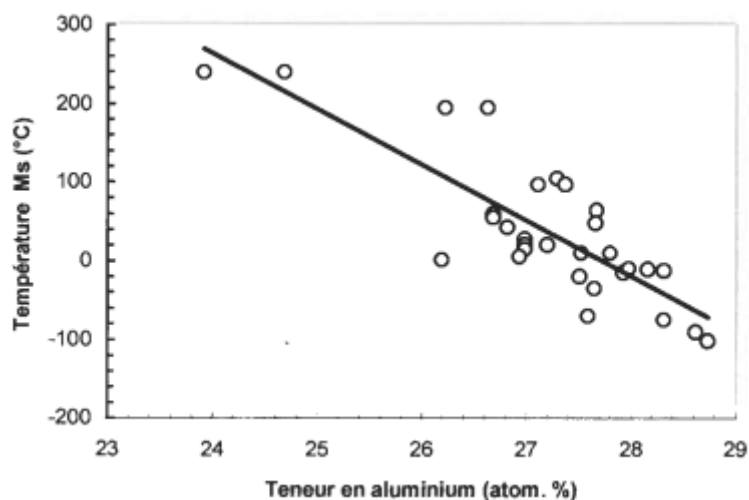


Figure 11: Évolution de la température Ms en fonction de la teneur en aluminium. (La teneur en nickel des différents alliages est comprise entre 1.5 et 4.5% atom.).

## I.5. Vieillissement des AMF

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

### I.5.1. Vieillissement en phase Martensitique

Le vieillissement en phase martensitique, conduit principalement à une stabilisation de la martensite. Différents travaux réalisés sur les alliages Cu-Zn-Al [FRI87, SUN90, KEN82, SCA84, COO78, ABO88], ont montré que la stabilisation de la martensite, se traduit par le fait que :

- La transformation en phase fille (martensite)  $\Leftrightarrow$  phase mère (Bêta), est décalée vers des températures plus élevées, et elle présente des caractéristiques proches de celles des transformations s'opérant par Burst (figure 7a). Ce phénomène se traduit par des irrégularités (décrochements) enregistrées, sur les courbes de transformation (analyse thermique et résistivité électrique). De même, l'émission acoustique de la transformation au chauffage, est plus importante que dans le cas d'une transformation normale.
- Une stabilisation de la martensite est observée lors d'un chauffage ultérieur, appliqué à une structure vieillie. En effet, il a été observé que la quantité de martensite transformée en phase mère, diminue en fonction du temps de vieillissement ; la stabilisation peut être partielle ou totale. Lorsque la stabilisation s'opère, aucune transformation n'est détectée, et, l'échantillon reste à l'état martensitique, même à une température relativement élevée par rapport au point  $M_s$  (objet de notre étude).

D'après G.SCARSBROOK et al [SCA82], pour éviter le phénomène de stabilisation, il faut réaliser, un bref revenu en phase mère, juste après la trempe.

Le phénomène de vieillissement en phase martensitique des alliages AMF de type Cu-Al-Ni, est très lent [BOU98]. Il se traduit par une évolution progressive des caractéristiques des transformations, au chauffage et au refroidissement. À titre d'exemple, un vieillissement à la température de 125 °C montre que la forme générale des pics de transformation, est très peu modifiée ; d'ailleurs [BOU98] et al ont montré que les variations d'enthalpie respectivement associées aux transformations  $\beta_1' \leftrightarrow \beta_1$  restent sensiblement constantes, et cela quel que soit, la durée du vieillissement appliquée. De même que, pour l'intensité des pics où, la même constatation a été faite. S'agissant, de l'étalement en température, de la transformation que cela soit, au cours du chauffage, ou, au cours du refroidissement, celui-ci reste également constant. Les seules évolutions constatées concernent les points  $A_s$  et  $A_f$  vers des températures plus élevées. Par contre, les points  $M_s$  et  $M_f$  restent sensiblement invariants quelle que soit la durée de maintien.

## **1.5.2. Vieillissement en phase mère Bêta**

Le vieillissement en phase mère peut se produire, soit par un maintien prolongé à une température supérieure à  $A_f$ , soit par cyclage en température quand  $T_{max}$  est supérieure à  $A_f$ . Dans la phase mère  $\beta_1$ , on a constaté qu'un maintien long à une température suffisamment élevée, pour permettre aux phénomènes de diffusion de s'exercer (même à courte distance) , conduit à l'apparition de phases d'équilibre sous forme de précipités ; en même temps, on observe un changement de structure de la phase hors équilibre .

### **1.5.2.1 Effet du vieillissement sur les propriétés thermoélastiques**

Dans le cas des alliages Cu-Al-X (X=Ni, Be, Zn, Ag...etc.), un vieillissement prolongé au-dessus de  $A_f$ , conduit à la formation de la phase  $\gamma_2$ (Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>) ou de la phase  $\beta_2''$ . Ce vieillissement est la cause directe de la dégradation, de l'effet mémoire. En effet, les précipités formés (riches en Al) appauvrissent la phase mère, en cet élément modifiant ainsi ses points de transformation, en les déplaçant vers des températures plus élevées. D'autre part, les précipités formés constituent un obstacle, au déplacement des interfaces (Bêta/ martensite)

pendant la réversion, et, cela entraîne une augmentation, de l'étalement en température de la transformation (objet de notre étude).

On peut citer par exemple, l'effet de la précipitation dans le système Cu-Zn-Al, la phase  $\beta$  s'enrichit en Zn produisant, un abaissement de la température de transformation, ce qui provoque un enrichissement hétérogène dans l'échantillon, ce qui conduit à un élargissement en température de la transformation, alors que  $M_s$  reste à peu près constante (augmentation de l'étalement). De plus, la présence des précipités empêchent la transformation, ce qui se traduit par une augmentation de l'hystérésis. Ce phénomène conduit à la disparition de toute transformation martensitique et donc de l'effet mémoire.

À titre d'exemples, un alliage Cu-Zn-Al à 4% en poids d'aluminium ayant une température  $M_s$  à l'ambiante, présente une dégradation significative pour 25 heures de maintien à 150°C ; un alliage Cu-Al-Ni à 4% en poids de nickel ayant une température  $M_s$  vers 200 °C, commence à se dégrader pour 25 heures de maintien à la température de 250°C [PAT94].

Malgré le nombre important de travaux réalisés, sur le vieillissement de tels alliages [GUE82, KEN82, ROD89, MOR92], mais l'interprétation des divers phénomènes mis en jeu, reste encore insuffisante.

Cette dégradation de l'effet mémoire, est réalisée par précipitation des phases d'équilibre. La précipitation par vieillissement thermique est régit par la diffusion, ceci nous amène à voir le mécanisme de germination et de croissance des nouvelles phases qui précipitent de plus près.

### ***1.5.2.2 Aspect cinétique du vieillissement***

La théorie de germination par diffusion ne diffère pas de celle de la formation de la martensite. Tous les aspects énergétiques, qui régissent la germination obéissent aux mêmes lois.

On peut quantifier la variation globale de l'énergie libre d'un volume élémentaire de la phase bêta ( $\beta$ ), comme suite :

$$\Delta F_1 = V_\beta \cdot \Delta F_{\alpha\beta}^v + A_\beta \cdot \sigma + V_\beta \cdot \Delta F_E^v \quad 26$$

Où:

$\sigma$  : Représente l'énergie libre spécifique de l'interface ( $\alpha / \beta$ ) ;

$\Delta F_{\alpha\beta}^v$  : La variation de l'énergie libre, par unité de volume de la nouvelle phase ;

$A_\beta$  : L'aire de l'interface ;

$V_\beta$  : Le volume élémentaire de la phase ( $\beta$ ) ;

$\Delta F_E^v$  : L'énergie élastique par unité de volume du précipité.

Pour un germe sphérique de taille critique  $r^*$ , la variation de l'énergie libre critique correspondante s'écrit comme suit:

$$r^* = \frac{-2\sigma}{(\Delta F_{\alpha\beta}^v + \Delta F_E^v)} \quad 27$$

Et

$$\Delta F^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3}{(\Delta F_{\alpha\beta}^v + \Delta F_E^v)^2} \quad 28$$

D'après ces deux équations, on peut suivre l'évolution de la variation de l'énergie libre de germination en fonction du rayon du germe formé (figure 12).

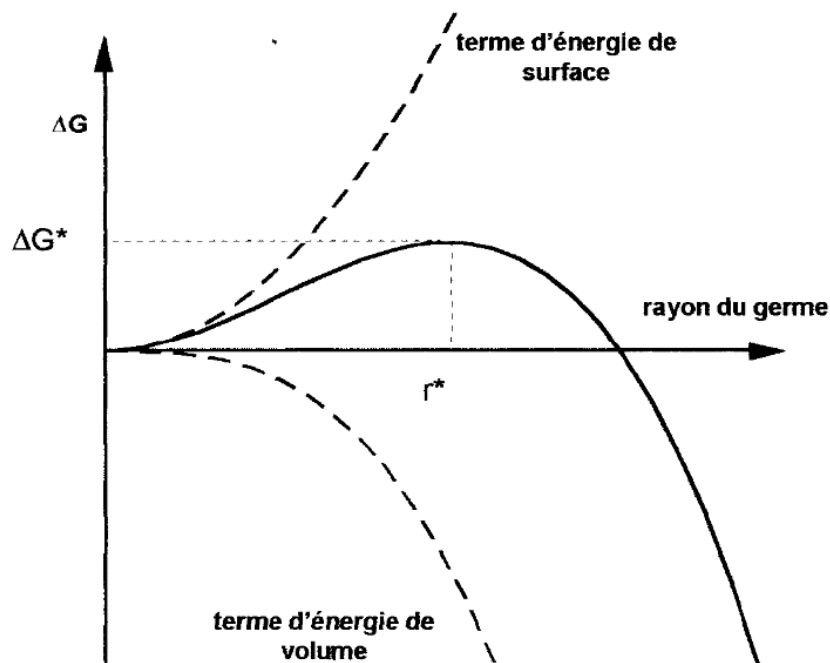


Figure 12: Évolution de l'énergie libre de formation d'un germe sphérique en fonction du son rayon ( $r$ ).

Nous avons vu que, la germination ne diffère pas beaucoup de celle de la martensite, par contre, il y va autrement pour la cinétique de croissance par diffusion.

La cinétique de la transformation isotherme est généralement approchée, par l'équation de Johnson Mehl Avrami :

$$y = 1 - \exp(-(kt)^n) \quad 29$$

Où :

y : la fraction transformée ;

k : une constante de vitesse de réaction, et ;

n : l'exposant d'Avrami.

En réalité, la constante k, est une fonction de la température, et, peut-être, écrite sous cette forme :

$$k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad 30$$

Où :

.  $k_0$  : une constante ;

E : l'énergie d'activation,

R : *Constante* des gaz parfaits, et ;

T : Température.

Pour évaluer la cinétique de transformation (précipitation dans notre cas), il est nécessaire de déterminer la proportion volumique de phase formée, en fonction du temps. Pour y arriver, on procède soit par les méthodes directes en mesurant une propriété physique sensible au changement de phase (tels que la dilatométrie, la magnétométrie ou la résistance électrique). On peut également appliquer les méthodes indirectes, mais cela, nécessite de stopper la transformation à un niveau donné, et mesurer le taux de transformation par métallographie quantitative. Parfois, il est difficile d'appliquer la métallographie, alors on a recourt à la mesure de la dureté, quand la transformation s'accompagne d'une augmentation de cette propriété.

# CHAPITRE II





# *Matériaux et Méthodes de caractérisation*

---

## **II.1. Introduction**

Avant d'aborder l'étude de l'alliage Cu-Al-Ni, il apparaît nécessaire de décrire les différentes techniques expérimentales utilisées, au cours de ce travail de thèse. Ce chapitre expose dans un premier temps, comment s'est opérée la sélection de la composition chimique de l'alliage étudié, décrit son mode d'élaboration et les traitements thermiques subis par notre alliage. Dans un second temps, les techniques expérimentales de caractérisation (physico-chimique et microstructurale) et leurs principes de fonctionnement sont détaillés dans ce chapitre.

## **II.2. Le matériau**

### **II.2.1. Elaboration de l'alliage**

L'alliage utilisé pour notre étude est élaboré, par la société Française Tréfinmétaux, par fusion et coulée. Les éléments d'alliage sont préalablement pesés, puis introduits dans le four de fusion sous forme de plaquettes, en prenant soin de placer les plaquettes de nickel au milieu de celles du cuivre. L'ensemble est porté à la température de 1250°C. Afin de limiter, les pertes en Aluminium, celui-ci est introduit à son tour enveloppé dans une feuille de cuivre à la température de 1150°C lorsque le bain est en fusion. Les éléments affinant sont introduits en dernier. Des périodes d'homogénéisation sont prévues après chaque addition.

Dans le but de protéger le bain, on le charge à sa surface d'un mélange de charbon et de cryolithe. L'alliage liquide obtenu est ensuite coulé, soit dans une lingotière refroidie par une circulation d'eau, soit dans une trémie préchauffée afin de procéder à une coulée semi-

continue (voir figure 13) La mise en forme ultérieure est réalisée, par filage à chaud. Le matériau est trempé immédiatement, à la sortie de la filière [ROD89].

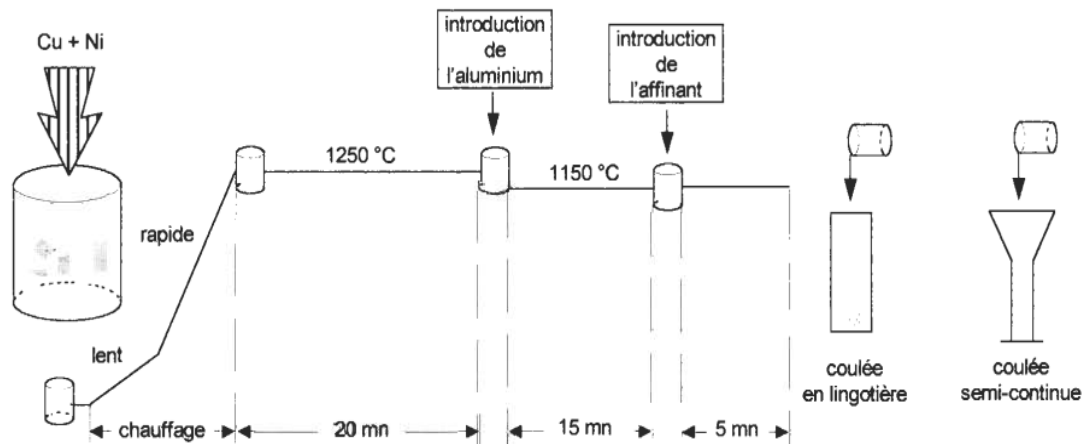


Figure 13 : étapes de préparation du matériau par fusion et coulée [ROD89].

Le matériau de fonderie obtenu après filage, a une forme cylindrique de 2 Cm de diamètre. La composition chimique nominale de notre alliage est : Cu-13,3 Al- 4Ni en poids.

## II.2.2. Traitements thermiques

Les échantillons sont découpés, à partir d'un barreau cylindrique de 2 cm de diamètre. Le traitement thermique appliqué, consiste en une bêtaisation à 850°C pendant 15 min, suivi d'une trempe à l'eau. Afin de préserver, les échantillons d'une corrosion éventuelle durant les traitements de vieillissement, nous avons eu recours au scellement, sous vide dans des ampoules en quartz. L'opération consiste à placer, l'échantillon dans le tube initialement scellé d'un côté, ensuite, le tube est raccordé à la pompe à vide. Lorsque le vide est atteint, on procède au scellement de la deuxième extrémité à l'aide d'un chalumeau. Les traitements de vieillissement sont réalisés dans un four tubulaire initialement chauffé à 250 °C. Cette précaution permet de porter les échantillons rapidement à la température de maintien. À la fin de chaque temps de maintien choisi, un échantillon est retiré du four et laissé refroidir à l'air libre, puis on le retire de l'ampoule.

Le comportement macroscopique d'un alliage à mémoire de forme, est le reflet de sa microstructure. Comprendre ce comportement passe donc, par une étude microstructurale détaillée dont les outils utilisés pour se faire, vont être décrits, dans ce qui suit.

## **II.3. Caractérisation Physico Chimique**

### **II.3.1. Caractérisation par DSC**

La première étape de nos investigations sur notre alliage, est de déterminer s'il présente une transformation martensitique. En effet, une absence de transformation martensitique est synonyme d'une absence de propriétés de mémoire de forme. Dans un second temps, il nous faut caractériser cette transformation. Á quelle température, la martensite apparaît-elle ? La transformation possède-t-elle une hystérésis importante ? Ce sont autant de questions auxquelles, il faudra répondre pour pouvoir comparer nos alliages traités.

Quand un matériau subit un changement de phase du premier ordre, il se produit un échange de chaleur avec un milieu extérieur. Ainsi, la transformation martensitique est exothermique alors que la transformation inverse, est endothermique. La détection de ces échanges pendant la transformation permet, de déterminer les caractéristiques de la transformation : températures ( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  et  $A_f$ ), étalement et hystérésis de la transformation.

L'analyse calorimétrique différentielle consiste à quantifier cet échange, en mesurant le flux de chaleur nécessaire, pour maintenir une référence inerte, à la même température qu'un échantillon subissant une transformation.

Les appareils utilisés sont un appareil du type METTLER DSC 25 et un appareil SETARAM. L'échantillon à analyser se présente sous la forme d'une pastille de 3 mm de diamètre et pesant environ 100 à 150 mg, doit être placé dans un creuset en platine. Un creuset vide de même nature (platine) constitue la référence. Les deux creusets sont placés, dans la chambre du four de l'appareil. Durant l'essai, un flux de gaz permet de maintenir une atmosphère inerte dans la chambre. Deux sondes de thermocouples mesurent en

permanence, la température au niveau de l'échantillon et de la référence qui sont soumis à la même loi de chauffage ou de refroidissement.

En exploitant le signal des sondes thermiques, on déduit le flux de chaleur échangé durant une transformation structurale éventuelle. Ce flux est proportionnel, à la quantité de chaleur absorbée ou dégagée, par unité de temps, par échantillon. La DSC permet alors de déterminer, les caractéristiques thermiques de la transformation. Une courbe DSC représente le flux thermique échangé (en Mw/mg ou en mW), en fonction du temps ou de la température.

La transformation martensitique est caractérisée sur cette courbe, par un pic exothermique. L'intégration de ce pic, permet d'accéder à la chaleur latente de transformation. La mesure de la chaleur latente de transformation de phase, permet en outre, de quantifier la réversibilité de la transformation thermoélastique martensitique.

Les résultats obtenus par analyse calorimétrique, présentent certaines limites :

- Une forte vitesse de balayage, élargit l'étalement de la transformation.
- L'augmentation de la masse de l'échantillon accroît l'hystérésis.

Les effets ci-dessus, sont à mettre en relation avec l'inertie thermique.

- L'oxydation de la surface réduit la conductivité thermique du matériau et affecte les mesures des températures de transformation. Pour éviter cela, les échantillons sont traités sous balayage de gaz inerte.
- D'après la bibliographie, lors de la préparation des échantillons (trempe), des contraintes sont introduites, ce qui contribue à l'augmentation des températures de transformation. Dans notre cas, les échantillons subissent, un premier cycle de chauffage au-dessus de  $A_f$ , afin d'éliminer ces contraintes.

### **II.3.2. Caractérisation par diffraction des RX**

Le phénomène physique à la base de la diffraction des rayons- X, est l'interaction des radiations de faibles longueurs d'ondes (quelques Å) sur les atomes d'un réseau cristallin.

Cette technique permet de caractériser, les différentes structures cristallographiques, par la mesure des distances et des angles inter planaires.

Le rayonnement X est produit dans un tube à rayons X composé essentiellement d'une source d'électrons appelée cathode, et une cible appelée anticathode entre lesquelles, on peut établir une forte différence de potentiel. La cathode est un filament de tungstène chauffé, qui émet des électrons avec une énergie suffisante pour ioniser les couches profondes des atomes de l'anticathode. À la désexcitation, l'anticathode libère un spectre de rayonnement X caractéristique. Ce rayonnement est constitué d'un fond continu auquel se superpose, un spectre de raies dont les longueurs d'onde dépendent, de l'énergie des couches profondes des atomes constituant l'anticathode. Ce spectre est ensuite, filtré par absorption, pour sélectionner, uniquement les raies  $K\alpha$ . Parfois, l'application nécessite le passage par un filtre par diffraction, à l'aide d'un monocristal qui conduit à la sélection de la raie  $K\alpha_1$  uniquement.

Le faisceau de rayons X filtré est envoyé sur l'échantillon, en faisant varier l'angle d'incidence. Les atomes du cristal renvoient la radiation incidente, avec des différences de phase qui peuvent être constructives (ondes en phase) ou destructives (ondes en opposition de phase). Lorsque les ondes issues du cristal sont en phase, les amplitudes s'additionnent et donne, une intensité maximale et on parle de diffraction (figure 14).

Lorsqu'une famille de plans (hkl) diffracte, le diagramme de diffraction présente un pic d'intensité  $I_{hkl}$ , pour l'angle d'incidence  $\theta$ . Cet angle est appelé, angle de BRAGG, et, est, donnée par la relation :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad 31$$

Avec :

n : entier, correspondant à l'ordre de diffraction.

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau;

$\theta$  : angle compris entre le faisceau incident et les plans (hkl) ;

$d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire des plans (hkl).

La relation de BRAGG donne, la condition pour que l'interférence entre les rayons diffractés par deux plans différents, de la famille de plans (hkl), soit constructive.

Le canon à rayons X utilisé à l'université Henri Poincaré, est pourvue d'une anticathode en cuivre utilisant la raie  $K\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ .

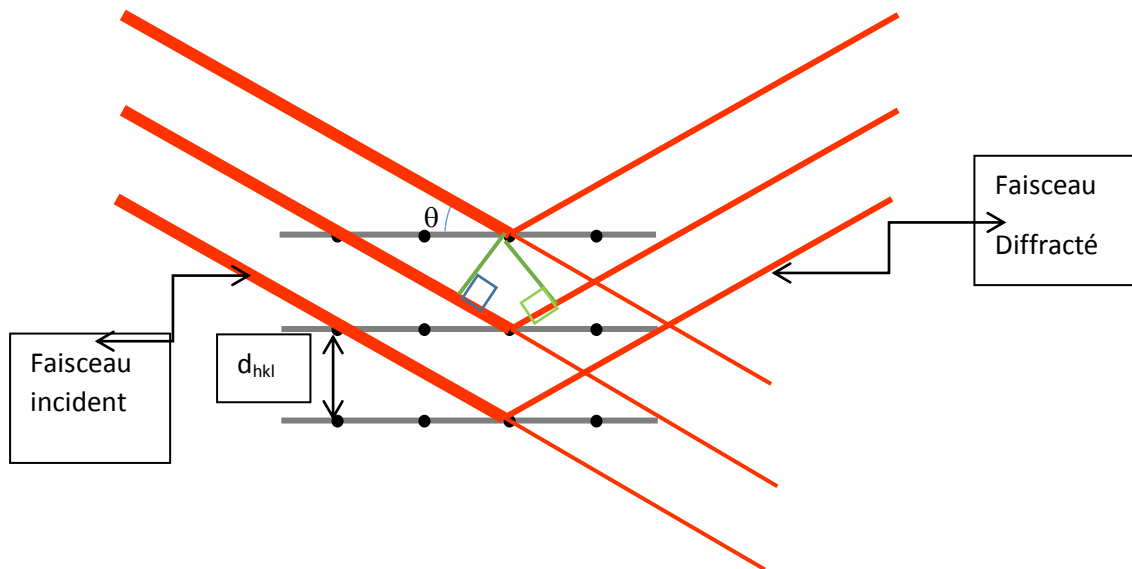


Figure 14: Schématisation de l'angle  $2\theta$ , formé par les faisceaux incident et diffracté [CHA07].

Le principe de cette technique consiste à mesurer l'intensité du faisceau diffracté, en fonction de l'angle d'incidence.

Le système mécanique du diffractomètre permet à la source et au détecteur de pivoter simultanément autour de l'axe central, pour réaliser un balayage de l'angle «  $2\theta$  » sur l'échantillon. Toutes ces opérations sont automatisées et commandées par un ordinateur spécifique au diffractomètre.

Lorsque la taille des domaines diffractant devient très inférieure au micron, le nombre de plans (hkl) cohérents, participant à la réflexion hkl devient suffisamment petit pour que l'on observe un relâchement des conditions de diffraction, qui provoque un élargissement des raies sur le diffractogramme.

Si, la surface de l'échantillon présente une orientation préférentielle, c'est-à-dire une texture particulière, l'intensité diffractée par les familles de plans (hkl) privilégiés, sera plus importante. Sur le diagramme de diffraction, les pics correspondants seront plus intenses.

Deux échantillons similaires présentant des textures différentes présenteront des diagrammes de diffractions différents du point de vue des intensités relatives.

### II.3.3. Métallographie optique

Après enrobage à chaud dans une résine conductrice, l'échantillon est poli avec un papier SiC de granulométrie décroissante de 240 à 4000, puis poli à l'alumine de 3  $\mu\text{m}$  et de  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ . La finition est réalisée, à l'aide de disque en feutre.

Pour pouvoir observer la microstructure des échantillons, nous leur avons appliqué, une attaque chimique à l'aide d'une solution d'attaque préconisée pour les alliages contenant du Cu, Al et Ni dont la composition volumique, est la suivante :

- 1 g de trichlorure de fer ( $\text{FeCl}_3$ ) ;
- 20 ml d'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) ;
- 100 ml d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

La durée de l'attaque étant d'environ, 35 secondes.

L'observation se fait au microscope optique de type Olympus PROVIS permettant d'obtenir des grossissements allant de 50 à 1000.

### II.3.4. Observation en microscopie électronique à balayage (M.E.B)

Le principe général du microscope électronique est présenté sur la figure 15. Le canon à électrons produit une source lumineuse ponctuelle. Les électrons sont produits à partir d'un filament, puis extraits au niveau du Wehnelt. Ils sont ensuite accélérés, par la différence de potentiel entre le Wehnelt et une anode. Le faisceau d'électron arrive dans un système d'optique de focalisation. Le système de balayage assure le mouvement de la sonde électronique, sur la surface de l'échantillon. La mise au point est assurée par un système de bobines. Les détecteurs permettent de récupérer les différents signaux émis par l'échantillon, pour soit obtenir une image, soit pour réaliser une analyse chimique. La chambre du microscope est maintenue, sous un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa.

Le faisceau incident en interaction avec l'échantillon, provoque différentes émissions provenant d'un volume sous forme d'une poire dite poire d'interaction (figure 16) :

- Les électrons secondaires sont issus, d'interactions multiples du faisceau incident, avec les atomes de l'échantillon. Ces interactions conduisent à une perte importante de leur énergie cinétique. De ce fait, ils proviennent d'une région très proche, de la surface, et sont donc exploités, pour former une image en contraste morphologique.
- Les électrons AUGER s'échappent des atomes de la surface de l'échantillon, et sont à l'origine de la désexcitation de l'atome ionisé par le faisceau incident. En raison du fait qu'ils proviennent des niveaux externes de l'atome, ils peuvent être utilisés pour déterminer, l'état chimique de l'atome considéré. Mais, comme leur énergie est relativement basse, ils se confondent avec les électrons secondaires.
- Les électrons rétrodiffusés sont issus, de l'interaction élastique entre l'électron incident et l'atome. De ce fait, ces électrons ne perdent pas ou perdent peu leur énergie cinétique. Ils peuvent ainsi être exploités, pour obtenir une image de diffraction (technique de l'EBS) [REI98, MAU78, WIL97]. Mais en raison de leur grande sensibilité au numéro atomique [CHA07], ils sont souvent exploités pour obtenir une image en contraste de phase.
- Les RX proviennent de la désexcitation de l'atome irradié, par le faisceau incident. De ce fait, ils caractérisent l'atome qui leur a donné naissance. Ces RX sont exploités, pour réaliser, une analyse chimique ponctuelle. Ils peuvent également, en appliquant un balayage, donner une image de répartition d'un élément chimique sur une surface restreinte.



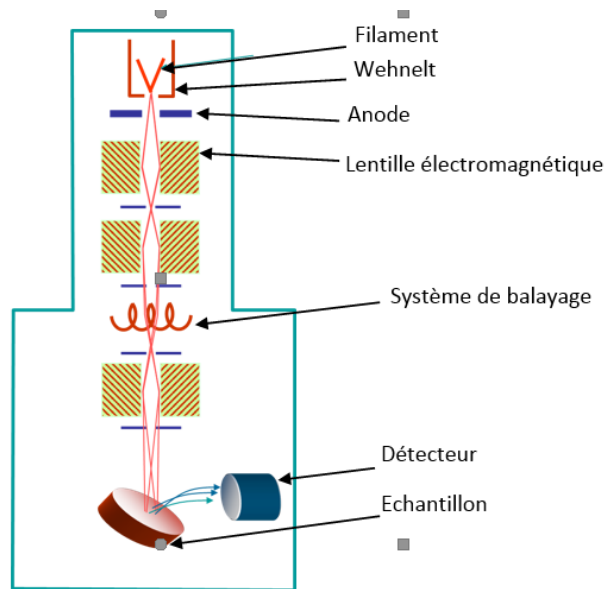


Figure 15: Schéma de principe du microscope électronique à balayage.

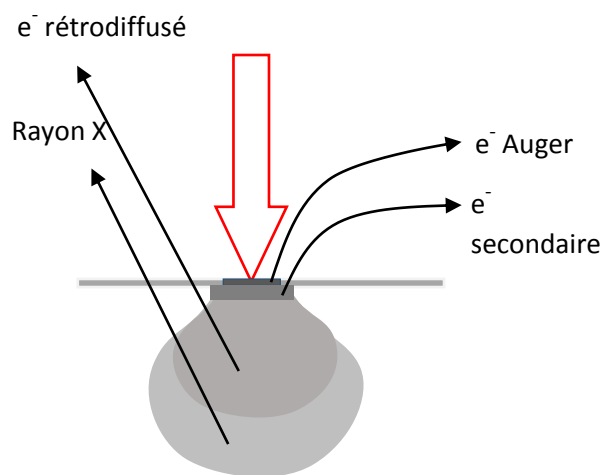


Figure 16: Poire d'interaction entre l'échantillon et le faisceau d'électron incident dans un microscope électronique à balayage.

Les observations ont été réalisées sur le microscope Electronique à Balayage (**M.E.B**), de marque JEOL de type JSM-5800LV muni d'un filament LaB6 avec une tension d'accélération de 20 KV. Cette tension est un bon compromis pour obtenir une bonne résolution tout en conservant un bon contraste cristallin. Le diamètre du faisceau utilisé est de 0.5 micron.

Les échantillons préalablement enrobés sont attaqués chimiquement. Puis, nous avons déposé une couche d'argent du bord de la résine jusqu'au bord de chaque échantillons, afin

d'assurer une bonne conduction entre l'échantillon et le support sur lequel repose l'échantillon enrobé.

### **II.3.5. Microscopie Electronique à Transmission (M.E.T)**

La microscopie électronique en transmission permet de recueillir des informations très fines sur la microstructure des échantillons. En outre, l'obtention d'images, des clichés de diffraction électronique des phases en présence, renseigne sur la structure et l'orientation de ces phases.

Dans un microscope électronique à transmission, nous retrouvons les mêmes éléments que ceux d'un microscope à balayage sauf que les signaux recueillis proviennent de la surface opposée à la surface irradiée, ce qui nécessite un échantillon, de très faible épaisseur. L'échantillon est placé sur une platine possédant un nombre de degrés de liberté, suffisant pour permettre aux électrons incidents de traverser l'échantillon.

#### ***II.3.5.1. Principe de la diffraction électronique***

En raison du fait que, chaque particule en mouvement, en l'occurrence l'électron possède un caractère ondulatoire exactement comme celui d'un photon, sauf que son énergie est cinétique par excellence, il est exploité pour former des images d'interférences et donc de diffraction. En effet, du point de vue géométrique, les conditions de diffraction, dans le cas des électrons obéissent aux mêmes lois, que celles qui régissent la diffraction des RX. Cependant, en comparant les longueurs d'onde des radiations X et électroniques, celle des électrons est beaucoup plus courte. Ceci, se répercute sur la taille de la sphère d'EWALD, qui devient énorme, dans le cas des électrons. Conjointement, les angles de BRAGG deviennent, très petits. Sur la figure 17, on présente un schéma, d'une portion de la sphère d'EWALD. Sur cette figure, on peut voir qu'une partie, non négligeable de l'image de diffraction (image réciproque), est sensiblement tangente à la sphère (angles de BRAGG, très petits) et par conséquent, elle peut être considérée, comme perpendiculaire au faisceau incident.

Le principe de la formation de l'image de diffraction est schématisé, dans la figure 18. Connaissant la distance **L** entre la caméra et l'échantillon, la mesure de la distance **D** entre une tache de diffraction et l'origine (tache du faisceau incident), on peut déterminer

l'interdistance  $d_{hkl}$ , des plans réticulaires diffractant. Etant donné que l'angle de BRAGG, est très petit, on peut confondre, le sinus avec la tangente de l'angle.

Géométriquement, on peut alors écrire :

$$\frac{\|\vec{r}_{hkl}^*\|}{k_0} = \frac{D}{L} \Rightarrow \|\vec{r}_{hkl}^*\| = \frac{D}{L} \|\vec{k}_0\| \quad 32$$

Sachant que

$$\|\vec{k}_0\| = \frac{1}{\lambda} \quad 33$$

Et que :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\|\vec{r}_{hkl}^*\|} \quad 34$$

On déduit :

$$d_{hkl} = \frac{L\lambda}{D} \quad 35$$

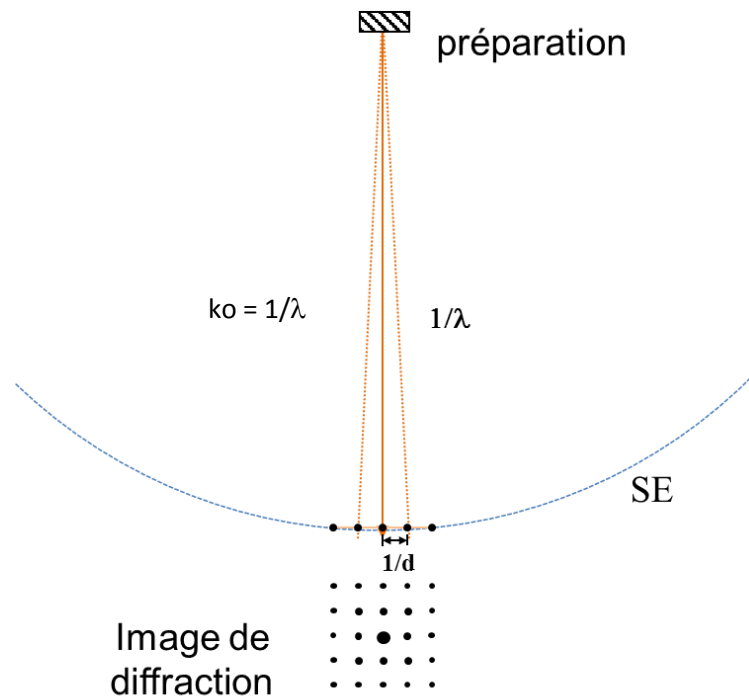


Figure 17 : Schéma de principe d'une portion de la sphère d'EWALD de rayon  $1/\lambda$ . On voit que les nœuds du réseau réciproque sont très serrés de sorte qu'une partie de non négligeable peut être considérée comme tangente à la sphère.

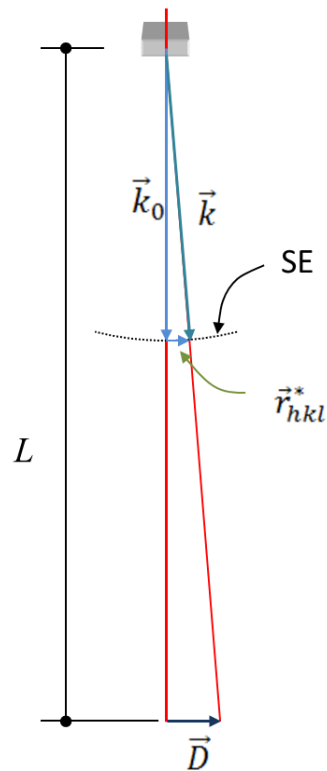


Figure 18 : Schéma de principe de la mesure de l'interdistance  $d_{hkl}$  à partir des taches de diffraction.

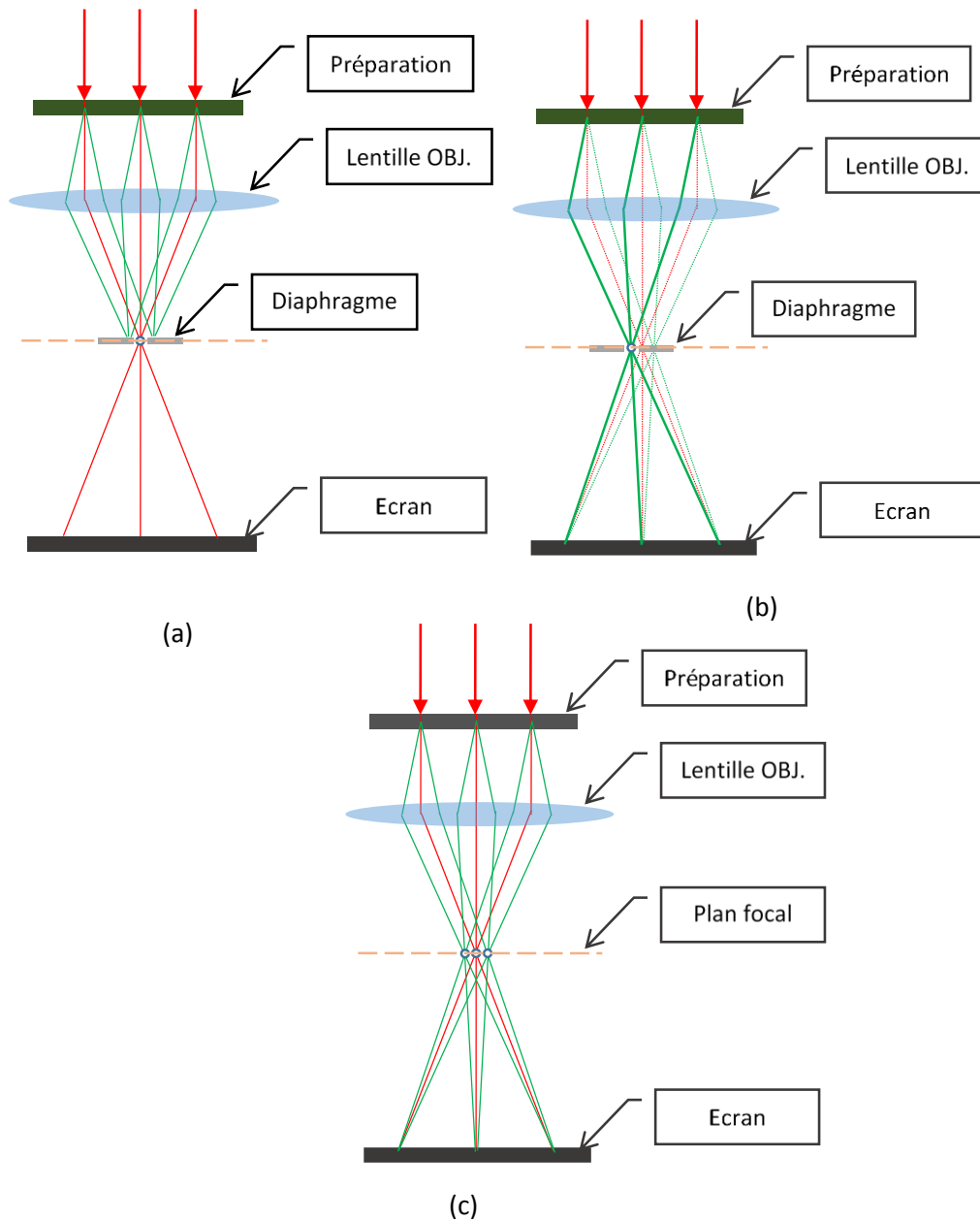
### II.3.5.2. principe de la formation des images MET

Les images de base qui peuvent être visualisées, à l'aide du microscope électronique en transmission, sont en nombre de trois (figure 19):

**Image en champ clair** (figure 19a): L'écran est placé dans le plan image. Le diaphragme de contraste est placé dans le plan focal, de manière à sélectionner uniquement le faisceau transmis, en ligne droite par l'échantillon. Ce sont donc uniquement, les électrons non diffractés, qui formeront l'image sur l'écran. L'image obtenue donne un contraste de phases, selon le numéro atomique.

**Image en champ sombre** (figure 19b): À l'aide du diaphragme de contraste, on sélectionne une tache de diffraction particulière, pour former l'image. Les zones de l'image qui diffractent, à des angles différents apparaissent sombres. Ce mode permet d'observer par exemple, des défauts cristallins comme une dislocation puisqu'elle distord localement, la maille du cristal et donc modifie l'angle de diffraction.

**Image de diffraction** (figure 19c): Une partie du faisceau incident traverse l'échantillon, sans subir de déviations (en rouge), une autre partie est diffractée, si elle rencontre un cristal (en jaune). On obtient alors sur le plan focal image, une figure de diffraction (réseau réciproque), semblable aux clichés de Laue. On peut ainsi caractériser, les cristaux (organisation des atomes, orientation, ...).



*Figure 19: Schéma de principe de formation des images en microscopie électronique en transmission.*

- (a) Image en champ clair
- (b) Image en champ sombre
- (c) Image de diffraction

Le microscope utilisé est un Philips CM200 muni d'un filament de LaB6, opérant sous une tension d'accélération de 200 Kv. Cet appareil permet d'obtenir les images usuelles, citées plus haut. Afin d'obtenir une image en haute résolution, il suffit de coupler les électrons diffractés avec ceux transmis, directement. La figure d'interférence obtenue représentera une image du potentiel périodique, créée par les atomes ; les taches claires correspondront ainsi, aux positions des atomes. Il est également équipé d'un détecteur de RX, pour les analyses chimiques ponctuelles.

### ***II.3.5.3. Préparation des échantillons transparents aux électrons***

L'observation au MET nécessite de disposer d'échantillons transparents aux électrons. L'obtention de tels échantillons se fait par amincissement progressif jusqu'à former un trou. Les zones situées en bord du trou sont suffisamment minces, pour permettre aux électrons de traverser l'échantillon. Ces échantillons se présentent sous la forme de disque de diamètre 3 mm appelés lames minces.

Les techniques d'amincissement d'échantillons pour MET, sont généralement de deux types :

- Amincissement ionique ;
- Amincissement électrochimique.

Dans la littérature, c'est principalement l'Amincissement ionique, qui a été utilisé pour réaliser des échantillons des alliages à base de Cu-Al-Ni. Dans notre cas, après l'amincissement mécanique, nous avons utilisé la méthode d'amincissement électrochimique, pour accélérer le polissage. Ensuite, nous avons testé l'amincissement final (jusqu'à la formation du trou) par la voie électrolytique et par la voie ionique.

#### ***II.3.5.3.1 amincissement et perçage électrolytique***

Afin d'accélérer le processus d'amincissement et supprimer les contraintes de surface, nous avons procédé à l'amincissement supplémentaire par voie électrolytique. La sélection de l'électrolyte s'est basée sur les données de la littérature (Electron microscope specimen preparation techniques in materials science et les Metals Hands Books) : il est apparu que les alliages contenant du Cu ; Al et Ni, sont généralement amincis électro chimiquement, grâce

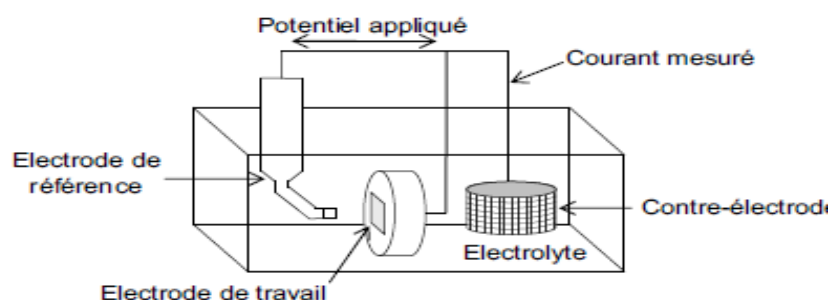
à des solutions à base d'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$  ou sulfuriques  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ceci, nous amène à choisir l'électrolyte suivant :

5 % d'acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ ); 95% d'acide acétique ( $\text{HCH}_3\text{CO}_2$ )

Pour trouver le bon dosage, et assurer ainsi, l'efficacité potentielle de cet électrolyte, quant à son utilisation, pour la réalisation de lames minces d'alliages, à base de cuivre. Il nous est apparu judicieux, de réaliser, des courbes intensité-potential, par potentiomètre dans une cellule électrochimique classique, avant d'utiliser l'unité de polissage.

Le principe de l'appareil utilisé est donné sur la figure 20, La cellule électrochimique est constituée de trois électrodes :

- Une électrode de référence : dans notre cas, il s'agit d'une électrode de calomel saturé ;
- Une contre électrode de platine ;
- Une électrode de travail, réalisée à partir d'un échantillon de Cu-13.2% Al- 4%Ni, enrobé dans une résine acrylique de manière à offrir une surface libre de 3 cm<sup>2</sup>. Avant enrobage, un fil de nickel est soudé sur l'échantillon.



*Figure 20: Cellule électrochimique confectionnée pour l'amincissement des échantillons [CHA07].*

Le montage est ensuite introduit dans un bac thermostaté, à la température de 20°C. Un balayage en tension est réalisé, à l'aide d'un potentiostat Princeton 273A et les courbes intensité-potential sont obtenues, à l'aide du logiciel SoftCorr III. Pour de faibles tensions, on observe une partie cathodique, caractéristique de la réduction de l'oxygène dissous en solution, à la surface de l'électrode de travail. Puis, apparaît un pic caractéristique du

potentiel de corrosion du matériau, dans l'électrolyte. Enfin, un palier caractérise, la partie anodique de polissage.

L'amincissement et perçage final est réalisé, dans un appareil TENUPOL. Les échantillons se présentent sous la forme de lames de 3 mm de diamètre et de 0.5 mm d'épaisseur, découpées par électroérosion. Dans l'unité de polissage, la tension appliquée correspond à la différence de potentiel entre la lame à amincir et les buses. Il n'est donc pas possible d'utiliser les résultats obtenus dans la cellule électrochimique pour déterminer les conditions de polissage pour le TENUPOL. Beaucoup de balayages en tension et en concentration des constituants de la solution, ont donc été réalisés dans l'unité de polissage à la température ambiante, afin d'obtenir le palier adéquat au polissage. Ces essais ont permis, de déterminer les conditions de polissage présentées dans le tableau 1.

*Tableau 1: Conditions de préparation des lames minces pour notre alliage.*

échantillon	T (°C)	Tension (V)	Intensité (mA)
Cu-13,2%Al-4%Ni	20	10	100

#### **II.3.5.3.2. Amincissement et perçage ionique**

L'échantillon aminci mécaniquement et électrolytiquement, est ensuite placé dans un amincisseur ionique GATAN 691 appelé PIPS (Precision Ion Polishing System). Cet appareil permet d'envoyer, via deux canons, deux faisceaux d'ions argon en incidence rasante (4° dans notre cas) au niveau de la cuvette (Figure 21). Il se compose d'une enceinte sous vide secondaire ( $10^{-5}$  Torr), comportant deux canons à ions  $Ar^+$ . Le bombardement de l'échantillon, par les ions d'argon arrache des atomes au fur et à mesure, jusqu'à percer la lame mince. Cette étape nécessite généralement entre 4 et 8 heures par lame.

L'amincissement ionique pour la préparation des lames minces, permet d'obtenir des lames transparentes aux électrons. Elle présente l'avantage, d'amincir une grande surface, de supprimer les aspérités et éliminer les contraintes mécaniques. Son inconvénient est d'être très coûteux en temps.



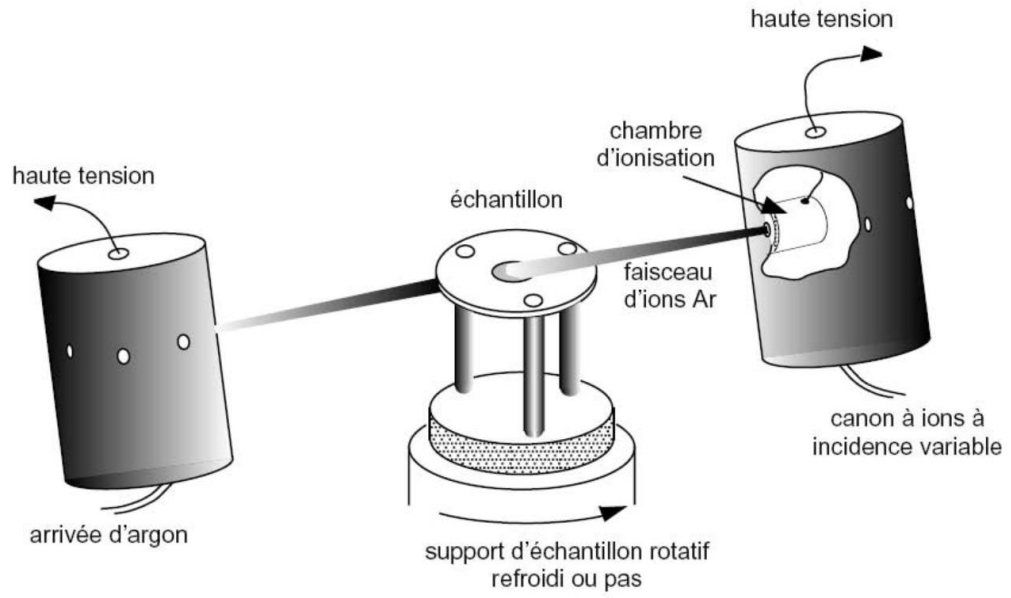
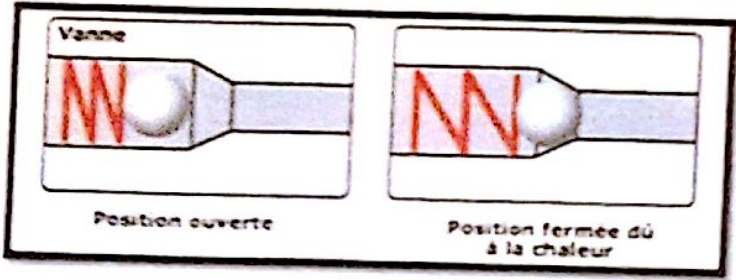


Figure 21 : Schéma de principe de l'amincissement ionique [AND92]

# CHAPITRE III



# *Caractérisation structurale et thermodynamique de l'état recuit et de l'état trempé*

---

## **III.1. introduction**

Ce chapitre tente essentiellement de lever le voile sur les effets thermodynamiques et cinétiques, sur la transformation thermoélastique dans l'alliage AMF, objet de notre étude.

À cet effet, nous présentons les cycles thermiques appliqués à notre alliage, en vue de caractériser les différentes évolutions se manifestant, soit durant le chauffage, ou le refroidissement, en précisant particulièrement le domaine de l'évolution B. Nous donnerons également, les propriétés thermodynamiques de ces évolutions et nous terminerons par l'étude thermoélastique et cinétique de la transformation martensitique. Les résultats obtenus, seront corroborés avec ceux de la bibliographie.

## **III.2. Evolution structurales durant le chauffage et le refroidissement**

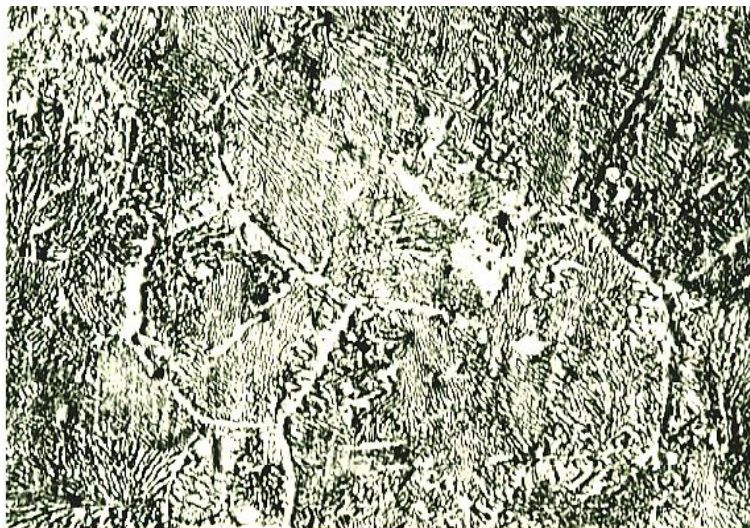
### **III.2.1. Structure de l'état d'équilibre**

L'alliage AMF à base de Cu-Al-Ni, objet de notre étude, subit diverses transformations, selon l'état initial. En effet, selon le traitement thermique appliqué, conduisant soit à une structure d'équilibre, ou hors équilibre, conditionne le comportement de l'alliage au cours d'un chauffage ultérieur.

Nous rappelons ici, que la structure d'équilibre est obtenue, à la suite d'un traitement de bêtatisation à 850 °C pendant 15 min, suivi d'un refroidissement, au four coupé. Selon le

diagramme d'équilibre pseudo-binaire Cu-Al-Ni (voir figure 2), un écart par rapport à la composition eutectoïde, peut selon le cas, conduire, après refroidissement, à la présence d'îlots dispersés dans les anciens joints de grains bêta, soit de précipités de NiAl (composition hypoeutectoïde), soit de phase  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  (pour une composition hypereutectoïde). Dans le cas de notre alliage, la microstructure de l'état d'équilibre montre que la teneur en nickel est correctement ajustée, de sorte que la composition chimique soit très proche, de celle de l'eutectoïde. En effet, le diagramme de diffraction des RX de la figure 23), montre uniquement la présence des deux phases d'équilibre  $\alpha$  et  $\gamma_2$  avec, des proportions sensiblement égales. Par ailleurs, l'absence de raies caractéristiques de la phase NiAl, montre que la composition chimique, n'est pas hypoeutectoïde.

En raison de la composition chimique proche de l'eutectoïde, la matrice obtenue, après un traitement de recuit de normalisation rappelle celle de la perlite des aciers. On effet, comme le montre la figure 22, la structure est essentiellement lamellaire constituée, alternativement par la phase  $\alpha$  du cuivre et la phase  $\gamma_2$  de composition stœchiométrique  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ .



GX500

*Figure 22: Micrographie optique de la structure de recuit de normalisation [BOU93].*

Toutefois, on peut remarquer que les anciens joints de grain de phase mère, sont parfois peuplés par la phase  $\gamma_2$ . Ceci, prouve que la composition chimique, n'est pas parfaitement

eutectoïde et la présence de phase  $\gamma_2$ , dans les anciens joints de grains de phase mère, montre que la composition chimique est légèrement hypereutectoïde.

L'analyse diffractométrique de la structure de recuit montre que, seules les phases ( $\alpha$  et  $\gamma_2$ ), sont présentes dans la matrice, et l'absence totale de la phase NiAl (figure 23). Par ailleurs, l'amplitude des deux principaux pics des phases ( $\alpha$  et  $\gamma_2$ ), sont sensiblement équilibrés.

Au cours du chauffage, une telle structure ne subit aucune transformation jusqu'à la température du palier eutectoïde, ou, on assiste à la recombinaison des deux phases d'équilibre, pour former la phase bêta stable, à haute température.

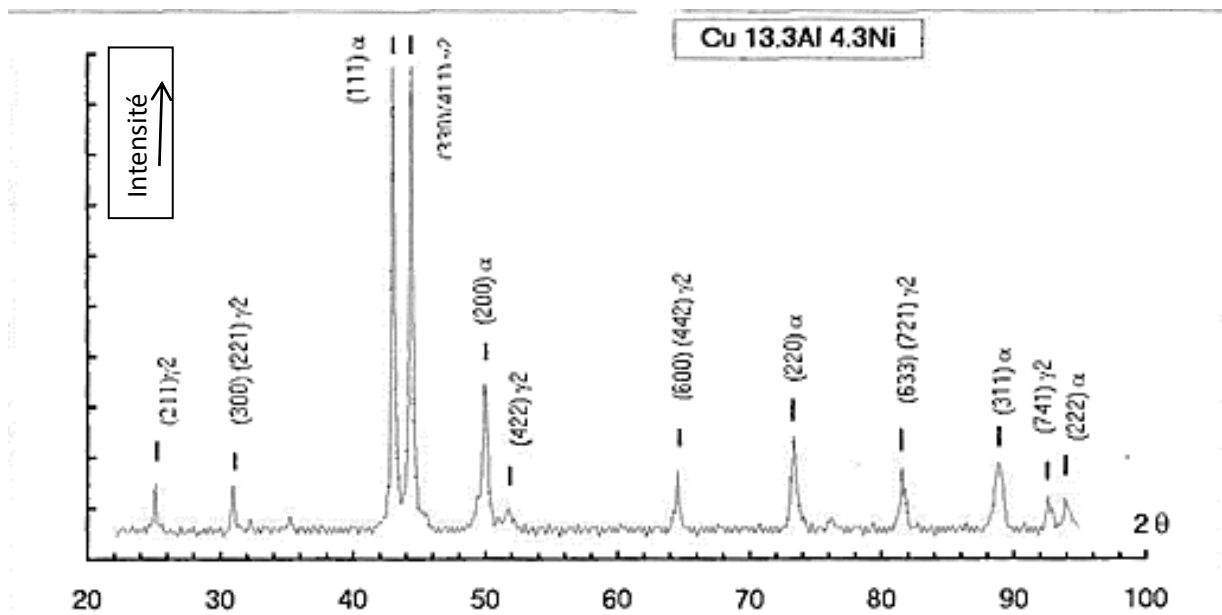


Figure 23: Diagramme de diffraction des RX de la structure obtenue après un traitement de recuit [BOU93].

### III.2.2. Structure de l'état hors équilibre

L'échantillon subit le même traitement de bêtatization (15 min à 850°C), suivi d'une trempe à l'eau. Ce traitement empêche toute décomposition par diffusion, et la formation de phases d'équilibre. La phase mère bêta est ainsi maintenue, à l'état métastable durant le refroidissement jusqu'à atteindre la température  $M_s$ , début de la formation de la martensite. Cependant, durant le refroidissement rapide, la phase bêta subit une transition

d'ordre qui selon Bouabdallah et al. [BOU93], ne peut être évitée par un refroidissement plus rapide (200 °C/s).

La transformation se produit en deux étapes successives dans l'intervalle de températures compris entre 400 et 550°C. La première étape est une transition B2 (ordre à courte distance) puis vers la transition L2<sub>1</sub> (ordre à plus grande distance), appelée β<sub>1</sub>. Finalement, la phase, qui donne naissance à la martensite thermoélastique dans l'alliage Cu-Al-Ni, est ordonnée.

La martensite obtenue mérite une attention particulière, car selon la composition chimique, particulièrement la teneur en aluminium, diverses structures peuvent être obtenues. Si, l'on associe, une contrainte mécanique à la composition chimique, d'autres microstructures de martensite peuvent se former [OTS86]. Dans le cas de notre alliage, d'après le diffractogramme de RX (figure 24), la trempe à l'eau conduit à la formation d'une microstructure essentiellement du type 18R (martensite β'<sub>1</sub>), mais nous observons également, quelques pics associés à la structure 9R (martensite β').

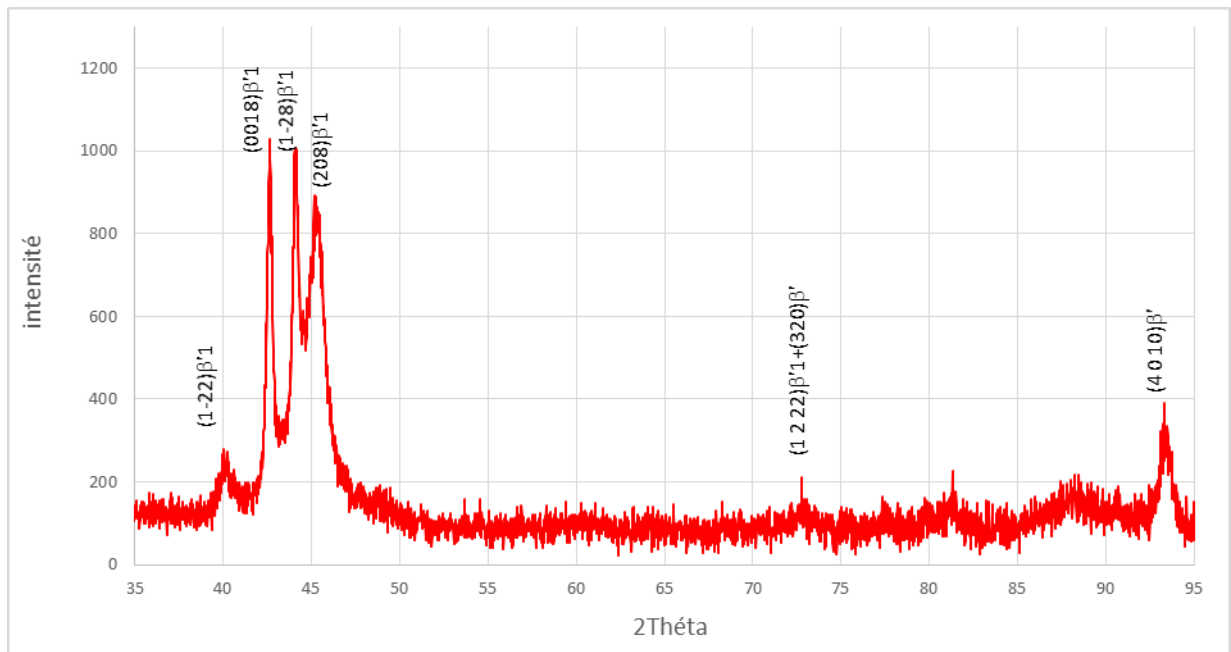


Figure 24: Diagramme de diffraction des RX de la structure de Trempe - Revenu à 120°C.

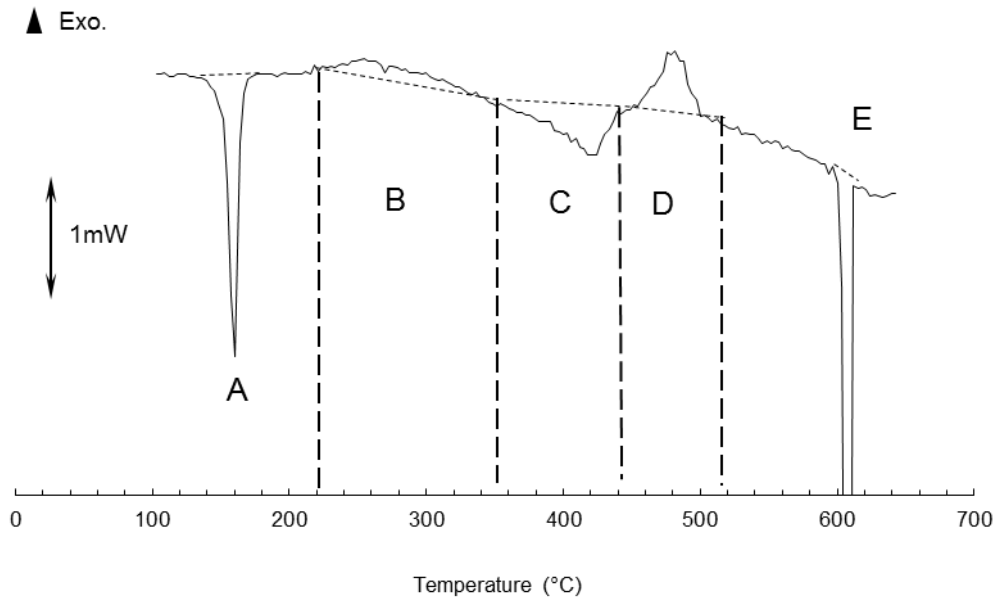
### III.2.3. Transformations durant le chauffage de la structure de trempe

Le diagramme DSC correspondant au premier chauffage après trempe et revenu de l'alliage étudié, est présenté dans la figure 25. La vitesse de chauffage choisie est relativement lente ( $V_c = 2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) et la température maximale est supérieure à celle du palier eutectoïde ( $T_{\text{max}} = 650^\circ\text{C}$ ) et correspond donc au domaine monophasé  $\beta$ .

Les différentes évolutions enregistrées au cours de ce traitement, sont notées respectivement A, B, C, D et E lors de travaux antérieurs [BEN08], [ROD90],[BOU04], [CHE08], [SIN85].

- **L'évolution A** (le premier pic endothermique) correspond à la transformation de la martensite au chauffage. La présence de ce pic montre que la trempe à l'eau, est suffisante pour produire une transformation martensitique thermoélastique car réversible, puisque durant le réchauffage, on enregistre une transformation inverse.
- **L'évolution B** suivante est faiblement exothermique et très étalée Elle se développe dans un intervalle de températures compris entre 220 et 350 °C environ. Le fait que cette évolution soit exothermique, suppose qu'il s'agit d'une décomposition (précipitation, par exemple). Cette évolution fait l'objet de l'essentiel de nos travaux car selon plusieurs auteurs [BOU-BEN13],[ROD90],[ZÁR97],[BEN10], elle est responsable des phénomènes de vieillissement dans ce type d'alliage.
- **L'évolution (C)** semble endothermique et doit correspondre, à la redissolution partielle et momentanée de précipités cohérents avec la matrice formés antérieurement, dans le domaine de l'évolution B. Les travaux récents montrent que cette évolution est beaucoup plus complexe car dans l'intervalle de températures 350-450°C, on enregistre également un phénomène de précipitation de phases d'équilibre lors d'un maintien isotherme. Á cet effet, elle a fait l'objet d'une attention particulière par différents auteurs [KEN82], [KUW84],[DVO83].
- **Évolution D**, en portant l'échantillon à des températures supérieures, on observe une transformation exothermique correspondant, à la décomposition complète et rapide de la phase  $\beta_1$  encore présente redonnant ainsi, les constituants d'équilibre. Cette dernière transformation qui se manifeste entre 450 et 525 °C, pourrait être évitée, si

on applique un chauffage suffisamment rapide, de sorte que l'évolution C, soit prépondérante, et permet de redissoudre les précipités formés, durant un vieillissement antérieur.



*Figure 25: diagramme DSC au chauffage d'une structure préalablement trempée et revenue. Les évolutions exothermiques sont désignées par B et D, et les évolutions endothermiques par A, C et E.*

En poursuivant le chauffage, ces mêmes constituants d'équilibre, se recombinent par un processus de transformation eutectoïde inverse (évolution E). Le pic correspondant est fortement endothermique et se manifeste dans un domaine très restreint en température (de 605 à 615 °C). L'absence de pics supplémentaires donne une preuve supplémentaire que la composition chimique est sensiblement eutectoïde.

### **III.3. Modélisation mathématique de la transformation martensitique thermoélastique**

Dans cette partie, nous présentons deux modèles mathématiques développés, pour décrire la transformation martensitique thermoélastique, de notre matériau. Nous rappelons ici que, la particularité de la transformation thermoélastique est qu'elle impose, à chaque température, un équilibre entre la martensite formée et bêta restante, durant le



refroidissement. Inversement, durant le chauffage, l'équilibre s'établit entre la martensite reconvertie en bêta et la martensite restante.

Comme le montre la figure 6 (§.13), les courbes d'énergie libre de bêta et de la martensite se coupent, à  $T_e$ . Á cette température, les énergies libres volumiques de l'alliage lorsque sa structure se trouve dans l'état bêta et dans l'état martensite, sont précisément égaux. Cette température est considérée, comme la température moyenne de transition de l'effet mémoire par certains auteurs [TON74].

Ces auteurs proposent que au refroidissement, la transformation débute à une température inférieure à  $T_e$  et au chauffage la transformation inverse débute à une température supérieure à  $T_e$ . Ces écarts de températures sont appelés, surfusions et la température  $T_e$  est donnée par la relation :

$$T_e = \frac{1}{2}(M_s + A_s) \quad 36$$

Dans le cas de notre alliage, cette relation ne peut s'appliquer, en raison du fait que le point  $A_s$  serait inférieure à  $T_e$ , ce qui est en contradiction avec le principe de Wayman. Dans le cas présent, nous pouvons définir une température de transition  $T_0$  de l'effet de mémoire double sens, par la moyenne entre les températures correspondantes, aux sommets des pics DSC, par la relation :

$$T_0 = \frac{1}{2}(T_M + T_A) \quad 37$$

### III.3.1. Comportement thermoélastique

Á partir de la figure 26, nous pouvons déterminer, les caractéristiques générales de la transformation martensitique, aussi bien au chauffage qu'au refroidissement. Bien entendu, la température maximale de chauffage doit rester inférieure ou égale à 220 °C, comme nous le verrons plus loin.

Dans notre cas, l'échantillon a subi un cycle de chauffage-refroidissement, à la vitesse

$V_c = V_r = 2^\circ\text{C}/\text{min}$  et la température maximale  $T_{\text{max}} = 220^\circ\text{C}$ .

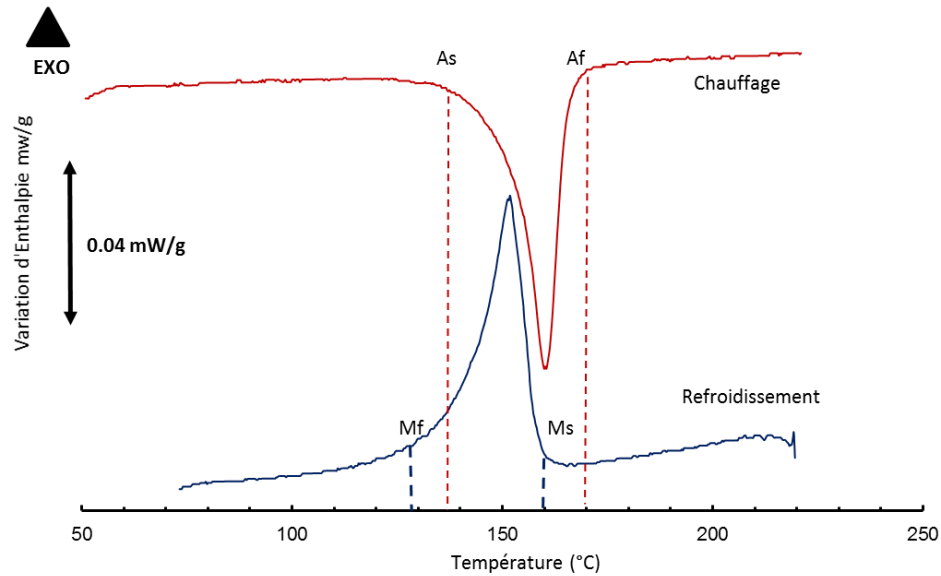


Figure 26: Courbes DSC au chauffage et au refroidissement ( $V_c = V_r = 2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) montrant le comportement thermoélastique de la transformation martensitique.

Le tableau 2 résume, les caractéristiques thermodynamiques de la transition  $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$  et inversement. Que les points élevés de transformation montrent bien qu'il s'agit d'un alliage AMF, haute température. En effet, la température de transition, de l'effet mémoire entre, les deux phases bêta et martensite, est calculée, comme suit :

$$T_0 = \frac{1}{2}(T_M + T_A) = 156^\circ\text{C} \quad 38$$

Nous rappelons ici, que les points de transformation ( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  et  $A_f$ ) sont déterminés par la méthode Onset, décrite précédemment dans la partie « méthodes expérimentales ». Par contre, les enthalpies de transformation sont obtenues, en intégrant la surface totale du pic de transformation.

$$\Delta H = \int_{t_i}^{t_f} \frac{dh}{dT} dt \quad 39$$

Où  $t_i$  et  $t_f$  désignent respectivement, les temps de début et de fin de transformation. Connaissant, la loi de chauffage et du refroidissement (loi linéaire  $V_c = V_r = \alpha.T$ ), ces deux valeurs ( $t_i$  et  $t_f$ ), se déterminent à partir des températures de début et de fin de transformation, elles même, déterminées, aux endroits où, la courbe DSC s'écarte de la ligne de base.

Tableau 2: Données thermodynamique de la transformation  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  et inverse lorsque les vitesses de chauffage et de refroidissement sont fixées à 2°C/min.

Chauffage		Refroidissement	
As (°C)	138	Ms (°C)	155
Af (°C)	161	Mf (°C)	134
TA (°C)	160	TM (°C)	152
$\Delta H^{M \rightarrow A}$ (J/g)	-8.5	$\Delta H^{A \rightarrow M}$ (J/g)	7.2

Les enthalpies de transformation  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  et inverse, sont légèrement différentes mais restent équivalentes. Ceci, montre bien que l'effet thermoélastique engendre un échange d'énergie avec le milieu extérieur équivalent ; Au chauffage la transition absorbe de la chaleur (évolution endothermique), et au refroidissement, la transformation inverse dégage sensiblement la même chaleur (évolution exothermique).

L'hystérésis est calculée par la « distance » entre les sommets des deux pics :

$$\Delta = T_B - T_M = 8 \text{ °C} \quad 40$$

$T_M$  est la température correspondant, au sommet du pic de transformation bêta- martensite, et  $T_B$  la température du sommet du pic de la transformation inverse martensite – bêta

La valeur de 8 °C d'hystérésis entre les transformations au chauffage et au refroidissement, dénote d'un comportement thermoélastique appréciable, ce qui se répercute sur un comportement en mémoire de forme simple sens ou double sens relativement précis.

### III.3.2. Courbes de fraction transformée

La mesure de l'enthalpie de transformation permet d'accéder, à la fraction transformée à tout moment. Pour cela, il suffit de considérer que l'aire totale du pic correspond à 100% de transformation (c. à .d que  $f = 1$ ). La fraction transformée, à un instant donné, est égale au rapport entre la quantité de chaleur intégrée à cet instant, et la variation d'enthalpie globale associée, à la réaction. En terme d'aire du pic, on écrit que la fraction transformée  $f_i$ , à un instant  $t_i$  donné, est le rapport de l'aire de la portion du pic à cet instant  $a_i$ , sur l'aire totale du pic  $A_T$ .

Le taux de transformation à chaque instant, s'écrit alors :

$$f_i = \frac{a_i}{A_T}$$

Sur la figure 27, sont portées, les courbes de transformation de bêta, durant le refroidissement et la transformation de la martensite, durant le chauffage. Ces courbes sont issues, des courbes DSC de la figure 26, l'aspect thermoélastique de la transformation martensitique est clairement visible, sur ces courbes. De même, l'hystérésis ( $T_A - T_M$ ) mesurée entre les points d'inflexion des deux courbes, est faible. Cependant, l'allure générale de la courbe de chauffage et la courbe de refroidissement, est légèrement différente.

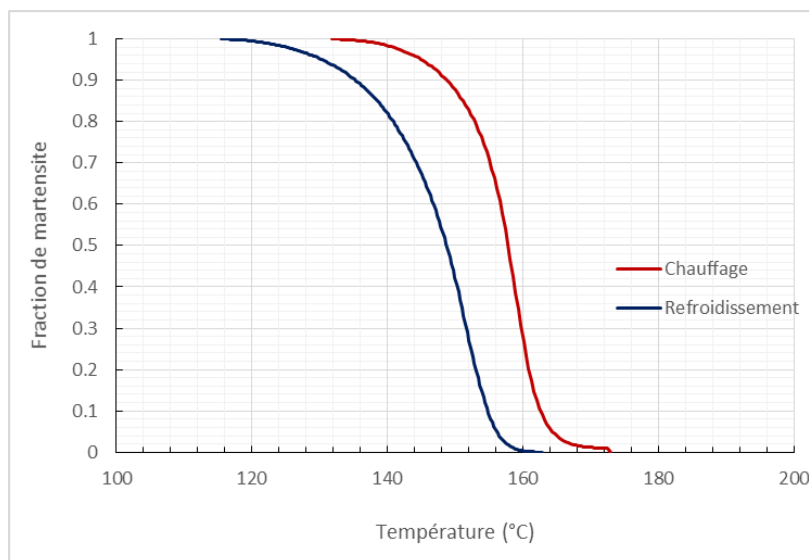


Figure 27: Courbe de transformation en fonction de la température correspondant à la transition  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  ainsi que la transition inverse  $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$  ( $V_c = V_r = 2^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

### III.3.3. Application du modèle du cosinus

Ce modèle s'appuie sur une fonction, dite du cosinus qui s'applique sur l'ensemble du domaine de transformation, soit au chauffage, soit au refroidissement. En désignant, la fraction de martensite formée par  $\psi$ , alors aux températures  $M_s$  et  $A_f$ , la valeur de  $\psi$  est égale à 0. Par contre, aux températures  $M_f$  et  $A_s$ , la valeur de  $\psi$  est égale à 1 [OTS98]. On peut alors, associer une fonction cosinus, pour décrire le processus de transformation martensitique, aussi bien directe qu'inverse par une relation du type :

$$\psi = A \cos \omega + B \cos \omega \quad 42$$

Dans le cas de la transformation bêta  $\rightarrow$  martensite, le terme  $\omega$ , s'écrit sous la forme :

$$\omega = \delta_M (T - M_f) \quad 43$$

Et dans le cas de la transformation inverse martensite  $\rightarrow$  bêta:

$$\omega = \delta_A (T - A_s) \quad 44$$

Les conditions initiales de la transformation bêta  $\rightarrow$  martensite, imposent :

$$\psi = 0 \text{ lorsque } \omega = \pi \Rightarrow A = B \quad 45$$

$$\psi = 1 \text{ lorsque } \omega = 0 \Rightarrow A = B = \frac{1}{2} \quad 46$$

À la température  $M_s$ , la structure est entièrement dans l'état bêta.

Dans ce cas,  $\psi = 0$ , et  $\omega = \pi$ , alors :

$$\omega = \delta_M (M_s - M_f) = \pi \quad 47$$

D'où :

$$\delta_M = \frac{\pi}{M_s - M_f} \text{ avec } M_f \leq T \leq M_s \quad 48$$

Le même raisonnement, dans le cas de la transformation martensite  $\rightarrow$  bêta, donne :

$$\delta_A = \frac{\pi}{A_s - A_f} \text{ avec } A_s \leq T \leq A_f \quad 49$$

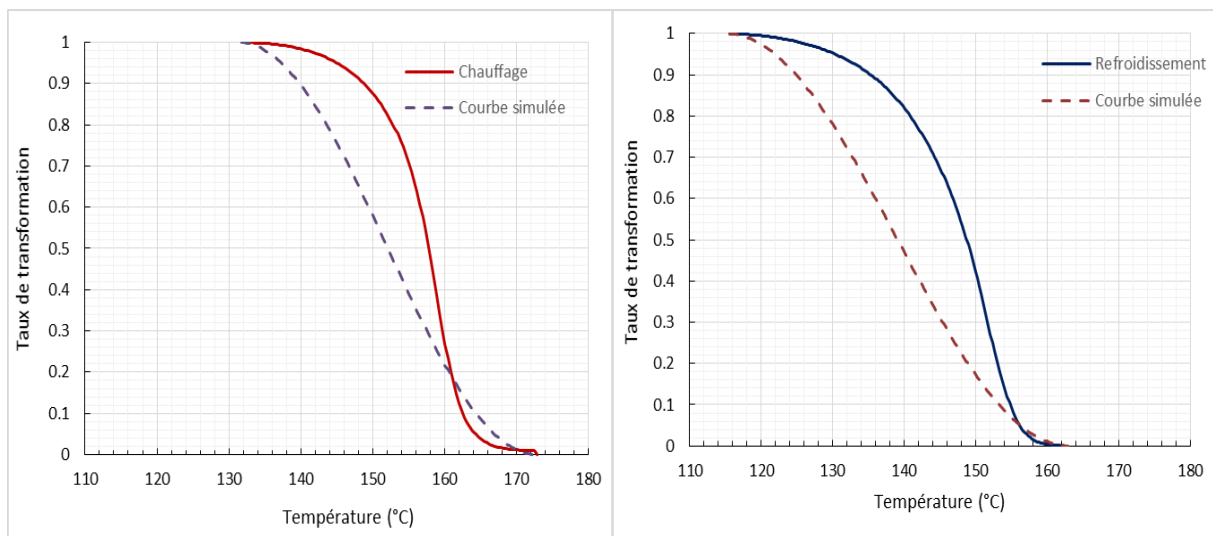
Le modèle du cosinus au chauffage et au refroidissement s'écrit alors, sous la forme:

$$\begin{cases} \psi = \frac{1}{2} \cos \frac{\pi(T - M_s)}{M_s - M_f} + \frac{1}{2} & \text{durant le refroidissement} \\ \psi = \frac{1}{2} \cos \frac{\pi(T - A_s)}{A_s - A_f} + \frac{1}{2} & \text{durant le chauffage} \end{cases} \quad 50$$

L'application du modèle du cosinus donne, une description du processus de transformation sans toutefois conduire, à la détermination d'une quelconques donnée thermodynamique ou chimique de la transformation. Par contre, il est possible d'adopter le modèle dans le cas d'un processus ou une fraction de martensite est présente au début de la réaction, ce qui n'est pas le cas de notre alliage.

Les courbes en lignes discontinues de la figure 28, représentent une simulation des transformations au chauffage et au refroidissement, par le modèle du cosinus. Nous pouvons aisément, que les courbes simulées sont très différentes des courbes réelles. Cela montre que, le modèle du cosinus ne s'applique pas, dans le cas de nos alliages. Pourtant, ce modèle, testé sur les alliages à base de l'Au-Cd, semble donner des résultats satisfaisants [OTS98].

La critique que nous pouvons formuler, sur le modèle du cosinus est qu'il ne permet pas d'identifier et évaluer les données thermodynamiques ou physiques de la transformation. Il permet uniquement, dans le cas où il s'applique, de déterminer le taux de transformation à une température donnée comprise dans l'intervalle de transformation. Cette information pourrait être très utile, particulièrement lorsque le matériau est sujet à une stabilisation conduisant à une transformation incomplète, soit au cours du chauffage, soit au cours du refroidissement. Ce modèle a également été testé lorsque la structure est soumise à une contrainte constante.



*Figure 28: courbes du taux de transformation de martensite couplées avec les courbes simulées selon le modèle du cosinus. (a) courbe de transformation martensite  $\rightarrow$  bêta, (b) courbe de transformation bêta  $\rightarrow$  martensite ( $V_c = V_r = 2^\circ\text{C}/\text{min}$ ).*

### III.3.4. Application du modèle thermodynamique

On remarque que, la croissance des lattes ou aiguilles de martensite, peut s'effectuer selon deux modes extrêmes:

- Transformation en condition anisotherme, en l'occurrence, un refroidissement continu, où il existe, à chaque température, un équilibre thermodynamique et mécanique entre la phase mère et la phase martensite. La transformation ne progresse donc que, si la température est abaissée. Ce type de transformation a souvent, un caractère thermoélastique caractéristique des alliages dits « à mémoire de forme ».
- Transformation en condition isotherme, où un nombre de lattes de martensite se forment très rapidement, puis la transformation s'arrête, un moment et ne reprend que si, la température est abaissée davantage. Ce type de transformation a un caractère explosif, car elle progresse par saccades successives accompagnées d'une émission acoustique importante.

Considérons, le premier cas où la transformation ne progresse que si la température est abaissée. Or, lorsque la température est abaissée, la variation d'énergie libre volumique ( $\Delta G_v$ ) augmente.

Alors, à une température donnée, on peut relier le taux de transformation avec la valeur de  $\Delta G_v$ . En supposant que pour une unité de volume de phase mère, il existe une relation linéaire entre le nombre  $n$  de plaquettes de martensite, nouvellement formées et la valeur de  $\Delta G_v$ , on peut écrire:

$$dn = -\kappa_M d\Delta G_v \quad 51$$

Où :  $\kappa_M$  est appelé facteur de proportionnalité de la transformation martensite  $\rightarrow$  bêta.

D'autre part, le taux de transformation exprimé, par la fraction volumique de martensite formée, dépend de la fraction de bêta non encore transformée, et du produit du volume moyen  $V_m$  des plaquettes par le nombre de plaquettes de martensite.

D'où la relation:

$$dy = -(1-y)V_m\kappa_M \left( \frac{d\Delta G_v}{dT} \right) dT \quad 52$$

Qui peut s'écrire, sous la forme:

$$\frac{dy}{1-y} = -V_m\kappa_M \left( \frac{d\Delta G_v}{dT} \right) dT \quad 53$$

Pour déterminer, la loi cinétique de la croissance de la martensite, il suffit d'intégrer entre la température  $M_s$  et une température  $T_y$  ( $T_y < M_s$ ), de sorte que :

Lorsque  $T_y = M_s$ ,  $y = 0$ . On obtient alors:

$$\ln \frac{1}{1-y} = \int_{M_s}^{T_y} -V_m\kappa_M \frac{d\Delta G_v}{dT} dT \quad 54$$

En supposant que  $\frac{d\Delta G_v}{dT}$  est constante ( $\Delta G_v$  fonction linéaire de la température), on obtient:

$$\ln(1-y) = -V_m\kappa_M \frac{d\Delta G_v}{dT} (M_s - T_y) \quad 55$$

D'où:

$$y = 1 - \exp \left[ -V_m\kappa_M \frac{d\Delta G_v}{dT} (M_s - T_y) \right] \quad 56$$

Du fait, de la réversibilité de la transformation avec un certain retard (hystérésis), le processus est expliqué par la réversion des plaquettes de martensite de sorte que la dernière plaquette formée est la première à disparaître redonnant la phase mère. De même, la première plaquette formée à la température  $M_s$  est la dernière à disparaître, à la température  $A_f$ . Nous avons constaté que, les énergies échangées durant la transformation au chauffage et au refroidissement, sont sensiblement équivalentes. Nous pouvons alors supposer que, le modèle thermodynamique de la transformation martensitique peut s'appliquer dans le cas de la transformation inverse, et on écrit :

$$y = 1 - \exp \left[ -V_m\kappa_A \frac{d\Delta G_v}{dT} (T_y - A_s) \right] \quad 57$$



Où  $\kappa_B$  est la constante de proportionnalité de la transformation inverse martensite  $\rightarrow$  bêta.

$$\begin{cases} y = 1 - \exp \left[ -V_m \kappa_M \frac{d\Delta G_y}{dT} (M_s - T_y) \right] & M_f \leq T_y \leq M_s \\ y = 1 - \exp \left[ -V_m \kappa_B \frac{d\Delta G_y}{dT} (T_y - A_s) \right] & A_s \leq T_y \leq A_f \end{cases} \quad 58$$

### III.4. Effet de la vitesse de traitement

#### III.4.1. Effet d'un traitement à 2°C/min

En appliquant, le modèle thermodynamique à la transformation martensitique et la transformation inverse, lorsque la vitesse de chauffage et la vitesse de refroidissement sont fixés à 2°C/min, nous obtenons les courbes du taux de transformation en fonction de la température de la figure .III8.

Les calculs du modèle donnent les équations suivantes :

$$\begin{cases} y = 1 - \exp[-0.114(155 - T)] & 134 \leq T \leq 155^\circ C \\ y = 1 - \exp[-0.212(T - 138)] & 138 \leq T \leq 161^\circ C \end{cases} \quad 59$$

Comme, nous pouvons le constater, la courbe simulée est proche de celle déduite directement du diagramme DSC.

L'écart de la courbe simulée par rapport, à la courbe pratique est visible au début de la transformation martensite  $\rightarrow$  bêta (point Ms, sur la figure 29a), et vers la fin de la transformation inverse bêta  $\rightarrow$  martensite (point Af, sur la figure 29b). En effet, les courbes de variation du taux de transformation simulées indiquent que les premières plaquettes de martensite apparaissent brusquement, contrairement au signal de DSC qui montre que la transformation débute progressivement.

De même, au chauffage, durant la réversion de la transformation, ce sont toujours, les mêmes plaquettes qui disparaissent, brusquement. Cet aspect peut être attribué, soit à la limitation du modèle thermodynamique, soit aux problèmes d'inertie thermique de l'appareil de DSC. Cependant, dans l'ensemble, nous pouvons conclure que, le modèle thermodynamique reste correcte, pour décrire la cinétique de progression de la transformation thermoélastique aussi bien, au refroidissement qu'au réchauffage.

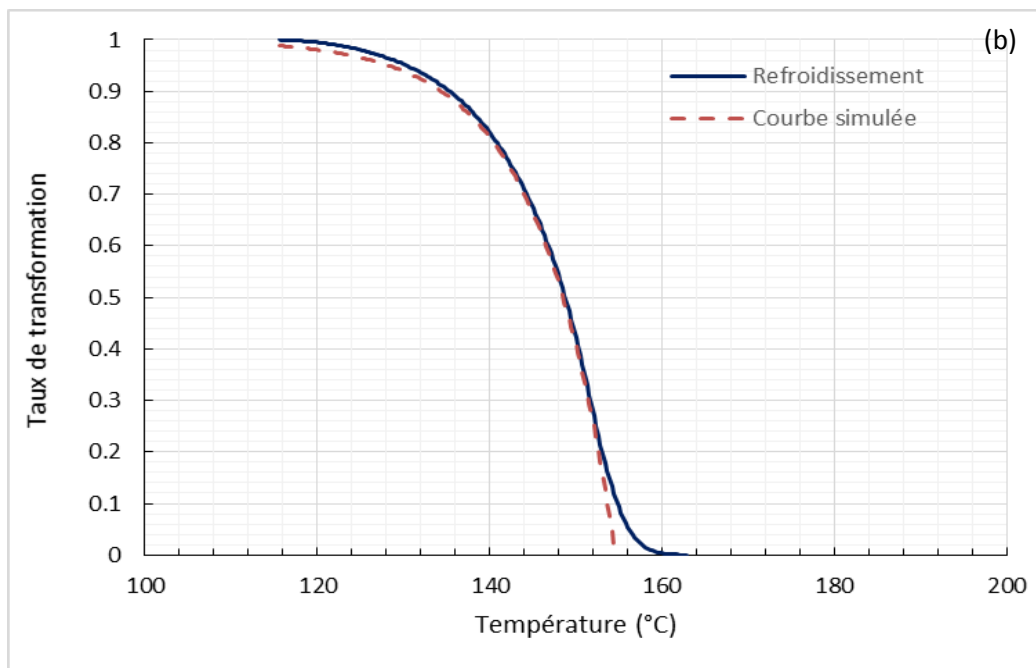
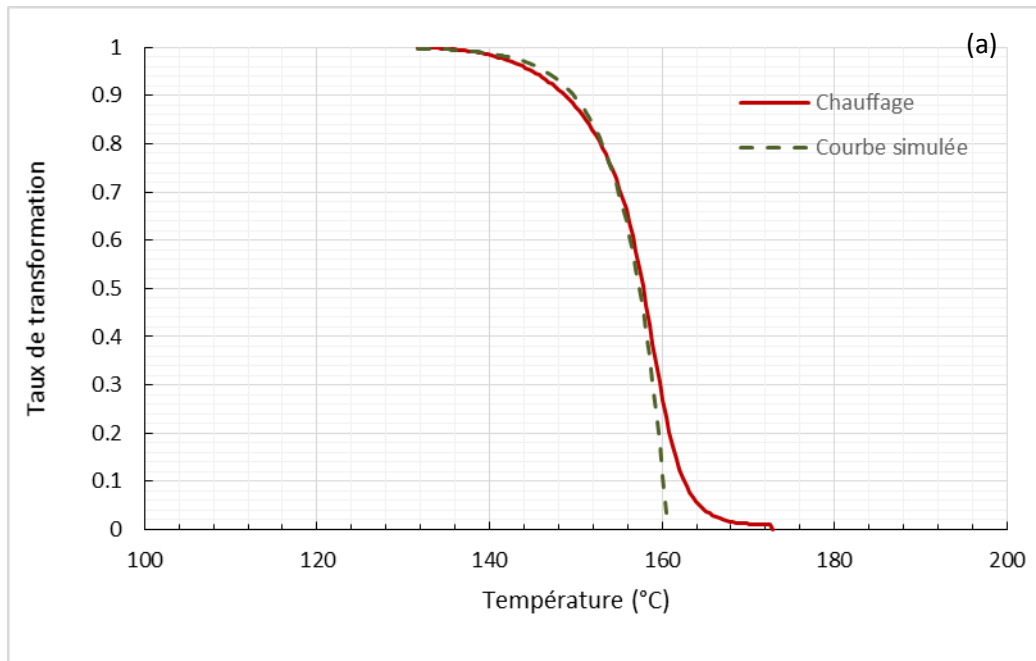


Figure 22: courbes du taux de transformation en fonction de la température durant le chauffage (a) et durant le refroidissement (b) ( $V_c = V_r = 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Connaissant, la loi du chauffage et du refroidissement dans l'appareil de DSC, il est possible de porter, les courbes de transformation en fonction du temps, au lieu de la température. Il suffit pour cela, de remplacer  $T$  par  $v.t$  où  $v$  est la vitesse de chauffage ou du

refroidissement. Les courbes obtenues seront semblables, à celles de la figure 29, la seule différence, concerne l'axe des températures, qui devient axe des temps.

Partant, du principe de la réversibilité engendré par le caractère thermoélastique de la transformation martensitique et la transformation inverse, nous pouvons considérer que :

Le volume moyen d'une plaquette de martensite  $V_m$  ne change pas, durant la transformation au chauffage et au refroidissement. Ceci, en raison du fait que, les mêmes plaquettes de martensite qui se forment durant le refroidissement, disparaissent durant le chauffage. Mieux encore, l'ordre de formation de ces plaquettes est respecté, durant le chauffage. En ce sens que, la dernière plaquette formée, est la première à disparaître. De même, la première plaquette de martensite formée, est la dernière à disparaître pour céder, la place à la phase mère.

L'enthalpie libre  $\Delta G_v$  étant considérée, comme une fonction linéaire de la température (voir figure 6 , §.13), alors sa dérivée est une constante :

$$\frac{d\Delta G_v}{dT} = Cst \quad 60$$

De plus, cette valeur doit être la même en valeur absolue, aussi bien pour la transformation martensitique directe, que pour la transformation inverse.

De ces deux considérations, nous pouvons conclure que, le seul paramètre qui est susceptible de changer, est la constante dite de proportionnalité ( $\kappa_M$  et  $\kappa_B$ ). En rapportant les valeurs de  $\kappa$ , à l'unité de volume d'une plaquette de martensite et également, à l'unité de l'énergie libre, nous pouvons considérer que :  $\kappa_M = 0.114 \text{ K}^{-1}$  et  $\kappa_B = 0.212 \text{ K}^{-1}$ .

Cette constante n'est pas une propriété physique ou chimique définie. Cependant, son importance dans le processus de transformation martensitique thermoélastique, ne doit pas être, ignoré. D'autre part, il est utile de noter que le rapport ( $\kappa_M / \kappa_B$ ), est proche de **0.5**. Pour évaluer l'influence de ce paramètre, la figure 30, donne les courbes de variation du taux de transformation en fonction du temps, pour des valeurs croissantes de  $\kappa$ .

On remarque que, ce facteur influe de façon très significative, sur l'allure de la courbe de transformation. En effet, nous constatons que lorsque ( $\kappa$ ) augmente, la courbe de variation

du taux de transformation tend, à accroître sa courbure, réduisant l'étalement de la transformation.

Ce fait, pourrait être attribué à une cinétique, plus rapide. En effet, la durée totale de la transformation, se trouve réduite. Comme nous le constatons, lorsque la vitesse de chauffage et de refroidissement est fixée à 2°C/min. C'est le cas des traitements appliqués, la durée nécessaire pour réaliser 95% de transformation diminue, lorsque le paramètre  $\kappa$  augmente. Pour évaluer cette variation, la figure 31, donne la courbe de variation du paramètre  $\kappa$ , en fonction du temps correspondant à 95% de transformation ( $t_{95\%}$ ), et la figure 32, donne cette même variation, en fonction de  $1/\kappa$ .

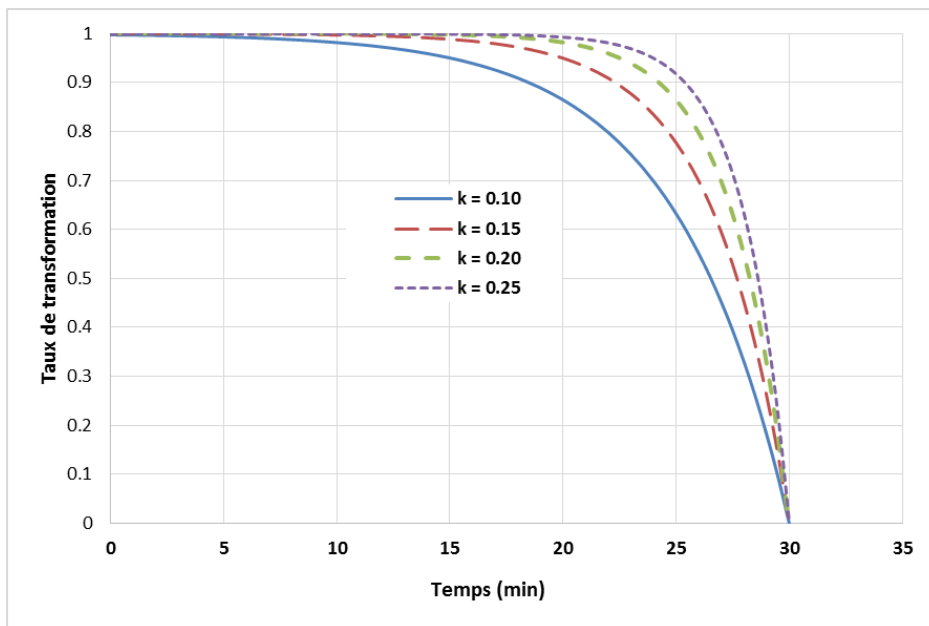


Figure 30: Courbes de variation du taux de transformation pour des valeurs croissantes du paramètre  $k$ .

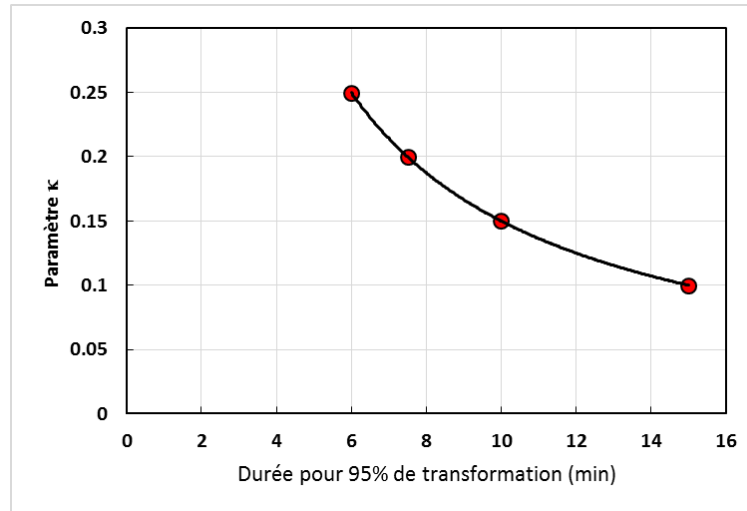


Figure 31: Courbe de variation du paramètre  $\kappa$ , en fonction de  $t_{95\%}$  lorsque la vitesse de traitement  $V_c = V_r = 2 \text{ }^\circ\text{C/min}$

Si, la figure 31 montre bien qu'il y a une décroissance non linéaire de  $t_{95\%}$ , la figure 32, montre que  $1/\kappa = f(t_{95\%})$  est une droite. La pente de cette droite, est précisément égale à **3/2**.

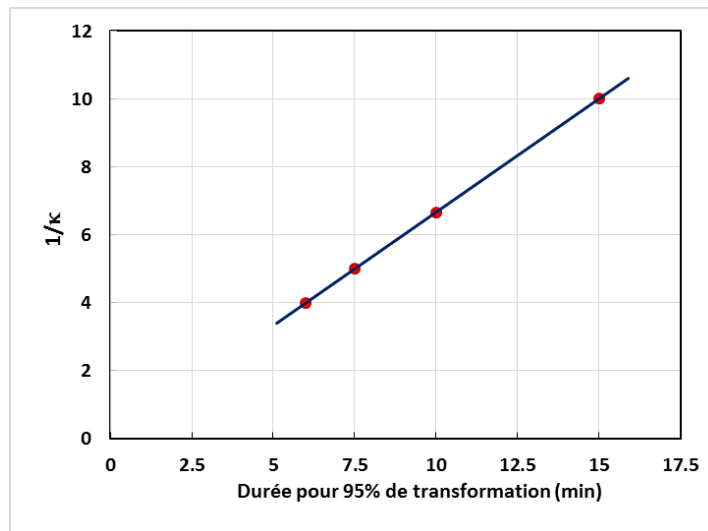


Figure 32: Courbe de variation de  $1/\kappa = f(t_{95\%})$  pour une vitesse de chauffage et de refroidissement  $V_c = V_r = 2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ .

La durée nécessaire pour réaliser 95% de transformation, peut donc être évaluée, par la relation :

$$t_{95\%} = \frac{3}{2\kappa}$$

61

Ce temps, peut être exploité pour déterminer les températures  $A_s$  et  $M_f$ , connaissant les vitesses de chauffage et de refroidissement qui est précisément dans ce cas égale à  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . De même, connaissant la durée  $t_{95\%}$ , on peut évaluer le paramètre  $\kappa$ .

Dans la relation :

$$2\kappa = 3t_{95\%}^{-1} \quad 62$$

Le coefficient **2** possède l'unité de vitesse de traitement (K/s) ou plus précisément ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ ) (unité, adoptée dans notre cas) et peut alors représenter, la vitesse de chauffage et du refroidissement, et on écrit :

$$v\kappa = 3t_{95\%}^{-1} \quad 63$$

### III.4.2. Effet d'une vitesse de traitement plus élevée

En appliquant, un cycle de chauffage limité à  $200^\circ\text{C}$ , suivi d'un refroidissement à une vitesse supérieure ( $V_c = V_r = 4^\circ\text{C}/\text{min}$ ), on enregistre les diagrammes DSC, de la figure 33. Les données thermodynamiques mesurées, à partir des diagrammes DSC sont données, dans le tableau 3.

*Tableau 3: Données thermodynamique de la transformation  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  et inverse lorsque les vitesses de chauffage et de refroidissement sont fixées à  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ .*

	Chauffage		Refroidissement
$A_s$ ( $^\circ\text{C}$ )	139	$M_s$ ( $^\circ\text{C}$ )	161
$A_f$ ( $^\circ\text{C}$ )	178	$M_f$ ( $^\circ\text{C}$ )	130
TA ( $^\circ\text{C}$ )	166	TM ( $^\circ\text{C}$ )	146
$\Delta H^{M \rightarrow A}$ (J/g)	-8.2	$\Delta H^{A \rightarrow M}$ (J/g)	7.6

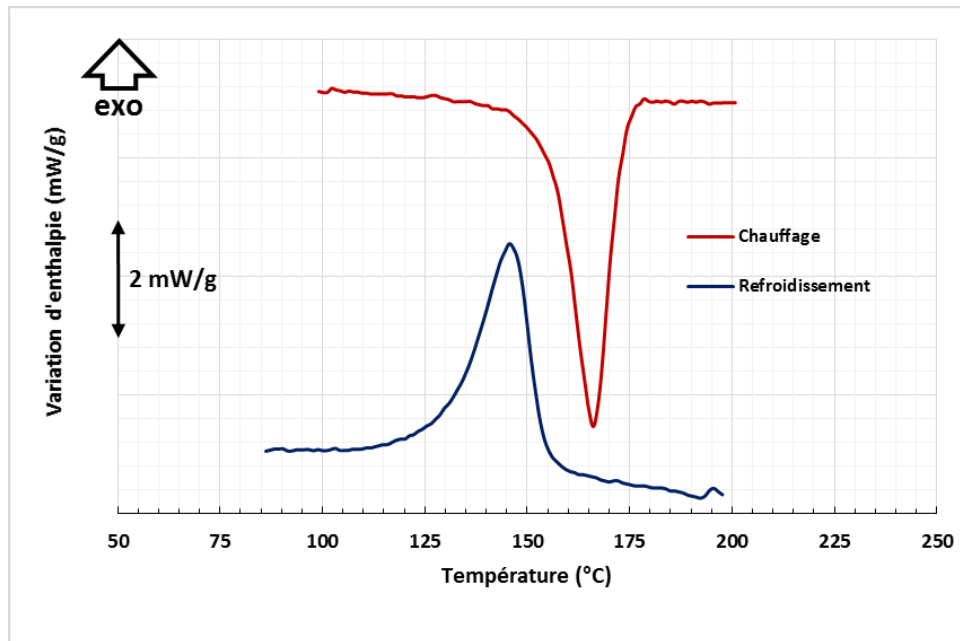


Figure 33: diagrammes DSC du chauffage et du refroidissement limité à la température maximale de 200°C à la vitesse  $V_c = V_r = 4^\circ\text{C}/\text{min}$ .

La remarque principale que, nous pouvons déduire, est que les propriétés de la transformation martensitique directe et inverse, restent sensiblement inchangées, lorsque la vitesse de traitement passe de 2°C/min à 4°C/min. Cependant, l'hystérésis ( $\Delta = T_A - T_M$ ) mesurée entre les sommets du pic de transformation, au chauffage et celui du pic de transformation au refroidissement, est plus élevée (20 °C) contre 8°C lorsque la vitesse de traitement est plus basse.

Par ailleurs, nous constatons que, les enthalpies échangées durant le chauffage et durant le refroidissement restent, comparables lorsque la vitesse de traitement est augmentée.

En appliquant, le modèle thermodynamique à la transformation martensitique directe et inverse (figure 34), on obtient les équations d'évolution suivantes :

$$\begin{cases} y = 1 - \exp[-0.116(161 - T)] & 130 \leq T \leq 161^\circ\text{C} \\ y = 1 - \exp[-0.219(T - 139)] & 139 \leq T \leq 178^\circ\text{C} \end{cases} \quad 64$$

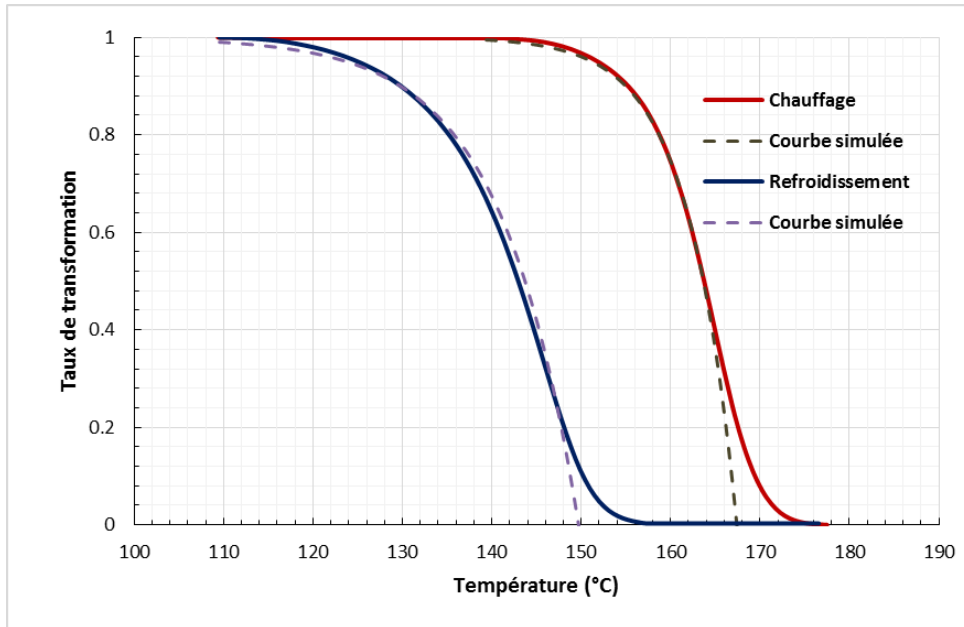


Figure 34: Courbes du taux de transformation en fonction de la température durant le chauffage et durant le refroidissement lorsque la vitesse de traitement est  $V_c = V_r = 4 \text{ }^\circ\text{C/min}$ .

Nous remarquons que, les paramètres  $\kappa_M$  et  $\kappa_B$  restent sensiblement constants, même en augmentant, la vitesse de traitement ( $\kappa_M = 0.116 \text{ K}^{-1}$  et  $\kappa_B = 0.219 \text{ K}^{-1}$ ). Ceci, prouve que les mécanismes de transformation de la martensite directe et inverse, restent inchangés lorsque la vitesse de traitement passe de 2 à 4°C/min.

En portant, sur un graphique la variation du paramètre  $(1/\kappa)$ , en fonction du temps nécessaire, pour former 95% de transformation ( $t_{95\%}$ ), il apparaît clairement que, la relation est linéaire de pente  $\frac{3}{4}$  (figure 35). Cette constatation confirme bien, que la pente de la droite  $t_{95\%} = f(1/\kappa)$ , est sous la forme  $(3/\nu)$ , comme proposée (équation (63)).

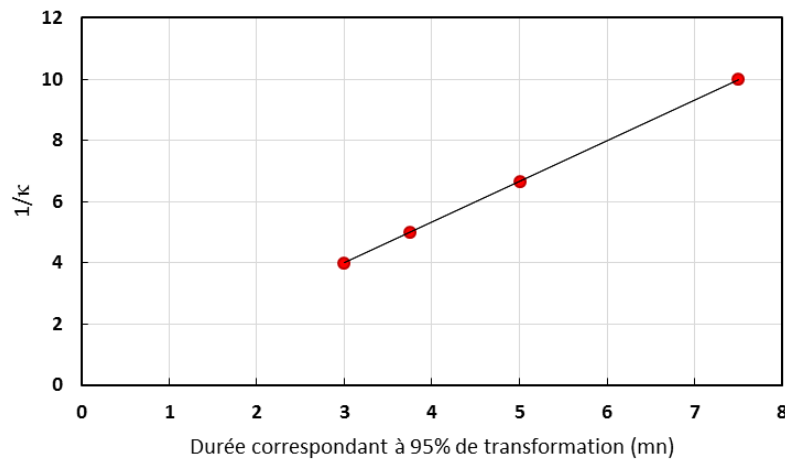
Lorsque la vitesse de traitement est augmentée, la durée totale de transformation se trouve écourtée. Cette durée peut être évaluée en utilisant, l'équation (63). Le tableau 4 donne, les valeurs de  $t_{95\%}$  calculée, d'après la relation (63), et également les mêmes durées mesurées à partir des diagrammes DSC. On constate que dans l'ensemble, les valeurs mesurées et les valeurs calculées, sont comparables lorsque la vitesse de traitement est fixée à 4°C/min. Par contre, lorsque la vitesse de traitement est plus basse (2°C/min), les valeurs mesurées et calculées, sont identiques. Par ailleurs, la durée nécessaire pour achever la transformation



durant le chauffage et durant le refroidissement, sont sensiblement dans le rapport  $\frac{1}{2}$  lorsque la vitesse de traitement, est doublée. Il faut remarquer ici que, les écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées de  $t_{95\%}$ , sont enregistrés essentiellement, sur les courbes de chauffage.

*Tableau 4: Durées mesurées et calculées du temps correspondant à 95% de transformation durant le chauffage et durant le refroidissement, en fonction de la vitesse de traitement.*

Vitesse de traitement (°C/min)	Chauffage		Refroidissement	
	$t_{95\%}$ mesuré (min)	$t_{95\%}$ calculé (min)	$t_{95\%}$ mesuré (min)	$t_{95\%}$ calculé (min)
2	7.01	7.00	13.10	13.11
4	4.25	3.42	6.50	6.46



*Figure 35: Courbe de variation de la durée  $t_{95\%}$ , en fonction de  $1/k$  pour une vitesse de chauffage et de refroidissement  $V_c = V_r = 4^\circ\text{C}/\text{min}$ .*

### III.5. Effet de la température maximale de chauffage

#### III.5.1. Effet d'un chauffage à 350°C

Le premier effet de l'évolution B se répercute, sur le comportement thermoélastique de la transformation martensitique, en l'occurrence les points Ms, Mf au refroidissement et As, Af au chauffage. Cette évolution a été mise en évidence dans le système d'alliage AMF à base de Cu-Al-Ni [BOU98] et dans le système Cu-Al-Be [CHE08]. Une étude détaillée, réalisée par

[BOU et al. 98] montre que, selon la température maximale atteinte, entre 220 et 350°C, les points de transformation, se déplacent plus ou moins rapidement vers des températures plus élevées. Ce domaine de température a donc, une conséquence directe sur les propriétés d'effet de mémoire en raison de la « dérive » de ses points de transformation. Dans le cas présent, la figure 36, montre bien que le chauffage continu jusqu'à la température de la limite supérieure de l'évolution B (350°C) conduit, lors du refroidissement, au déplacement du point Ms de plus de 45°C [CHE09]. La mesure de l'hystérésis entre la transformation, au chauffage et la transformation au refroidissement devient négative et avoisine 35 °C (tableau 5). Le déplacement du point Ms vers les températures plus élevées, est attribué par plusieurs auteurs à un phénomène de précipitation de phase riche en aluminium [PAT94], [VAS90]. Etant bien connu que, la teneur en aluminium est primordiale sur le point Ms car une modification de cette teneur de 1 % est susceptible de modifier cette température de 200 °C. La formation de précipités riches en aluminium entraîne, un appauvrissement de la matrice bêta, d'où le déplacement important du point Ms, vers les hautes températures.

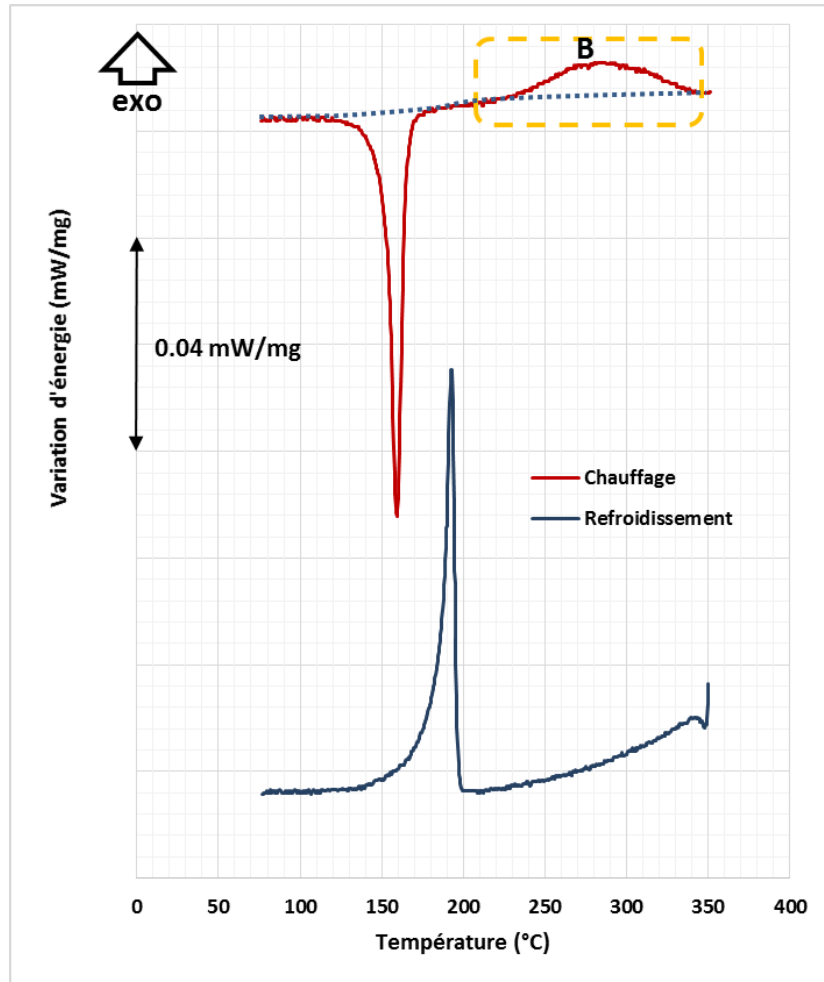


Figure 36: Courbes DSC obtenues durant un cycle de chauffage et de refroidissement depuis l'ambiante jusqu'à 350 °C ( $V_c = V_r = 2^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Si, la dérive des points de transformation est bien établie par plusieurs auteurs [GUE90],[PAT94], les propriétés thermoélastiques de la transformation martensitique directe et inverse, n'ont pas été évaluées. L'application du modèle thermodynamique à la transformation, durant le refroidissement montre que, l'évolution exothermique (B) modifie la composition chimique de la matrice mais n'affecte pas, le processus de transformation de martensite (figure 37). En effet, l'équation donnant la variation du taux de transformation martensitique, durant le refroidissement depuis la température de 350°C, est assez comparable, à celle obtenue lors d'un chauffage limité à 220 °C.

$$\begin{cases} y = 1 - \exp[-0.156(200 - T)] & 160 \leq T \leq 200^\circ\text{C} \\ y = 1 - \exp[-0.219(T - 139)] & 139 \leq T \leq 178^\circ\text{C} \end{cases}$$

65

Tableau 5: Données thermodynamique de la transformation martensitique thermoélastique lorsque la température maximale est fixée à 350°C. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont fixées à 2°C/min.

Chauffage		Refroidissement	
As (°C)	139	Ms (°C)	200
Af (°C)	170	Mf (°C)	160
TA (°C)	160	TM (°C)	146
$\Delta H^{M \rightarrow A}$ (J/g)	-7.2	$\Delta H^{A \rightarrow M}$ (J/g)	7.3

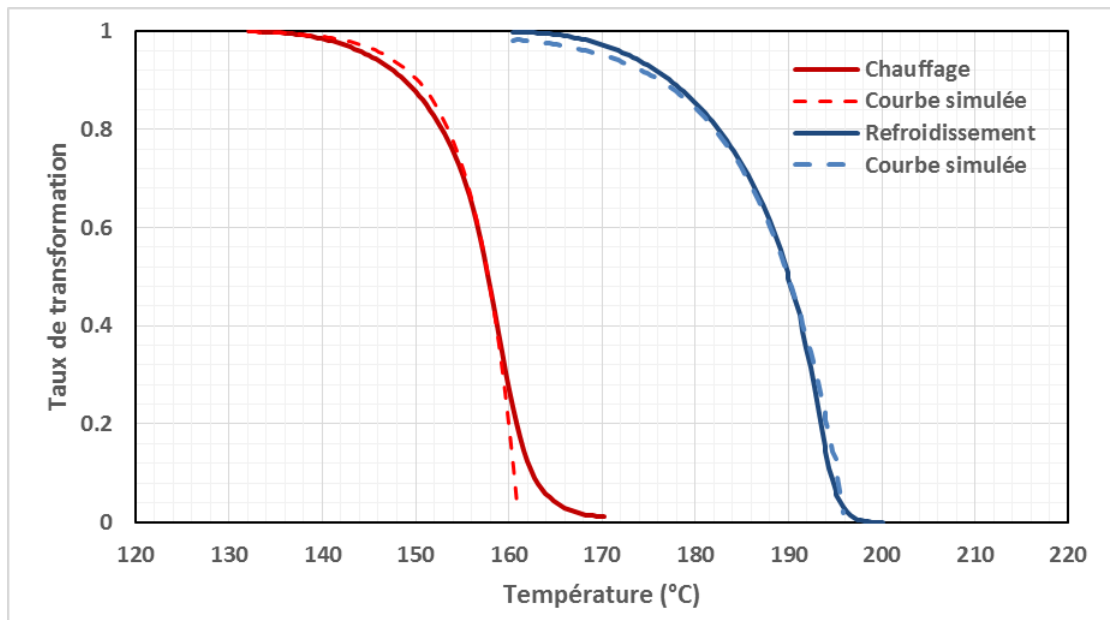


Figure 37: Courbes mesurées et simulées de la transformation martensitique thermoélastique durant le cycle de chauffage et de refroidissement lorsque la température maximale est fixée à 350°C.

### III.5.2. Effet d'un chauffage à 450 °C

Le fait de chauffer, une structure préalablement trempée jusqu'à la température de 450 °C entraîne, un nouveau processus de transformation au sein de la phase mère. Des études entreprises par [CHE09], [BOU07],[ROD90], sur les effets du vieillissement d'un AMF à base de cuivre, ont montrés que bêta, se décompose progressivement pour donner les constituants d'équilibre pour des vitesses lentes.

Dans le cas présent, il s'agit d'un bref séjour à 450°C, suivi immédiatement par le refroidissement, à la même vitesse de chauffage (2°C/min). Les diagrammes DSC de ce cycle thermique, sont présentés dans la figure 38.

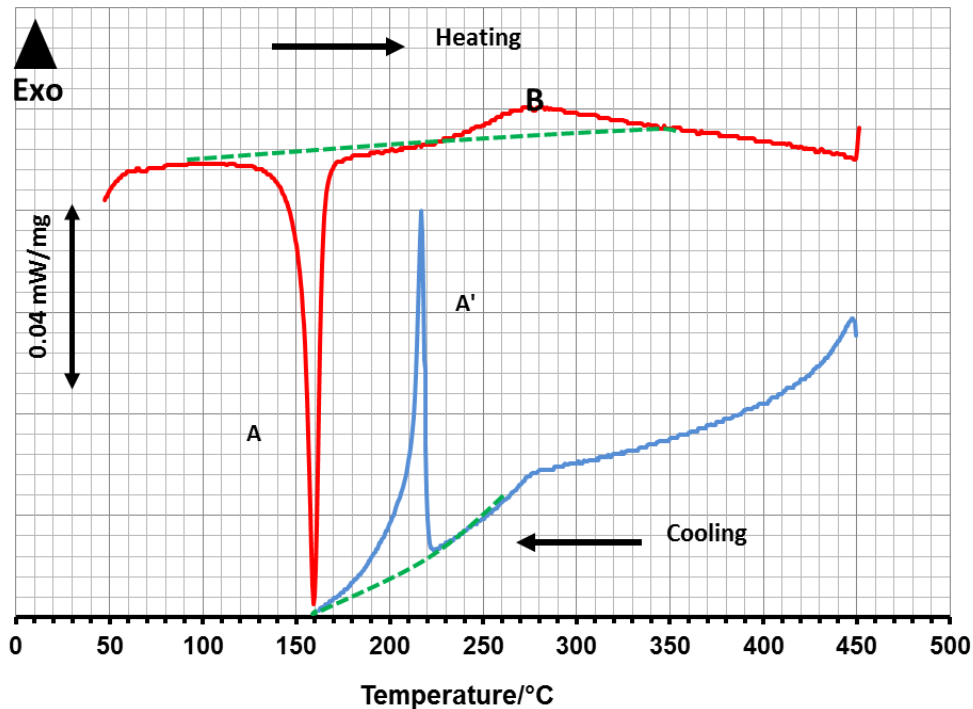


Figure 38 : Courbes DSC correspondantes au cycle de chauffage – refroidissement à la vitesse de 2°C/min, lorsque la température maximale est fixée à 450°C.

Nous remarquons que, la courbe de refroidissement est différente, de celle obtenue depuis 350°C. En effet, la courbe de base change de courbure, synonyme, d'une évolution dans la microstructure bêta.

Cet effet, se répercute sur la transformation martensitique par :

- Le déplacement du pic de transformation, vers des températures encore plus élevées, de sorte que le point Ms passe de 160 °C lorsque le chauffage, est limité à une température inférieure à celles du domaine B, environ 220°C lorsque la structure est portée, à la température de 450°C.
- L'enthalpie de transformation mesurée, par l'aire du pic est plus faible. Cette constatation, ne signifie pas une modification de cette enthalpie car les énergies dégagées ou absorbées, durant la transformation sont rapportées, à la masse de

l'échantillon. Donc, la baisse enregistrée d'une partie, de la masse de l'alliage en phase bêta, s'est décomposée. De ce fait, elle ne contribue plus, et le volume de martensite formée se trouve réduit.

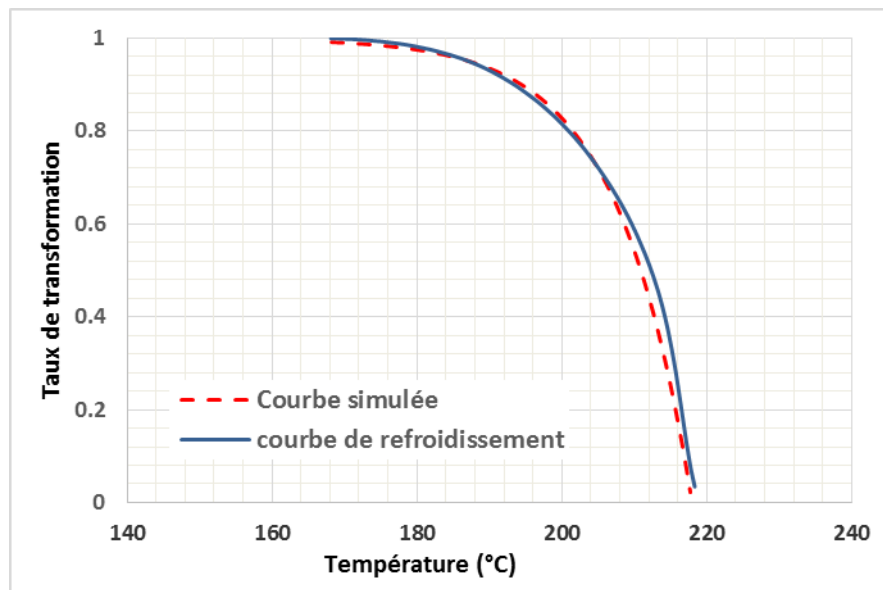
Les données de la transformation, durant le refroidissement depuis la température de 450°C sont données dans le tableau 6.

*Tableau 6: Données thermodynamique de la transformation martensitique thermoélastique lorsque la température maximale est fixée à 450°C. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont fixées à 2°C/min.*

Chauffage		Refroidissement	
As (°C)	139	Ms (°C)	218
Af (°C)	170	Mf (°C)	170
TA (°C)	160	TM (°C)	215
$\Delta H^{M \rightarrow A}$ (J/g)	-7.2	$\Delta H^{A \rightarrow M}$ (J/g)	6.2

L'application du modèle thermodynamique, à la transformation au cours du refroidissement, montre une bonne corrélation entre la courbe expérimentale et la courbe simulée (figure 39). L'équation optimale de cette transformation est donnée par :

$$y = 1 - \exp[-0.101(218 - T)] \quad 170 \leq T \leq 218^\circ\text{C} \quad 66$$



*Figure 39: Courbes de transformation martensitique expérimentale et simulée obtenues lors du refroidissement depuis la température de 450°C ( $V_c = V_r = 2^\circ\text{C}/\text{min}$ ).*

### III.6. Conclusions partielle

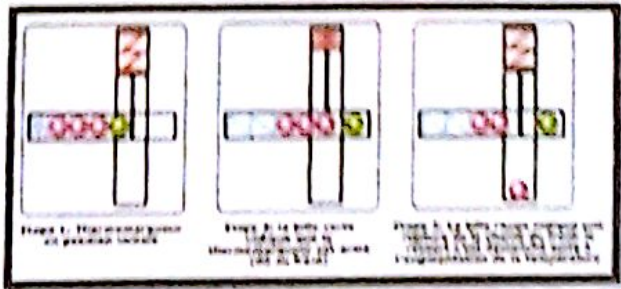
Dans cette partie, nous avons présenté, l'état recuit du matériau objet de nos recherches afin de vérifier les microstructures de l'état d'équilibre. Les différents résultats peuvent se résumer, comme suit :

- La composition chimique de l'alliage est sensiblement eutectoïde, car exempte de la phase  $NiAl$ .
- La métallographie et la diffraction des RX, révèlent l'existence de deux phases d'équilibre  $\alpha$  et  $\gamma_2$ .
- La structure de ce mélange sous forme de lamelles alternées, rappelle celle de la perlite des aciers.
- A l'état trempé, les alliages AMF à base de Cu-Al-Ni peuvent avoir différentes structures de martensite ( $\beta'$ ,  $\beta'_1$ ,  $\gamma'_1$ ), selon la teneur en aluminium, principalement. Dans notre cas, la diffraction des RX révèle une structure, essentiellement martensitique du type  $\beta'_1$ , mais quelques pics peuvent être attribués, à la structure  $\beta'$ .
- L'étude de la cinétique de la transformation thermoélastique montre que le modèle thermodynamique appliqué, aux courbes de transformation obtenues, à l'aide de l'appareil de DSC concorde bien sur l'ensemble de la transformation, excepté le début pour la transformation au refroidissement et la fin, pour celle du chauffage.
- Ce modèle reste valable lorsque la vitesse de traitement est augmenté et même lorsque la température maximale atteint 450°C.
- La constante de proportionnalité  $\kappa_M$  ou  $\kappa_B$  sont dans un rapport  $\frac{1}{2}$  et restent sensiblement constantes lorsqu'on modifie la vitesse de traitement et la température maximale.
- Dans le cas de notre alliage, la valeur  $\kappa$ , aussi bien pour le refroidissement que pour le chauffage, peut être évaluée à partir de la vitesse de traitement. Il suffit de

mesurer, la durée correspondante à 95% de la transformation ( $t_{95\%}$ ) pour déterminer la constante  $\kappa$  par la relation :  $\nu\kappa = 3t_{95\%}^{-1}$ .



# CHAPITRE IV



# *Caractérisation de l'état de vieillissement*

---

## **IV.1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous traiterons le comportement de la microstructure, sous l'effet du vieillissement thermique. L'intérêt de cette étude réside dans le fait que, le maintien en température provoque la décomposition des phases métastables, responsables de l'effet de mémoire. Dans le cas présent, la phase métastable est la phase mère qui, sous l'activation thermique redonne, les constituants d'équilibre riches en aluminium. Il est actuellement admis que, les précipités formés provoquent, un appauvrissement de la matrice en aluminium, ce qui se traduit par évolution inévitable des points de transformation martensitique, vers les températures plus élevées. Dans cette optique, nous présenterons aussi bien l'évolution de la structure métallographique, que l'identification et la caractérisation cristallographique des précipités.

## **IV.2. Effet du maintien à 250 °C**

Dans cette partie, la température de 250°C est choisie, en raison de sa position dans l'évolution B, décrite précédemment (Chap. III, § 4.1) ; La transformation exothermique qui apparaît entre 220 et 350°C, est faiblement énergétique et très étalée, mais le sommet du pic est situé au voisinage de la température 250°C. Les travaux de traitement de vieillissement entrepris antérieurement [BOU98],[PAT94], ont été conduits avec des durées de maintien, allant de quelques minutes à quelques jours. Pourtant, les précipités formés n'ont pas été mis en évidence, probablement en raison de la cinétique très lente de transformation à cette température. Dans le cas présent, les échantillons, encapsulés sous

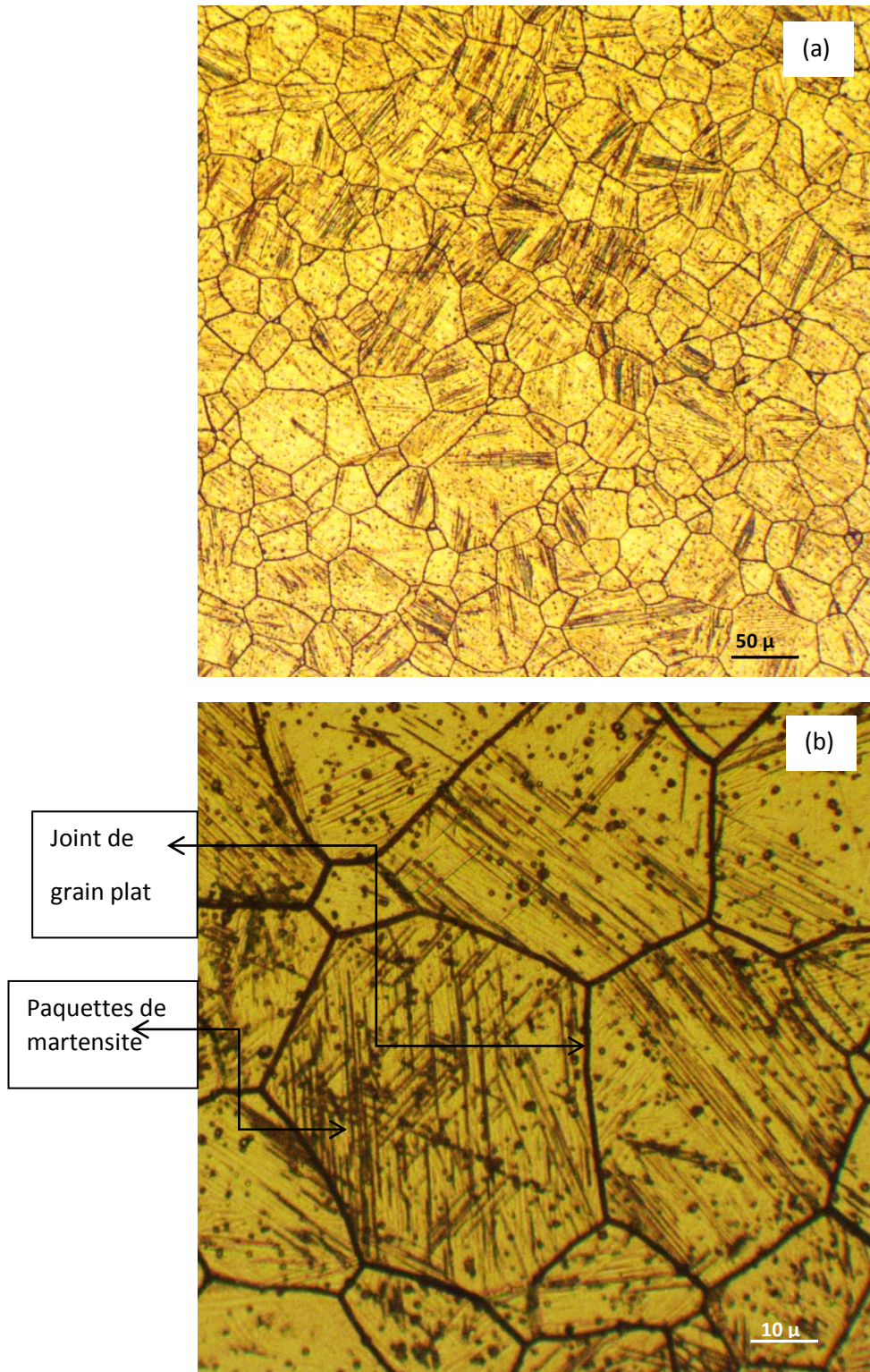
vide secondaire, ont été traités à 250°C pendant des durées plus longues allant de quelques jours à plusieurs mois.

### **IV.2.1. Analyse métallographique après vieillissement à 250°C**

Les échantillons traités ont subi au préalable, une homogénéisation à haute température (850°C) pendant 30 min, suivi d'une trempe à l'eau. Le traitement à haute température a un double effet, sur la microstructure. En effet, en plus de l'homogénéisation, la structure subit un grossissement de grains. Grâce à la technique de « polissage - attaque » appliquée plusieurs fois sur l'échantillon, il a été possible de révéler les anciens joints de grains de la phase mère (phase  $\beta_1$ ). Cette technique, nous permet d'estimer la taille moyenne des grains de la phase mère, bien qu'elle ne soit plus présente car la trempe, conduit à la formation de la martensite et la disparition totale de la phase mère.

#### **IV.1.1.1 Etat de la phase mère**

Sur les micrographies de la figure 40, on observe aisément une structure cellulaire typique dont la taille moyenne est estimée à 30  $\mu\text{m}$  (Figure 40 (a)). Nous remarquons également que le traitement d'homogénéisation à haute température entraîne, un réarrangement des joints de grains, vers une structure plus stable. En effet, sur la figure 40 (b), nous constatons que, les joints triples sont disposés avec des angles égaux à 120°, qui correspondent, à la forme d'équilibre. En raison, du fait qu'à haute température, la structure est monophasée désordonnée (phase  $\beta$ ) de structure A2 ( $\text{Im}3\text{m}$ ), et que lors du refroidissement rapide, les seuls changements sont un premier passage à l'ordre B2 ( $\text{Pm}3\text{m}$ ), puis un second passage à l'ordre  $\text{DO}_3$  ( $\text{Fm}3\text{m}$ ), les joints de grains de la phase mère à haute température restent inchangés. De même, on peut considérer que les énergies libres d'interface correspondantes, aux joints incohérents (joint à forte désorientation), sont sensiblement identiques. La configuration à 120° des joints triples correspond donc bien, à l'équilibre des forces appliquée sur les joints, de sorte que leur résultante, soit nulle. Les joints triples dont les angles sont différents de 120° sont, par conséquent instables, et, sont donc, sujettes à un déplacement, sous l'action des forces d'interface, afin d'atteindre l'équilibre.



*Figure 40: Vues micrographiques de la structure granulaire et morphologique après un maintien de 25 Heures à 250°C. (a) vue d'ensemble de la structure granulaire des anciens joints de la phase mère, (b) vue avec un plus fort grossissement montrant la structure des joints triples et la présence de joints plans.*

Par ailleurs, nous remarquons que, les joints ont tendance, à prendre une forme plane (figure 40(b)). Il est bien connu, qu'un joint plan possède une énergie minimale, mais également une mobilité minimale, car la vitesse de déplacement d'un joint de grain est inversement proportionnelle à son rayon de courbure :

$$v = M \cdot \frac{2\gamma}{r} \quad 67$$

Où

$\gamma$  est l'énergie libre d'interface.

$r$  le rayon de courbure du joint de grain.

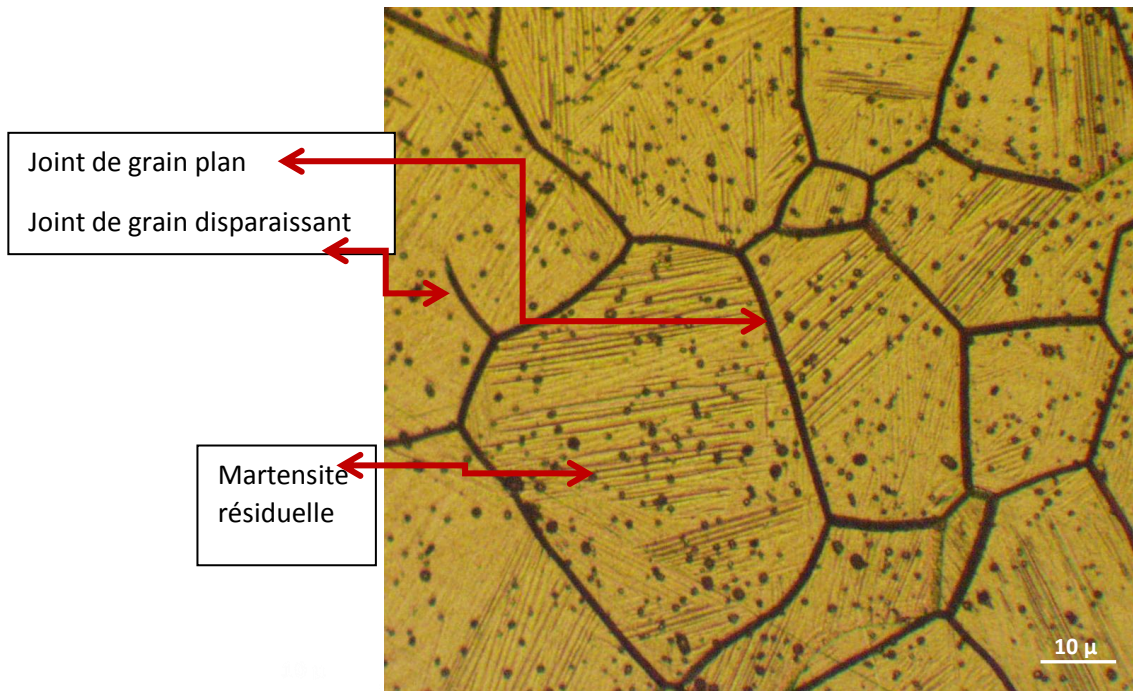
$M$  est un terme de mobilité, qui dépend essentiellement de la température.

Nous constatons également que, certains grains ayant un joint convexe sont, en voie de disparition, tandis que d'autres sont, en expansion. Sachant que le mouvement d'un joint de grain se produit exclusivement, en raison de l'échange d'atomes entre deux grains adjacents, le grain ayant un excès de sites vacants peut accueillir, les atomes de l'autre grain. Ainsi, le joint se déplace en direction du grain dont le joint possède une forme convexe, ce qui conduit inéluctablement à sa disparition.

#### ***IV.1.1.2 Microstructure de la martensite résiduelle***

Le maintien à une température du domaine de l'évolution B (dans le cas présent, 250°C), conduit à la dérive des points de transformation de la martensite thermoélastique, vers les hautes températures. Cette dérive est à l'origine, d'une modification de la composition chimique de la phase mère, ce qui implique une transformation par précipitation. Pourtant, l'observation métallographique ne révèle pas la présence de ces précipités. Par contre, les plaquettes de martensite sont bien visibles même après 25 Heures de maintien à 250°C (figure 41), confirmant les travaux de Patoor, 1994. Il semble bien que la martensite envahit l'ensemble de la matrice et que le grain de phase mère, même vieilli, se transforme entièrement, en martensite. Cette constatation, complique l'interprétation des micrographies optiques car, en se basant sur des travaux antérieurs, le phénomène de précipitation a bien été mis en évidence, soit par la mesure des points de transformation par

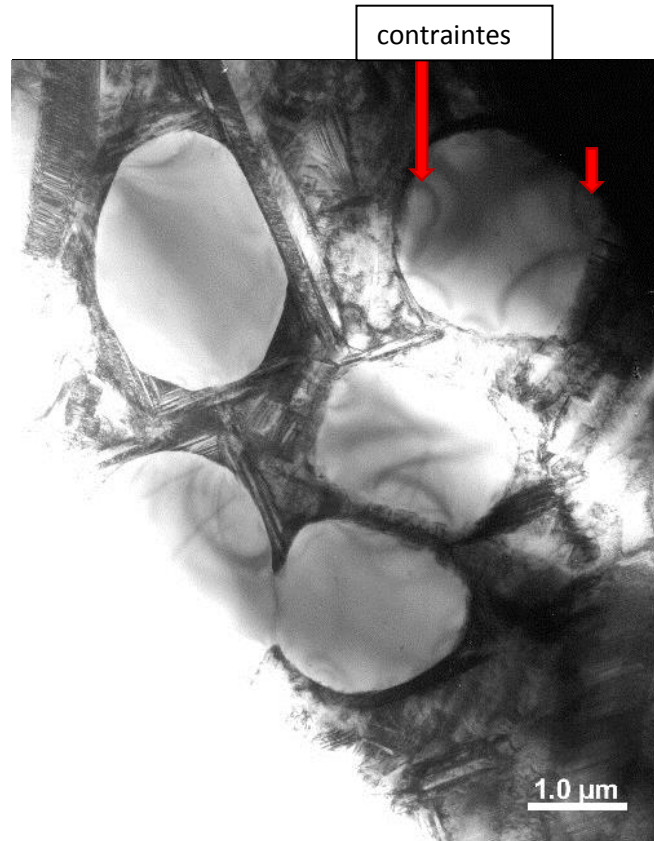
la méthode de DSC, soit par mesures de microdureté [BOU98]. On conclut donc que, le fait que les précipités ne sont pas visibles sur les micrographies optiques après un vieillissement de 25 Heures à 250°C, ne signifie pas leur absence, mais plutôt en raison de leur taille relativement petite.



*Figure 41: Structure des plaquettes de martensite après vieillissement pendant 25 Heures à 250°C.*

#### **IV.2.2. Interaction Précipité – Matrice Martensitique**

Pour pouvoir observer les précipités et leur interaction avec leur environnement, nous avons eu recours à la microscopie électronique en transmission (MET). Ainsi, on peut observer aisément, les précipités issus des maintiens prolongés, à 250°C, ainsi que les plaquettes de martensite qui les entourent. À titre d'exemple, la figure 42, montre cinq précipités de tailles voisines (2µm, environ) répartis dans une matrice martensitique.



*Figure 42: Micrographie électronique (MET) montrant cinq précipités entourés de plaquettes de martensites dans un échantillon ayant subi un traitement de 06 mois à 250°C.*

On peut également constater, un champ de contraintes qui prouve que, ces précipités sont soumis à des forces de pression provenant de l'interaction avec des plaquettes de martensite avoisinantes. Ces champs de contrainte sont la conséquence directe, de l'interaction entre les plaquettes de martensite en croissance (croissance durant le refroidissement, depuis la température de maintien). On peut même assister à la déformation des bords du précipité comme le montre la figure 43. L'action mutuelle des plaquettes de martensite et celle du précipité sur la matrice martensitique entraîne, le blocage momentané de la transformation bêta – martensite. Il est maintenant admis que, la transformation martensitique reprend brusquement, en contournant les contraintes appliquées par les précipités durs de  $\gamma_2$ , avoisinants.



*Figure 43: Micrographie électronique MET montrant un précipité en interaction avec les plaquettes de martensite (indiqués par des flèches rouges), et le zoom d'une série de clivages formés dans la matrice martensitique (cadre orange).*

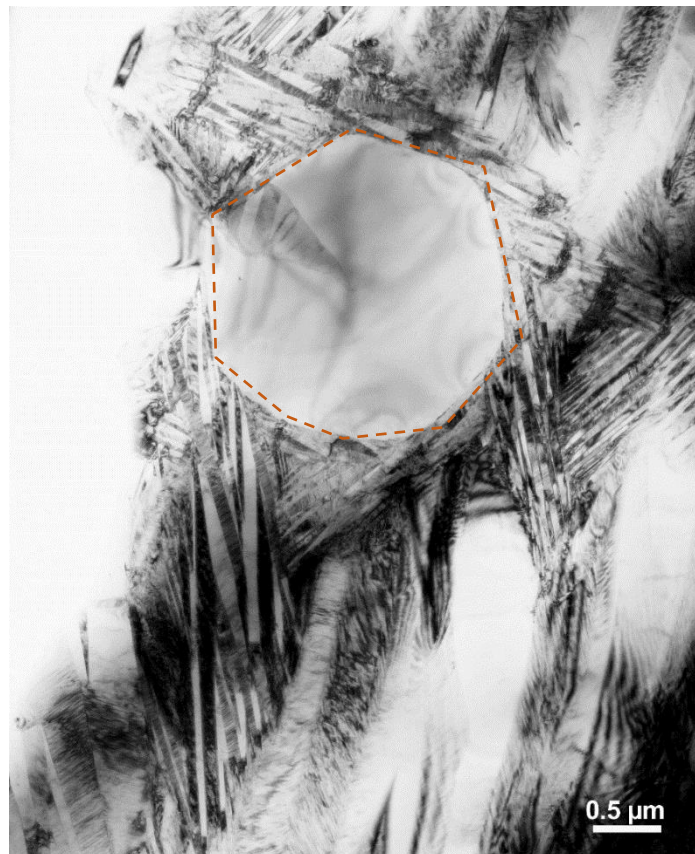
Le résultat de « l'action et de la réaction » sur la microstructure, se traduit par :

1. La réorientation des plaquettes de martensite, en formant des variantes privilégiées et orientées, dans le sens de l'atténuation des contraintes.
2. La formation de micro clivages, comme le montre le zoom du cadre de la figure 43. Dans le cas présent, nous constatons que, ces micro clivages sont régulièrement espacés et dont l'interdistance est voisine de 32 nm.



3. La transformation, elle-même perd progressivement sa thermoélasticité et se produit par saccades « Burst ».

Sur la figure 44, on observe un précipité de forme polygonale entouré de plaquettes brisées, mais dont les orientations sont discrètes. Ce phénomène est attribué au caractère de la transformation martensitique. En effet, les plaquettes de martensite en croissance subissent des déviations, à chaque fois que les contraintes de cisaillement opposées deviennent, suffisamment importantes.

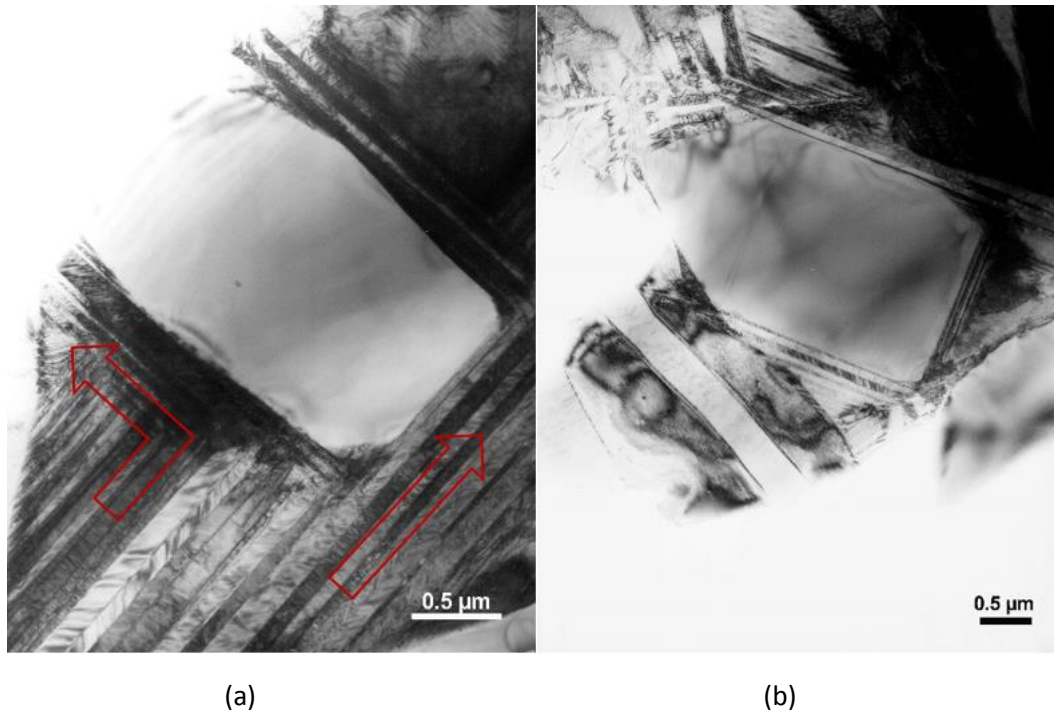


*Figure 44: Micrographie électronique (MET) d'un précipité polyédrique entouré de plaquettes de martensite multi variantes d'un échantillon vieilli 1 an à 250°C.*

C'est, la conséquence directe, de la formation de variantes dites accommodantes. Ces variantes sont mieux visibles sur la figure 45, où les plaquettes sont parfaitement alignées avec les bords du précipité. Il apparaît clairement sur la figure 45 (a), que les plaquettes arrivant perpendiculairement à la surface du précipité, changent de direction et s'orientent d'un angle de 90°. Cette remarque est également observée sur la figure 45 (b). Il est donc

évident que, la présence des précipités engendre des modifications importantes, dans la microstructure de la martensite formée, durant le refroidissement.

Par conséquent, la phase mère ne parvient plus à donner, les mêmes variantes de martensite. Par ailleurs, ces variantes tendent à s'orienter parallèlement, à la surface du précipité.



*Figure 45 (a) et (b) : Micrographie électronique montrant l'interaction d'un précipité avec les variantes de martensite durant le refroidissement après un maintien de 1an à 250°C.*

Cette constatation, nous amène à penser que les précipités possèdent des relations d'orientation discrètes. Ces mêmes relations restent présentes, au cours de la transformation austénite – martensite. Ainsi, le précipité et la matrice martensitique héritent de ses relations pour réduire l'énergie libre totale, du réseau des deux phases.

## IV.3. Structure des interfaces

### IV.3.1 Interface entre variantes de martensite

Afin d'observer, la structure des interfaces entre le précipité et les variantes de martensite, nous avons eu recours, à la microscopie électronique haute résolution. La figure 46, donne un aperçu sur la microstructure, entre deux variantes de martensite et entre une variante et le précipité. Cette figure montre bien, le cisaillement qui conduit à la formation des différentes variantes de martensite. Sur la variante 1, on distingue clairement la structure constituée, d'un assemblage de plans compacts. Ces mêmes plans sont moins visibles, sur la variante 2, mais leurs orientation, est bien distincte. L'angle de désorientation entre les deux variantes, est de  $54^\circ$ . On observe également que, les plans atomiques compacts du précipité sont, dans le même prolongement de ceux de la martensite.

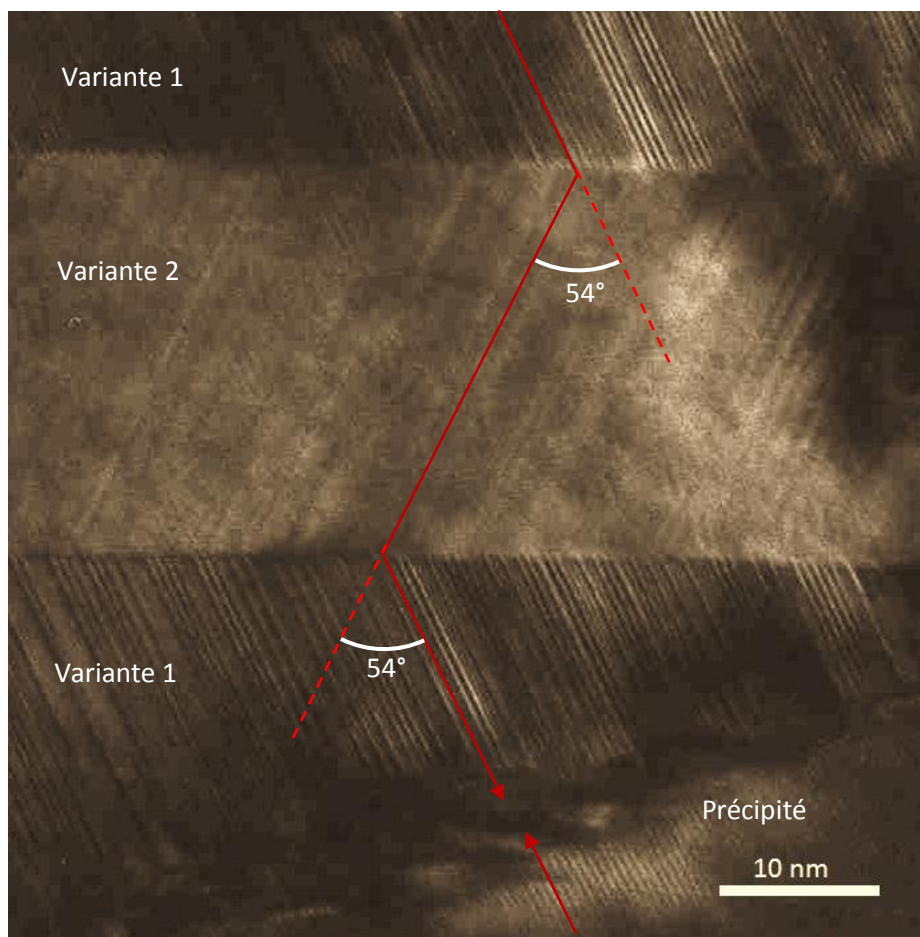
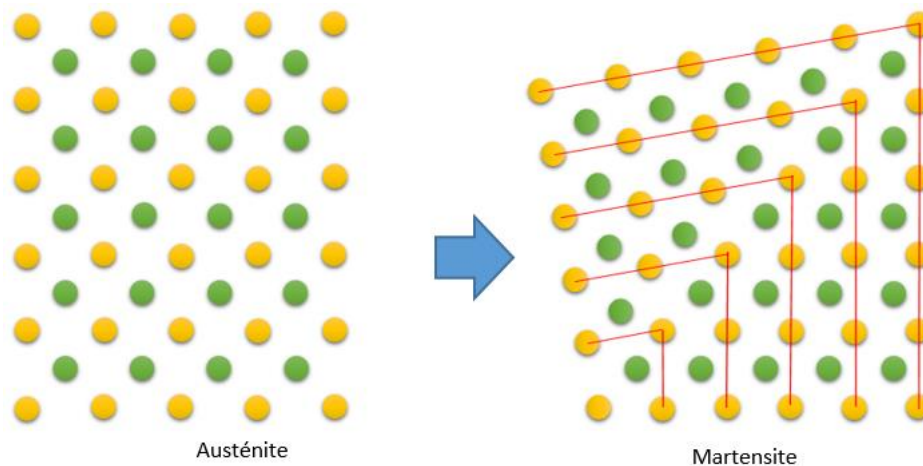


Figure 46: Micrographie électronique haute résolution montrant l'interface entre deux variantes de martensite ainsi que entre une variante et le précipité.

La figure 47, donne schématiquement, la microstructure du joint issue d'abord de la transformation bêta - martensite, puis, la formation de variantes auto-accomodantes dont le plan de jonction est, un plan invariant. En effet, ce plan appartient aux deux réseaux des deux variantes, ce qui correspond à une cohérence parfaite. Dans cet exemple schématique, l'angle de désorientation entre les deux variantes est discret. Dans la réalité de la structure cubique (structures de bêta), il existe 24 orientations possibles, donc 24 variantes auto accomodantes sont susceptibles de se former, sous l'action des contraintes internes ou même externes.



*Figure 47: Vue schématique de transformation bêta - martensite avec deux variantes auto-accomodantes.*

La transformation débute par, un léger déplacement ou basculement des atomes, pour former la nouvelle structure, par un mécanisme de cisaillement. La progression se poursuit jusqu'à ce que les contraintes internes issues d'une déformation locale obligent le cisaillement à se poursuivre dans une direction privilégiée, par les efforts appliqués.

### **IV.3.2. Structure du joint antiphase dans le précipité**

Sur la figure 48 (a), on observe une vue haute résolution, d'une portion de jonction entre deux réseaux du même précipité. Sur cette figure, on peut distinguer aisément l'empilement de plans d'atomes constituant, le cristal. L'espacement entre ces plans est de **0.87 nm**, ce qui correspond au paramètre de la rangée [100] du cristal de la phase  $\gamma_2$  de formule générale  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ , selon la bibliographie. En observant les plans d'atomes, de part et d'autre du joint

antiphase, nous constatons qu'ils sont sur le même prolongement mais avec un léger décalage (voir figure 48 (b)).

Par ailleurs, la morphologie des deux structures semble différente, bien que le sens de l'orientation, soit le même. Ceci, suggère que le « décalage » se produit dans la direction  $[100]$ , mais aussi dans la direction perpendiculaire  $[001]$ . Le décalage mesuré dans la direction  $[100]$  est moitié du paramètre de cette rangée (**0.435 nm**). En raison de la symétrie cubique, du réseau cristallin du précipité, la même translation doit être présente, dans la direction perpendiculaire. Plusieurs auteurs se sont penchés, sur les structures d'interfaces entre les différentes phases intermétalliques du système Cu-Al [KIM14], [HAN08], [XU11], [GHO11],[WIE05].

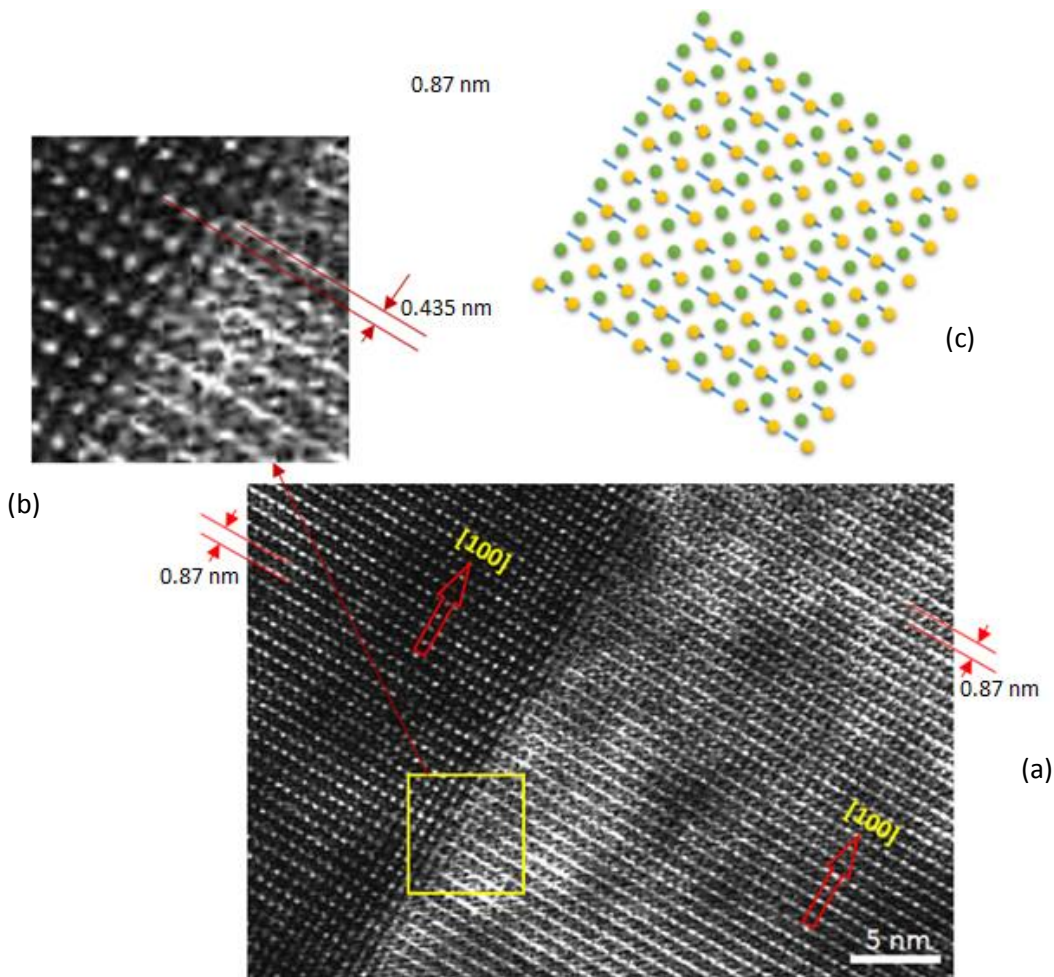
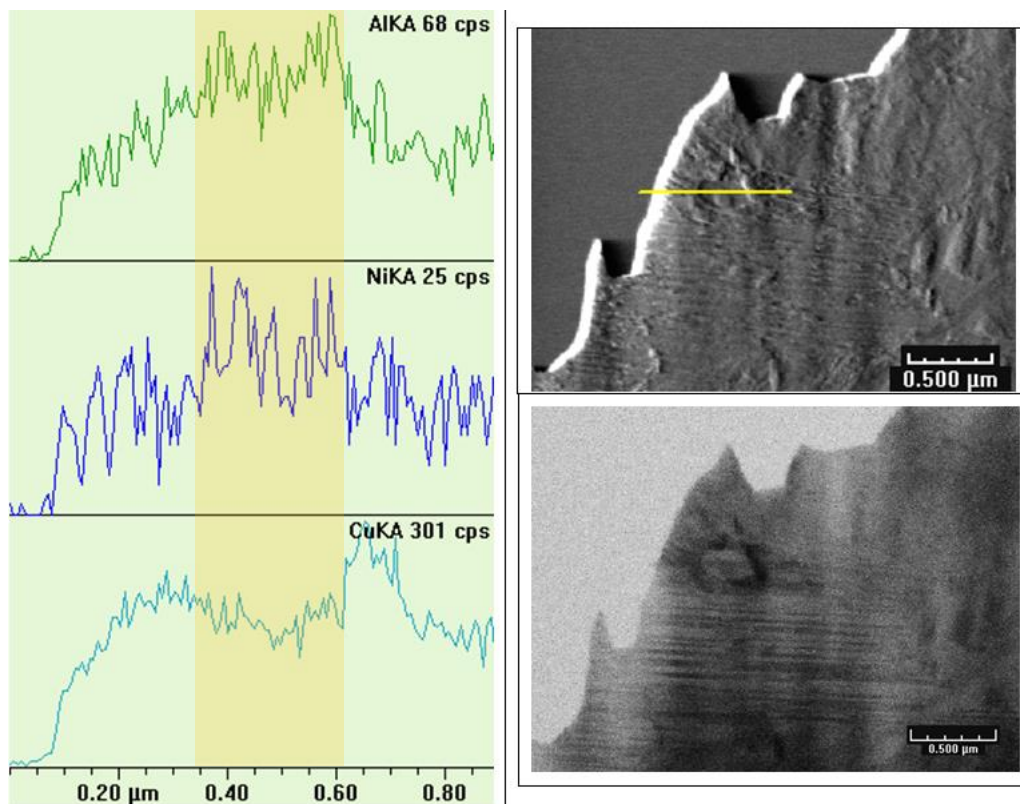


Figure 48 : (a) Micrographie électronique haute résolution montrant un joint antiphase entre deux réseaux du même grain de précipité de phase  $\gamma_2$  avec, (b) zoom du cadre une montrant le détail d'une portion du joint, et (c) représentation schématique d'un joint antiphase du même type que celui de la micrographie.

#### IV.4. Analyse chimique

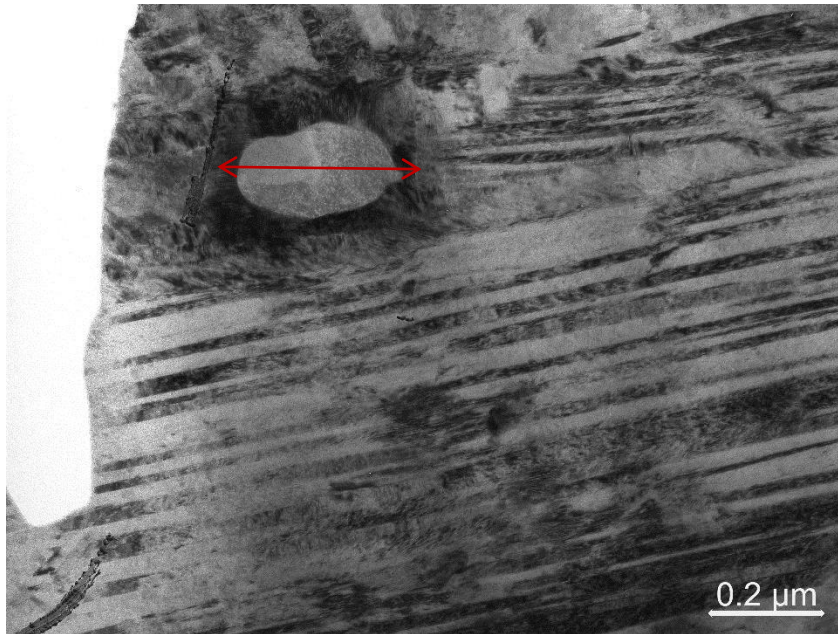
Le maintien prolongé à 250°C conduit, à la formation de précipités au sein de la phase mère. Cette dernière s'appauvrit progressivement en éléments d'alliages conduisant à l'augmentation, des températures de transformation. La figure 49, est une analyse par spectrométrie des rayons X (EDX), sous microscopie électronique en transmission. La ligne du spectre (voir trait jaune), traverse le précipité et la matrice (mieux visible sur la figure 50). On peut constater sur cette figure que le profil de concentration sur une ligne traversant le précipité et la matrice est variable. En effet, la concentration en aluminium est élevée dans le précipité comparée à la matrice. De même, nous constatons une nette différence dans la concentration des atomes de cuivre qui est relativement plus basse dans le précipité. Nous pouvons également remarquer que la concentration des atomes de nickel est relativement plus élevée dans le précipité.



*Figure 49: Analyse par EDX du profil de concentration en atomes d'Al, de Ni et du Cu d'un échantillon traité pendant sept (07) mois à 250°C.*

Cette analyse qualitative, montre que la formation du précipité, s'accompagne d'un appauvrissement de la matrice, en atomes d'aluminium et de nickel. C'est, cet

appauvrissement qui est à l'origine du déplacement des températures de transformation. Sur la figure 50, on peut distinguer encore la présence de vestiges de plaquettes de martensite malgré la durée élevée (07 mois) de maintien à 250°C.



*Figure 50: Image électronique du précipité observé sur la figure 49 en plus haute résolution.*

#### **IV.4.1. Analyse chimique de la matrice**

L'analyse chimique ponctuelle permet de mieux évaluer, les teneurs des différents éléments dans la matrice. Le spectre de la figure 51, montre la présence des atomes constituant l'alliage, objet de notre étude. La proportion de chaque élément est donnée dans le tableau 7. D'après les données du tableau 7, la principale remarque que, nous pouvons formuler concerne, la teneur en aluminium. En effet, cette teneur de 11.52 % en mass., correspond à celle de la phase  $\alpha_2$ . Il est bien connu que, cette phase provient d'une transformation péritectique dans le système Cu-Al, qui correspond à la recombinaison de deux constituants d'équilibre. Dans le système Cu-Al, la transformation péritectoïde est du type  $\alpha + \gamma_2 \rightarrow \alpha_2$ . Cependant, dans le cas présent, les phases d'équilibre ne sont pas présentes avant la transformation puisque la matrice était dans un état métastable. Nous pouvons donc conclure que la phase  $\alpha_2$  serait le résultat, de l'expulsion progressive des atomes d'aluminium, à travers le réseau de la phase mère.

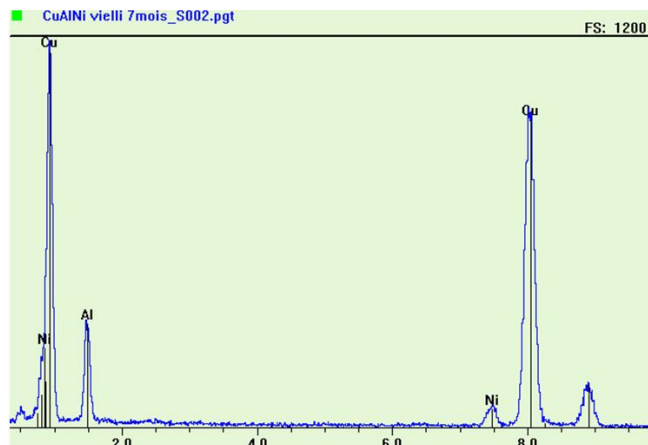


Figure 51 : Spectre des rayons X de la matrice après vieillissement de 7 mois à 250°C.

Tableau 7 : Teneur des différents éléments calculés, à partir du spectre de la figure 51.

Élément	Line	keV	CL Ratio	Wt.%	At%
Al	KA1	1.487	1.0400	11.52	23.40
Ni	KA1	7.477	1.5200	4.58	4.27
Cu	KA1	8.046	1.5300	83.90	72.33
<b>Total</b>			<b>0.0000</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

#### IV.4.2. Analyse chimique du précipité

L'analyse chimique du précipité révèle, la présence des mêmes constituants que ceux dans la matrice (voir figure 52). Ceci prouve, que le précipité est également constitué des trois éléments Cu, Al et Ni. Cependant, nous constatons que le précipité est beaucoup plus riche en atomes d'aluminium (tableau 8). Dans le système Cu-Al, le précipité d'équilibre riche en aluminium supposé, se former après un séjour prolongé de la phase métastable  $\beta_1$  (phase mère) est la phase intermétallique de composition chimique  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  ( $\gamma_2$ ). Dans le cas présent du système ternaire Cu-Al-Ni, la composition chimique du précipité est bien proche, de celle de la phase  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ . Nous constatons aussi, que le précipité renferme une quantité appréciable d'atomes de nickel. Par ailleurs, il semble que la concentration en nickel dans le précipité, est supérieure à celle de la matrice. Ce fait a été constaté par d'autres auteurs



[OTS98], ce qui prouve que le précipité de phase  $\gamma_2$  est susceptible de dissoudre le nickel par substitution. En supposant que  $x$  est le nombre d'atomes de nickel dissout, la composition chimique du précipité peut s'écrire sous la forme  $\text{Cu}_{9-x}\text{Ni}_x\text{Al}_4$ .

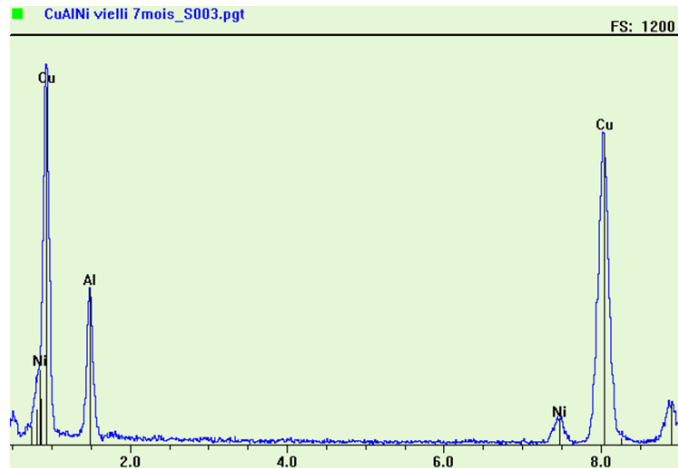


Figure 52 : Spectre des rayons X du précipité après vieillissement de 7 mois à 250°C.

Tableau 8 : Teneur des différents éléments calculés, à partir du spectre de la figure 52.

Élément	Line	keV	CL Ratio	Wt%	At.%
Al	KA1	1.487	1.5300	22.48	40.45
Ni	KA1	7.477	1.5300	5.47	4.52
Cu	KA1	8.046	1.5300	72.05	55.02
<b>Total</b>			<b>0.0000</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

#### IV.5. Analyse cristallographique du précipité

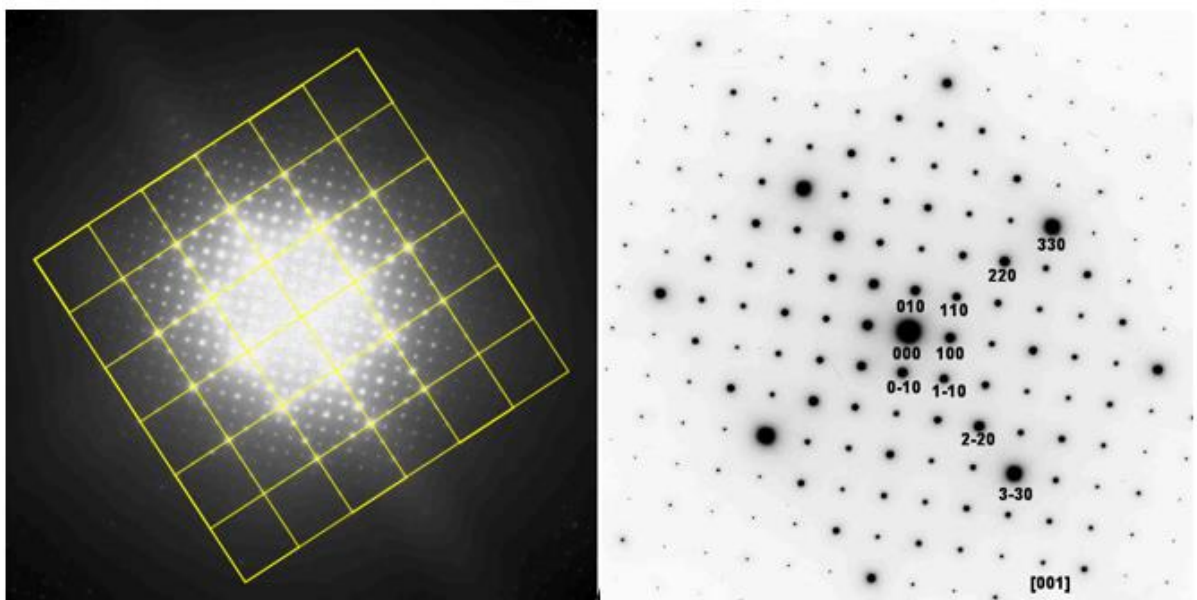
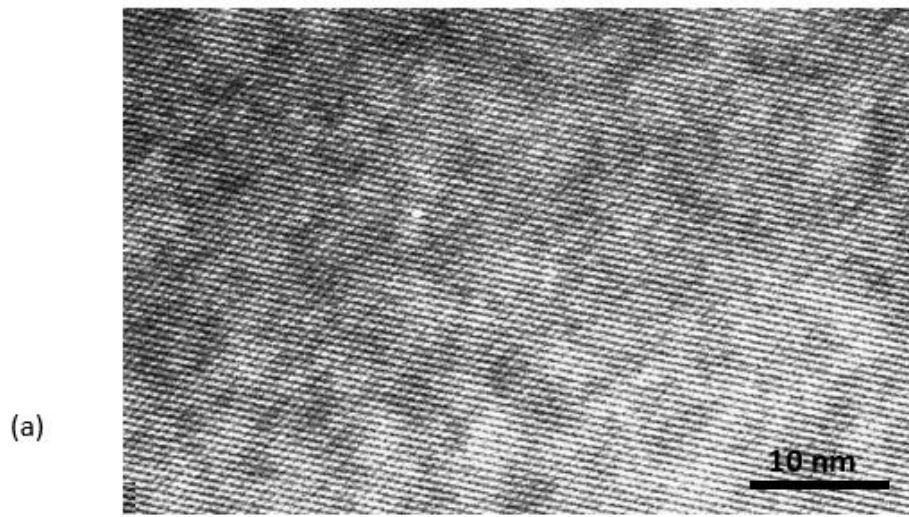
La caractérisation cristallographique du précipité, nous permet non seulement de l'identifier, mais aussi de déterminer, ses caractéristiques cristallographiques, en termes de symétrie et de structure. À cet effet, nous avons exploré les trois directions principales du cristal, en l'occurrence, l'axe [001], l'axe [110] et l'axe [111].

### IV.5.1 Orientation [001]

La figure 53, donne un aperçu sur la morphologie du précipité, ainsi que son image de diffraction. Ici, nous discuterons uniquement l'aspect cristallographique, puisque l'aspect morphologique a été déjà souligné. La première remarque qui s'impose est la bonne cristallisation du précipité. Cette cristallisation est très apparente sur les clichés de diffraction, aussi bien sur l'image élargie (haute tension d'accélération des électrons), que sur l'image agrandie (tension d'accélération 200 Kv) :

- ✓ On voit nettement les taches de diffraction lointaines, ainsi que le deuxième niveau de diffraction (indiqué par une flèche sur la figure 53b), ce qui est un phénomène possible en théorie, mais très rare, expérimentalement. Le deuxième niveau de diffraction concerne, dans notre cas, les nœuds réciproques situés à la cote 001. C'est au fait, une façon de visualiser sur le plan de l'image, la troisième dimension du réseau réciproque.
- ✓ Le deuxième aspect qui justifie, la cristallisation exempte de défauts, est la symétrie de l'intensité des taches de diffraction, qui est observée, sur l'ensemble des images. Les défauts de structure (dislocations, lacunes,...) peuvent provenir, soit de la structure elle-même, après la trempe (source thermique), soit au cours de la préparation des échantillons (source mécanique). Dans le cas présent, les contraintes d'origine thermique sont à exclure, puisque l'échantillon trempé est soumis à un revenu prolongé. Les contraintes mécaniques ont été évitées car les précautions ont été prises, lors de l'amincissement (amincissement électrolytique, et ionique).

Sur la figure 53 (c), on présente l'image de diffraction du précipité. L'analyse de l'image montre une orientation, selon l'axe de zone [001]. Cet axe est parallèle au faisceau d'électrons incidents. L'indexation des taches de diffraction montre que, les nœuds du type  $3h\ 3k\ 0$ , sont très intenses relativement au reste. Ceci, est confirmé sur la figure 53 (b) où, on observe un réseau de taches intenses, basé sur les nœuds du type  $3h3k0$  (représenté en jaune). Par ailleurs, la mesure du paramètre cristallin donne  $a = 8.7\ \text{Å}$ . Cette structure est identifiée, comme étant la phase intermétallique **Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> (phase  $\gamma_2$ )**.



(b)

(c)

Figure 53: (a) image haute résolution du précipité de phase  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ .

(b) image de diffraction électronique sous forte tension montrant une portion du réseau réciproque tangent à la sphère d'EWALD (niveau 000) ainsi que la diffraction du deuxième niveau (001). La grille en jaune indique le réseau de nœuds  $3h\ 3k\ 0$ .

(c) image de diffraction électronique du précipité avec une orientation  $[001]$ .

#### IV.5.2. Orientation $[011]$

L'image haute résolution ainsi que l'image de diffraction, selon l'axe de zone  $[011]$  sont donnés dans la figure 54. Sur l'image de diffraction (figure 54 (b)), l'indexation des taches

de diffraction montre qu'il s'agit, du même précipité identifié (phase  $\gamma_2$ ). Par ailleurs, on constate toujours que les taches du type  $3h\ 3k\ 0$  sont plus intenses.

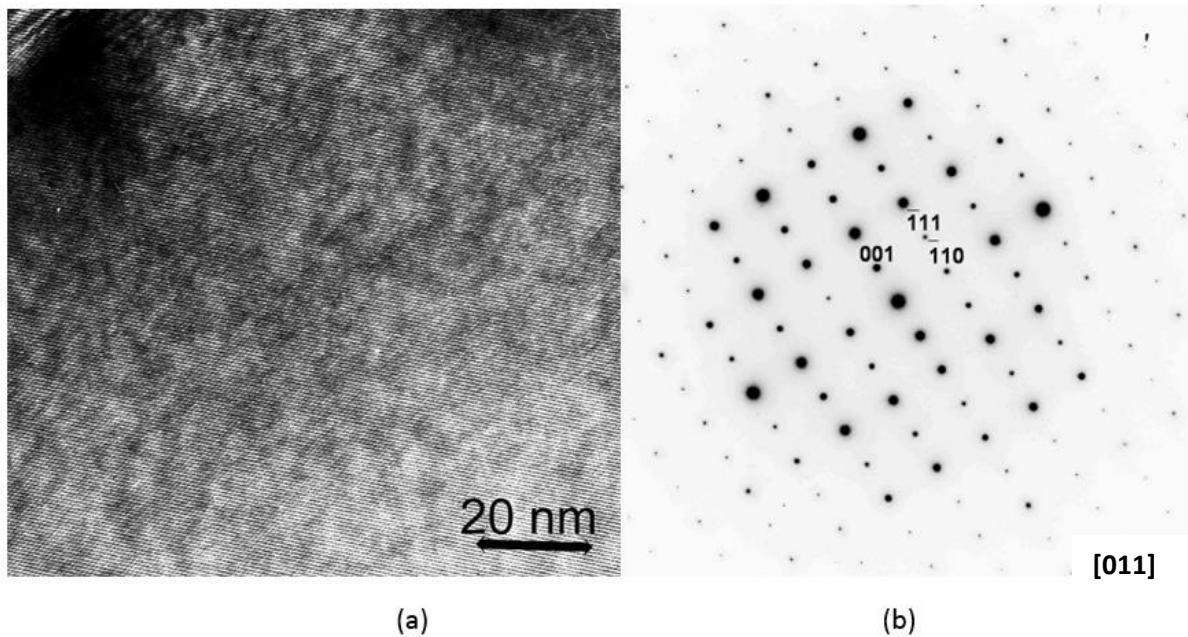
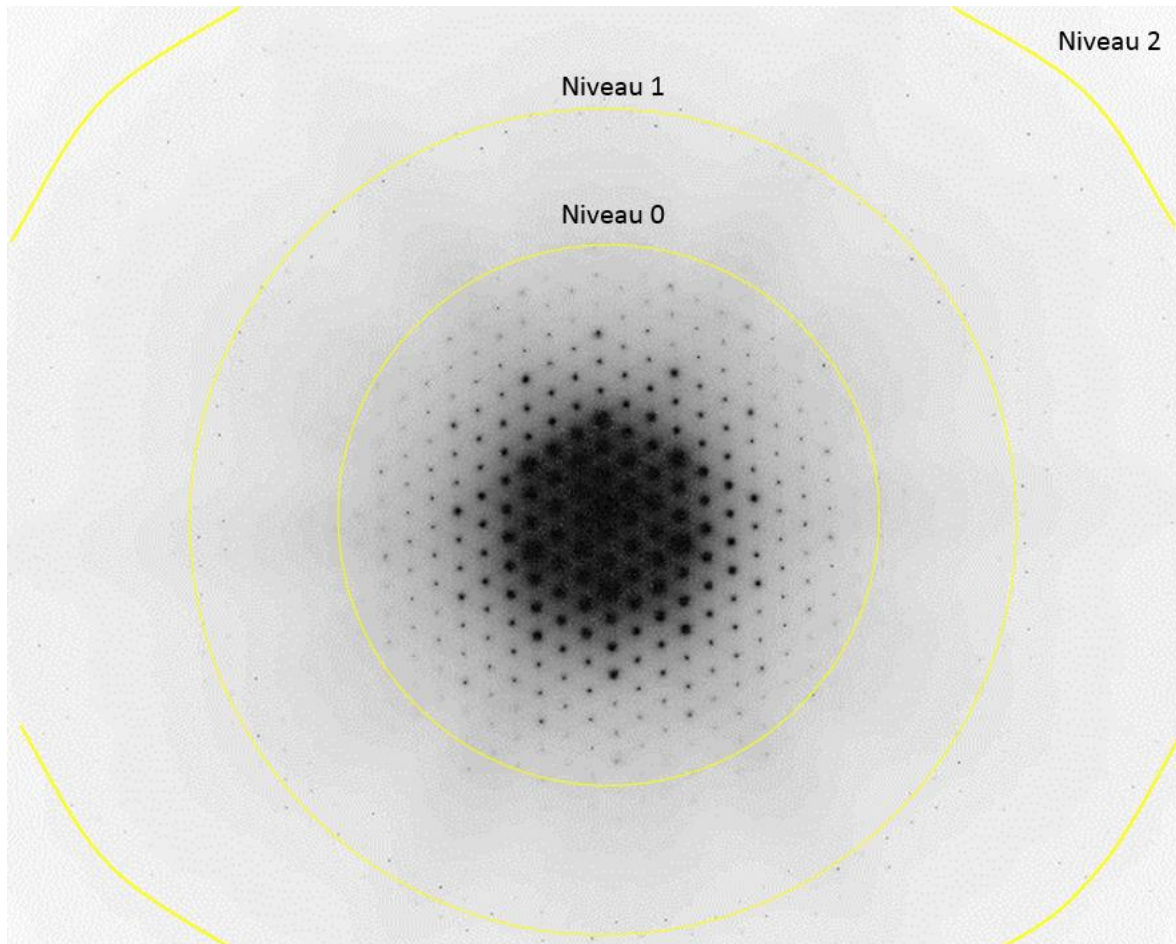


Figure 54: (a) Image haute résolution du précipité de phase  $\gamma_2$  et (b) Son image de diffraction avec un axe de zone du type  $[011]$ .

### IV.5.3. Orientation $[111]$

La figure 55, est une image de diffraction, sous haute énergie. Ce type d'images semble différent, des images de diffraction ordinaires. Les mesures de distances sur ces images, sont imprécises. Cependant, elles fournissent une information supplémentaire, sur les symétries du cristal, en donnant accès à la troisième dimension. Pour obtenir ces images, on a recours à l'augmentation, de l'énergie cinétique des électrons incidents. Par conséquent, la longueur d'onde devient plus courte, ce qui a pour effet, d'augmenter, le rayon de la sphère d'EWALD.

Rappelons ici, que le rayon de la sphère d'EWALD, est égal à l'inverse de la longueur d'onde de la radiation incidente. Par rapport, à l'interdistance entre deux nœuds consécutifs du cristal diffractant, ce rayon est très grand. Ainsi, les nœuds du réseau réciproque du cristal, deviennent très serrés. C'est la raison pour laquelle, on obtient un grand nombre de taches de diffraction.



*Figure 55: Image de diffraction sous haute énergie montrant la diffraction du niveau 1 et celle du niveau 2 lorsque l'échantillon est orienté selon l'axe de zone [111].*

Sur l'image de diffraction de la figure 56 (b), on peut distinguer aisément que les taches dont les indices sont du type  $3h\ 3k\ 0$ ,  $3h\ 0\ 3l$  et  $0\ 3k\ 3l$  sont plus intenses. Cette constatation concorde bien avec celles observées sur les clichés de diffraction orientés [001] et [011]. En effet, dans la symétrie cubique les indices  $h$ ,  $k$  et  $l$  jouent le même rôle.

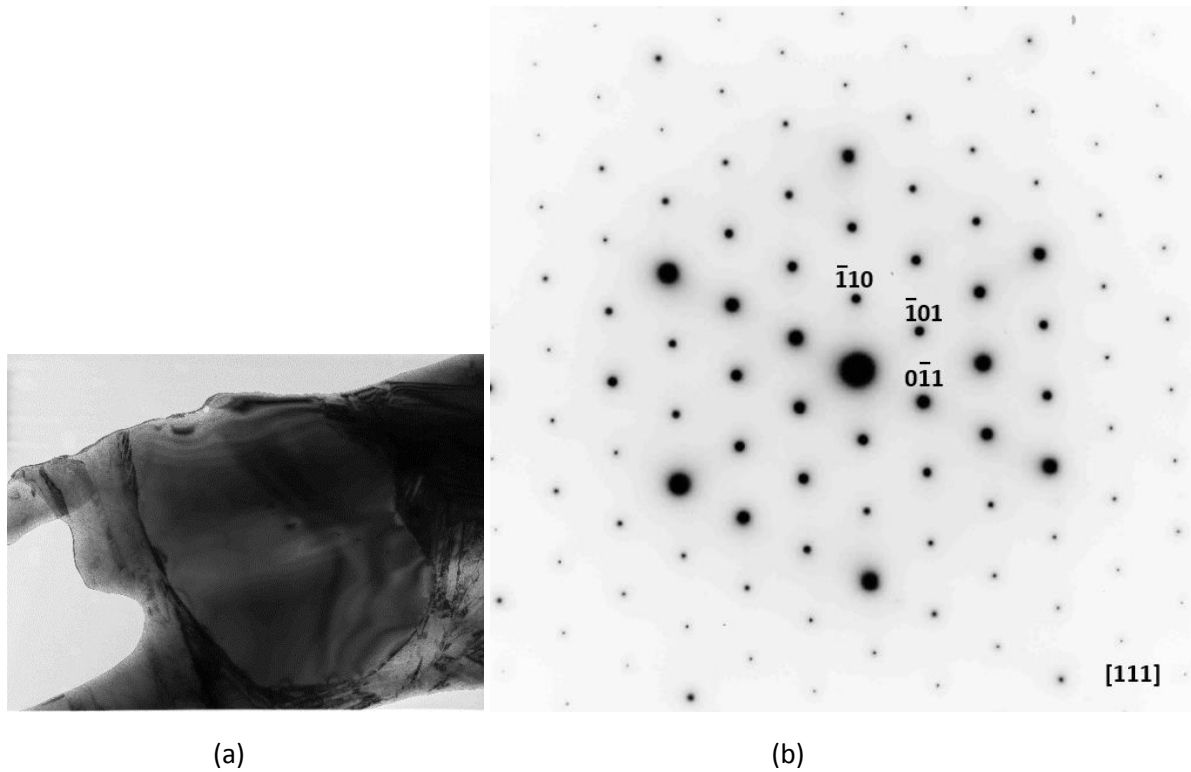


Figure 56: (a) Micrographie électronique MET du précipité après un maintien de 7 mois à 250°C. (b) Microdiffraction électronique du même précipité orienté selon l'axe de zone  $[111]$ .

#### IV.5.4. Structure cristallographique du précipité

Pour reconstituer la structure cristallographique de la phase intermétallique, nous nous sommes basés sur les travaux de PERES et al. [PER03] qui ont réalisé une étude systématique du système Cu-Al et Cu-Al-Ni par diffraction des neutrons. Leurs travaux ont permis de déterminer les positions respectives des atomes de Cu et d'Al, et ont proposé, les positions des sites occupés par le Cu et qui peuvent être substitués par les atomes de Ni.

En utilisant le programme « Powder-Cel », nous avons recherché le groupe spatial, qui s'adapte à nos résultats, basés sur les intensités des taches de diffraction. Rappelons ici que, dans le système Cu-Al, la phase  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  possède un groupe spatial  $P\bar{4}3m$  ou  $P\bar{4}3n$  [THA10]. Le groupe spatial qui correspond à une configuration atomique de la maille cristalline du précipité et qui conduit à une intensité maximale des nœuds réciproques du type  $3h\ 3k\ 0$  est  $P\bar{4}3m$  (voir tableau 9).

Il est évident que les intensités diffractées calculées, sur la base d'un rayonnement incident électronique, sont différentes, de ceux obtenues lorsque la radiation incidente, les neutrons ou les RX. Cependant, les ordres de grandeurs restent conformes et peuvent être exploités pour une analyse qualitative.

*Tableau 9 : Tableau de données calculées par le programme Powder-Cel donnant entre autres, les angles de Bragg, l'intensité relative des différentes raies hkl et le facteur de structure correspondant. La radiation utilisée pour simuler l'expérience de diffraction est  $\lambda_{K\alpha}$  du cuivre (1.5406 Å).*

H	K	L	2θ / deg	d / Å	I / rel	F(HKL)	MU	FWHM
2	1	0	22.838	3.89076	6.66	93.31	24	0.071
2	1	-1	25.051	3.55176	21.57	185.02	12	0.071
2	1	1	25.051	3.55176	21.57	185.02	12	0.071
2	2	-1	30.808	2.90000	3.77	96.35	12	0.071
3	0	0	30.808	2.90000	38.15	306.58	6	0.071
2	2	1	30.808	2.90000	3.77	96.35	12	0.071
3	2	1	38.694	2.32517	3.42	117.65	24	0.071
3	2	-1	38.694	2.32517	3.42	117.65	24	0.071
3	3	0	44.128	2.05061	100.00	737.03	12	0.071
4	1	1	44.128	2.05061	14.94	284.84	12	0.071
4	1	-1	44.128	2.05061	14.94	284.84	12	0.071

En s'appuyant sur les coordonnées proposées par [PER03], le programme powdercel permet de faire une représentation 3D de la maille cubique du cristal du précipité (figure 57). Sur cette figure, on peut distinguer les sites préférentiels d'occupation des atomes de nickel (couleur bleu). Pour des raisons d'affinité chimique, les atomes du nickel peuvent donc se substituer aux atomes de cuivre sur des sites proches de celui des atomes d'aluminium (couleur marron). Cette constatation confirmée par les analyses chimiques ponctuelles des précipités et de la matrice, nous permet de conclure que le nickel dans le système Cu-Al-Ni se disperse équitablement ou presque, dans les différentes phases d'équilibre issues du traitement de vieillissement.

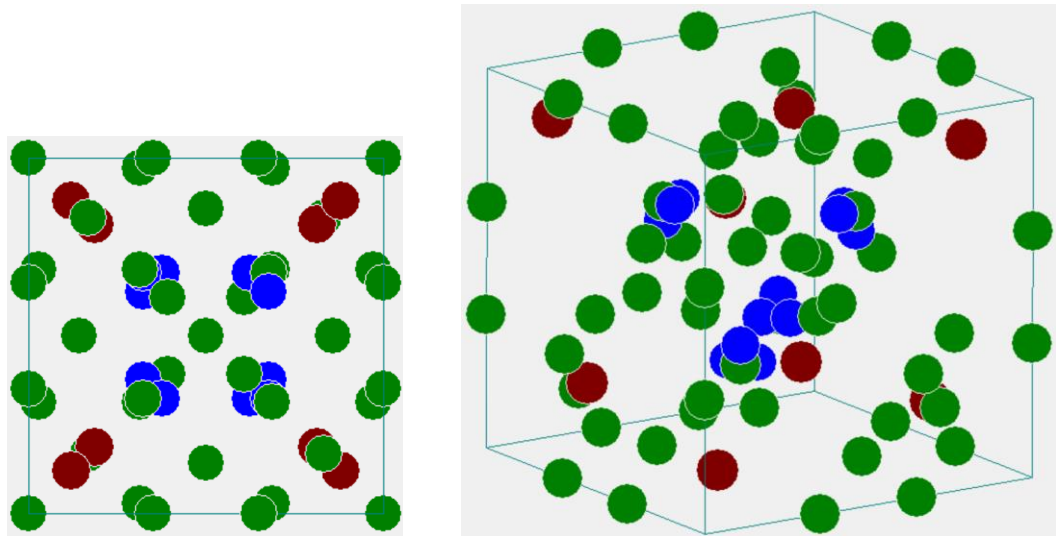


Figure 57: Maille élémentaire de la phase  $\gamma_2$ .



## IV.6. Conclusion partielle

Les différentes investigations entreprises, soit par métallographie optique, soit par microscopie électronique en transmission, nous ont permis de caractériser et identifier, les microstructures issues du vieillissement à 250°C. Les conclusions de ces investigations peuvent se résumer, comme suit :

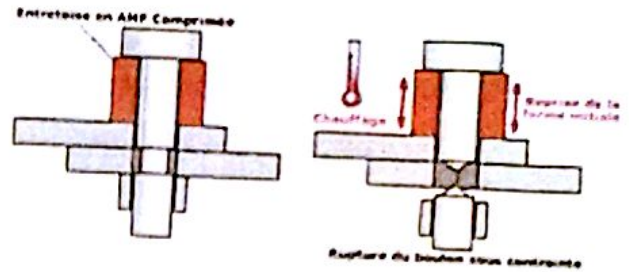
- Grâce à la technique de « polissage - attaque » appliquée plusieurs fois, sur l'échantillon, il a été possible de révéler, les anciens joints de grains de la phase mère (phase  $\beta_1$ ). Cette technique, nous permet d'estimer la taille moyenne des grains de la phase mère, bien qu'elle ne soit plus présente, car la trempe conduit à la formation de la martensite, et la disparition totale de la phase mère. Nous constatons également, que certains grains ayant un joint convexe sont en voie de disparition, tandis que d'autres sont en expansion.



- Après 25 Heures de maintien à 250°C, la martensite envahit l'ensemble de la matrice ; ce qui prouve que le grain bêta même vieilli, se transforme entièrement en martensite.
- L'observation en microscopie électronique permet une meilleure résolution de la microstructure, et met en évidence un champ de contraintes autour des précipités, sous l'action des forces de pression, provenant de l'interaction avec des plaquettes de martensite avoisinantes. Ces champs de contrainte sont la conséquence directe de l'interaction entre les plaquettes de martensite en croissance (croissance durant le refroidissement depuis la température de maintien). Le résultat de « l'action et de la réaction » sur la microstructure, se traduit par :
  1. La réorientation des plaquettes de martensite en formant des variantes privilégiées et orientées dans le sens de l'atténuation des contraintes.
  2. La formation de micro clivages.
  3. La perte progressive de la thermoélasticité de la transformation.
- Les analyses chimiques par EDX montrent, que la concentration en aluminium est élevée dans le précipité, comparée à la matrice. De même, nous constatons, une nette différence dans la concentration des atomes de cuivre, qui est relativement plus basse dans le précipité.
- Dans le cas présent du système ternaire Cu-Al-Ni, la composition chimique du précipité est bien proche de celle de la phase  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ .
- Nous constatons aussi, que le précipité renferme une quantité appréciable d'atomes de nickel. En supposant que  $x$  est le nombre d'atomes de nickel dissout, la composition chimique du précipité, peut s'écrire sous la forme  $\text{Cu}_{9-x}\text{Ni}_x\text{Al}_4$ .
- L'indexation des taches de diffraction montre que les nœuds du type  $3h\ 3k\ 0$  sont très intenses comparées, au reste du spectre.
- La caractérisation des images de diffraction sous différentes orientations, montre que le précipité est cubique, dont le paramètre cristallin  $a = 8.7\ \text{\AA}$ .

Cette structure est identifiée, comme étant la phase intermétallique  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  (phase  $\gamma_2$ ).

- Le groupe spatial qui correspond à une configuration atomique de la maille cristalline du précipité, et, qui conduit à une intensité maximale des nœuds réciproques du type  $3h\ 3k\ 0$  est  $P\bar{4}3m$ .



**CONCLUSION  
GÉNÉRALE**

# *Conclusion générale*

---

Dans nos travaux de caractérisation de l'alliage AMF à base de Cu-Al-Ni soumis à un traitement de vieillissement de longue durée à la température de 250°C, nous avons relevé les différents comportements de la martensite thermoélastique, mais aussi la mise en évidence du précipité responsable de la perte de mémoire, dans ces alliages. Les différents résultats peuvent, se résumer comme suit :

Dans la partie caractérisation thermodynamique et cinétique, nous avons montré que la composition chimique de l'alliage est sensiblement eutectoïde car exempte de la phase NiAl. Par ailleurs, la métallographie et la diffraction des RX, révèlent l'existence de deux phases d'équilibre  $\alpha$  et  $\gamma_2$ . La structure de ce mélange sous forme de lamelles alternées, rappelle celle de la perlite des aciers.

A l'état trempé, les alliages AMF à base de Cu-Al-Ni peuvent avoir différentes structures de martensite ( $\beta'$ ,  $\beta'_1$ ,  $\gamma'_1$ ), selon la teneur en aluminium, principalement. Dans notre cas, la diffraction des RX révèle une structure, essentiellement martensitique du type  $\beta'_1$ , mais quelques pics peuvent être attribués à la structure  $\beta'$ .

L'étude de la cinétique de la transformation thermoélastique montre que le modèle thermodynamique appliqué aux courbes de transformation obtenues, à l'aide de l'appareil de DSC concorde bien avec l'ensemble de la transformation, excepté le début pour la transformation au refroidissement et la fin pour celle du chauffage.

Ce modèle reste valable lorsque la vitesse de traitement est augmentée et même lorsque la température maximale, atteint 450°C. Par ailleurs, nous découvrons que la constante de proportionnalité  $\kappa_M$  ou  $\kappa_B$  sont dans un rapport  $\frac{1}{2}$  et restent sensiblement constantes lorsque, on modifie la vitesse de traitement et la température maximale.

Dans le cas de notre alliage, la valeur  $\kappa$ , aussi bien, pour le refroidissement que pour le chauffage, peut être évaluée à partir de la vitesse de traitement. Il suffit de mesurer, la

durée correspondant à 95% de la transformation ( $t_{95\%}$ ), pour déterminer la constante  $\kappa$  par la relation :  $\sqrt{\kappa} = 3t_{95\%}^{-1}$ .

La caractérisation microstructurale par métallographie classique et électronique a révélé, différents aspects microscopiques, aux différentes échelles, que nous présentons comme suit :

Grâce à la technique de « polissage - attaque » appliquée plusieurs fois sur l'échantillon, il a été possible de révéler, les anciens joints de grains de la phase mère (phase  $\beta_1$ ). Cette technique, nous permet d'estimer, la taille moyenne des grains de la phase mère, bien qu'elle ne soit plus présente, car la trempe conduit à la formation, de la martensite et la disparition totale de la phase mère. Nous remarquons également, que le traitement d'homogénéisation à haute température entraîne, un réarrangement des joints de grains vers une structure plus stable. En effet, nous constatons, que certains grains ayant un joint convexe sont en voie de disparition, tandis que d'autres sont en expansion.

Il semble bien que, la martensite envahisse, l'ensemble de la matrice et que le grain bêta même vieilli, se transforme entièrement, en martensite. Cette constatation, complique l'interprétation des micrographies optiques car, en se basant sur des travaux antérieurs, le phénomène de précipitation a bien été mis en évidence, soit par la mesure des points de transformation, par la méthode de DSC, soit par mesure de la microdureté [BOU98].

À une échelle plus fine, grâce à la microscopie électronique en transmission, nous avons pu constater, un champ de contraintes qui prouve que, les précipités formés, durant le traitement sont soumis, à des forces de pression provenant, de l'interaction avec des plaquettes de martensite avoisinantes. Ces champs de contraintes sont la conséquence directe, de l'interaction entre les plaquettes de martensite en croissance (croissance durant le refroidissement depuis la température de maintien).

L'analyse ponctuelle par EDX en microscopie électronique montre que la concentration en aluminium est élevée dans le précipité, comparée à la matrice. De même, nous constatons, une nette différence de la concentration des atomes de cuivre, qui est relativement plus basse, dans le précipité. Nous pouvons donc conclure que, la phase  $\alpha_2$  serait le résultat de l'expulsion progressive des atomes d'aluminium à travers, le réseau de la phase mère. Par

contre, la composition chimique du précipité est bien proche de celle de la phase intermétallique  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ .

Nous constatons aussi, que le précipité renferme une quantité appréciable d'atomes de nickel, de sorte que, si, nous supposons que,  $x$  est le nombre d'atomes de nickel dissout, la composition chimique du précipité, peut s'écrire sous la forme  $\text{Cu}_{9-x}\text{Ni}_x\text{Al}_4$ .

L'étude radiocristallographique au MET, nous a permis d'identifier le précipité cristallographiquement. En effet, l'analyse des images de diffraction, selon différentes orientations montre que, le réseau est cubique de paramètre cristallin  $a = 8.7 \text{ \AA}$ . L'indexation des taches de diffraction montre que, les nœuds du type  $3h \ 3k \ 0$  sont très intenses, comparés, aux taches avoisinantes. Cette structure est identifiée, comme étant la phase intermétallique  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  (phase  $\gamma_2$ ). Le groupe spatial qui correspond à une configuration atomique de la maille cristalline du précipité, et, qui conduit à une intensité maximale des nœuds réciproques du type  $3h \ 3k \ 0, 3h \ 0 \ 3l, 0 \ 3k \ 3l$  est  $P\bar{4}3m$ .

En perspective, il est recommandé de poursuivre ces travaux, pour évaluer la cinétique isotherme de décomposition de la phase mère, aux différentes températures (250, 350, 400 et 450°C). Il est également important, de compléter l'étude thermodynamique et cinétique de la transformation thermoélastique, par microcalorimétrie différentielle, en explorant davantage de vitesses de traitement. Les relations d'orientation entre les plaquettes de martensite et le précipité nécessitent, davantage d'investigations, car nous avons remarqué qu'il y a une certaine continuité dans les orientations des deux phases.

# BIBLIOGRAPHIE

# Références bibliographiques

---

- [AHL 86] M. Ahlers, Progress in Materials Science 30, 135-186, 1986
- [AHL02] AHLERS.M, Philosophical Magazine A 82(6), 1093-1114, 2002.
- [ALE38] W.O. Alexander. Part II. Journal Institute of Metals, Vol. 63, (1938), pp.163-188.
- [AND92] R. Anderson, J. Benedict , Materials Research society, vol. 254,p. 141 à 148, ed. Anderson, Tracy, Bravman, 1992
- [ARN78] L. Arnsberg, S. Westman: Acta Cryst. A34, (1978), pp.399-404.
- [BEN07] G. Benalia-Baguenane, M. Bouabdallah, J.C. Gachon : 33<sup>èmes</sup> journées d'études des équilibres entre Phases JEEP XXXIII, ( 2007), France.
- [BEN08] G. Benalia-Baguenane, M. Bouabdallah, J.C. Gachon: 4<sup>th</sup> International Conference on Advances in Mechanical Engineering and Mechanics (ICAMEM2008),( 2008) , Tunisia.
- [BEN11] G. Benalia-Baguenane, M. Bouabdallah, K. Benalia: 2<sup>ème</sup> conférence Internationale sur les Matériaux et les Structures en Composites CIMSC'11, (2011), Algérie.
- [BEN12] G. Benalia-Baguenane, M. Bouabdallah: Journées d'études Sur les Matériaux et Procédés JMP2012, (2012), Algérie
- [BHA96] K. Bhattacharya, R.V. Kohn, Acta Materialia 44 (2), 529-542, 1996.
- [BOU04] M. Bouabdallah, H. Cheniti, N. Achour, G. Cizeron, Journal de Physique IV, 122, (2004), pp. 97-101
- [BOU07] M. Bouabdallah, G .Baguenane-Benalia, S.M. Chentouf, H. Cheniti. The Arab Congress on Materials Science (ACMS),( 2007), Tunisia.
- [BOU10] M. Bouabdallah, H. Cheniti, G. Benalia-Baguenane, S.M Chentouf, The Fifth International Conference on Advances in Mechanical Engineering and Mechanics, ICAMEM2010, (2010), Tunisia.
- [BOU97] M. Bouabdallah, G. Cizeron, Ann. Chim . Sci. Mat., 22, (1997), pp.177-182.
- [BOU98] M. Bouabdallah, Thèse de Doctorat, Contribution à l'étude des alliages à mémoire de forme à base Cu-Al-Ni. Ecole Nationale Polytechnique, 1998.
- [BOU-BEN13] M. Bouabdallah, G. Baguenane-Benalia, A. Saadi, H. Cheniti, J. C. Gachon, E. Patoor, J Therm Anal. Calorim. (2013) 112 (1), pp.279-283.
- [BRE82] P. Brezina., Int. Met. Rev., (1982), vol.27,pp.77,120.
- [BRI04] L.C. Brinson, I. Schmidt, R. Lammering , Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol. 52 (2004) pp.1549-1571.
- [CHA07] K. Chastaing, Thèse de doctorat *Etude d'alliages à mémoire de forme base Ru pour applications hautes températures*, soutenue en 2007, à l'université Pierre et Marie Curie, Paris 6, France.
- [CHR82] J.W. Christian, Metallurgical Transactions, Vol.13 (1982), pp 509-538.
- [COH79] Cohan M. Olson G.B., Clapp P.C., proceedings of the international conference on martensitic transformation, U.S.A.1979.
- [DAP14] N.P. Daphalapurkar, J.W. Wilkerson, T.W. Wright, K.T. Ramesh, Acta. Materialia, Vol.68, (2014), pp.82-92
- [DVO83] M.A Dvorack, N. Kuwano, S. Polat, H. Chen, and C.M. Wayman: Scripta Met.,(1983),p1333.
- [FUN87] H. Funakubo, Shape Memory Alloys, Gordon and Bleach, New York, 1987, pp.270



- [GHO11] M. Mohan Ghosh, S. Ghosh, and S. Kumar Pabi, Nano fluid Nano science and Nanotechnology Letters Vol. 3, 1–4, 2011
- [GUE79] G. Guenin, Thèse: Sci. Inst. Nat. Sc. Appl., Lyon, (1979) ,155p.
- [GUE86] G. Guenin: alliages à mémoire de forme, Techniques de l'Ingénieur, dossier M530, 1986.
- [HAN08] C.J. Hang, C.Q. Wang, M. Mayer, Y.H. Tian, Y. Zhou, H.H. Wang, Microelectronics Reliability 48 (2008) 416–424.
- [HIR11] K. Hiruyuki, S. Karzuaki, Journal of Materials Science Letters,(2011).
- [IBA06] A.Ibarra, J. San Jan, E.H. Bocanegra, D.Caillard, M.L. Nó, Materials Science and Engineering A
- [JOG85] J. Singh, H. Chen, C.M. Wayman, Metal. Trans. A, (1986), Vol.17.A, pp.66—72.
- [KAU56] L. Kaufman, M. Cohen. Trans. Aime, (1956), pp.1393-1401.
- [KEN82] N.F. Kennon, D.P.Dunne, and L.Middleton: Metall. Trans. A, (1982), Vol.3, p 551.
- [KIM14] H. G. Kim, S. M. Kim, J. Y. Lee, M. R. Choi, S. H. Choe, K. H. Kim, J. S. Ryu, S. Kim, S. Z. Han, W. Y. Kim, S. H. Lim, Acta Materialia, Volume 64, February 2014, Pages 356–366.
- [KIM90] J.W.D. Kim, W. Roh, E. S. Lee, Y. G. Kim, Metall. Trans. A, 21A (1990) p.741
- [LAP14] G. Laplanche, J. Pftzing- Micklich, G. Egger, Acta Materialia vol.68,( 2014), pp.19-31
- [LOP86] C. Lopez Del Castello, Heraz, Journal of Materials Science 21 (1986), pp. 4043-4047.
- [LOV90] F.C. Lovey, A. Amengual, V. Torra, M. Ahlers, Philosophical magazine A, Vol. 61 (1990) pp. 159-165.
- [LOV92] F.C. Lovey, M. Sade, V. Torra, A. Amengual,, Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, Monterey (1992), pp. 365- 370.
- [MAU78] F. Maurice, L. Meny, R. Texier, Microanalyse, microscopie électronique à balayage, les éditions de Physique, 1978.
- [MUK88] K. Mukunthan, L.C.Browen, Metal. Trans. 19A (1988), p. 2921.
- [NEV12] Ş.Nevin Balo, S.Neslihan, Thermochemica Acta 536,(2012),1-5.
- [ORT89] J. Ortin , A. Planes, Acta Metallurgica, (1989), Vol.37, 1433.
- [OTS04] K. Re, Scr. Mater (2004), 50, pp.207-2012.
- [OTS98] Otsuka K., Wayman C. M., Shape memory materials, Cambridge university press (1998), pp. 21–25].
- [PAT94] E. Patoor, M. Berveiller, Technologie de pointe, Paris, Hermès, (1990), 64p.
- [PEL04] V.Pelosin, A. Rivière, Materials Science and Engineering A, 370,(2004),477-480.
- [PER03] J.I. Pérez- Landazabal, V. Recarte, M.L. No, J. San Juan, Intermetallics 11 (2003) 927–930.
- [REI98] L.Reimer, Scanning electron microscopy, physics of image formation and microanalysis, 2ème edition, Springer ser. Opt. Sci, Vol. 45, springer, berlin,Heidelberg,1998.
- [SAB76] T. Saburi, S. Nennon, M. Inuishi, Scripta Metallurgica, Vol. 10 (1976) pp. 875-877.
- [SUG82] K. Sugimoto, et al., Journal of Physics IV, (1982), pp.761-766.
- [SUN90] Y.S. Sun, G.W. Lorimer, N. Ridley, Metal. Trans. A, (1990), Vol.21A, pp.575-588.
- [THA10] Thaddeus B. Massalski, Materials Transactions, Vol. 51, No. 4 (2010) pp. 583 to 596
- [TON74] H. C. Tong and C. M. Wayman, Acta Metall., 22 (1974) 887.
- [VAS90] A.Y. Vasilenko, V.A. Salnikov, A.T. Kosilov, Phys. Metals, (1982), Vol.4, T.4, pp.694-701.
- [WAY99] Wayman (C.M)., Otsuka (K).Shape memory materials, Cambridge University Press, new ed. 7 Oct 1999, ISBN-10: 0521663849, ISBN-13: 9780521663847.
- [WIE05] K. Wiczorek-Ciurowa, K. Gamratand Z. Saw\_owicz, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 80 (2005) 619–623.
- [WIL97] A.J.Wilkinson, H. P.B. Hirsch, Electron Diffraction Based Techniques in Scanning Electron Microscopy of Bulk Materials, Micron 28(4),279-3308,1997.
- [XU03] Xu H., Ma Y., Jiang C. Appl Phys Lett, (2003) ; 82 :3206.

- [XU11] H. Xu, C. Liu, V.V. Silbers chmidt, S.S. Pramana, T.J. White, Z. Chen, V.L. Acoff, Acta Materialia 59 (2011) 5661–5673.
- [XU95] Y.B. Xu, R.J. Wang, Z.G. Wang, Materials Letters, Vol.24 (1995) pp.355-358.
- [Y0N86] S. Yon. Han, G. Kim. Young, Journal of Materials Sciences 21,(1986), pp.2711-2715.
- [YE90] J.YE. M. Tokonami, K. Otsuka, Metal. Trans. A, (1990), Vol.21A,pp.2669-2678.
- [ZÁR09] N. Zárubová, J. Gemperlová, A. Gemperle, Z. Dlábaček, ESOMAT2009, Prague (2009). 438-440,(2006),787-790.