



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE
ET POPULAIRE**

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DÉPARTEMENT DE MÉTALLURGIE

THÈSE DE DOCTORAT

Présenté par :

HICHAM CHENITI

Thème :

**Étude du vieillissement d'un
Alliage à Mémoire de Forme type
Cu-Al-Ni**

Soutenue publiquement le jeudi 11/03/2010 à 09 H à la bibliothèque de l'ENP devant le jury

Mr Essaid Salhi	Président	Professeur (ENP)
Mr Mabrouk Bouabdallah	Directeur de thèse	Professeur (ENP)
Mr Fateh Hellal	Examineur	Professeur (ENP)
Mr Zakaria Boumerzoug	Examineur	Professeur (U.Biskra)
Mr Djamel Bradai	Examineur	Professeur (USTHB)
Mr Kamel Necib	Examineur	MC (EMP)

10, Avenue Hassan Badi El-Harrach, Alger

«E.N.P 2009-2010»

ملخص :

يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير الإزمان الحراري على سبيكة ذات ذاكرة الأشكال و ذلك بتشخيص الخصائص الحرارية و البنى المجهرية سبيكة ذات ذاكرة الأشكال صنف Cu-Al-Ni. انطلاقا من بنية سقاية (حالة مرتنسييتية) ناتجة عن تبريد سريع من حالة β_1 من $850\text{ }^\circ\text{C}$ إلى حرارة $20\text{ }^\circ\text{C}$. قمنا بمعالجات الإزمان الحراري بطريقتين: إزمان بتسخين مستمر و إزمان على درجة حرارة ثابتة. في سبيل تشخيص البنى المجهرية المزمنة لجأنا إلى الوسائل التالية: المعالج الحراري التفاضلي (DSC), انحياز الأشعة السينية (DRX), المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) و النافذ (MET). انطلاقا من النتائج يمكننا أن نستنتج أن طبيعة الإزمان الحراري على هذه السبيكة تنقسم إلى نموذجي ترسبات: الأول: $\beta_1 \rightarrow \alpha_s$ هي محلول صلب مشبع بالألمنيوم و γ_2 هو مركب بين معدنين, الثاني: $\alpha_s \rightarrow \gamma_2 + \alpha$. يمثل تحلل محلول صلب مشبع بالألمنيوم.

كلمات مفاتيح : سبيكة ذات ذاكرة الأشكال، التحول المرتنسييتي، ترسبات نانومترية، إزمان

Résumé:

Notre étude est consacrée à la caractérisation thermodynamique et microstructurale du vieillissement thermique d'un alliage à mémoire de forme du type Cu-Al-Ni. L'état de départ est une structure hors équilibre (martensitique) obtenue suite à un traitement de bétatisation à $850\text{ }^\circ\text{C}$ suivi d'une trempe à l'eau. Les traitements de vieillissement ont été appliqués soit par un chauffage continu, soit par un traitement isotherme. Dans le but de caractériser les microstructures obtenues et d'évaluer l'état de vieillissement, plusieurs moyens ont été utilisés : la microcalorimétrie différentielle (DSC), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET). A l'issue de cette étude, la cinétique globale de vieillissement a été évaluée. De même, deux modes de précipitation des phases d'équilibre ont été mis en valeur et se déroulent comme suit : le premier est un mode cellulaire discontinu ;

$\beta_1 \rightarrow \alpha_s + \gamma_2$, où α_s est une solution sursaturée d'aluminium dans le cuivre et γ_2 est un composé intermétallique, le second est un mode continu aboutissant à des précipités nanométriques selon le mécanisme; $\alpha_s \rightarrow \gamma_2 + \alpha$.

Mots clés : alliage à mémoire de forme, transformation martensitique, nanoprecipités, vieillissement

Abstract:

Our survey carried on studies the microstructures and thermodynamic of aged shape memory alloys.

First, Cu-Al Ni eutectoidal shape memory alloys have been studied. Polycrystalline specimens have been quenched (into water at room temperature) after annealing at $850\text{ }^\circ\text{C}$. The microstructures and thermodynamic studies presented in this work have been performed using DSC (Differential Scanning Calorimetry), X-ray diffraction analysis at variable temperatures and TEM (Transmission Electron Microscopy) analysis. The experiments show that a succession of two precipitation processes appears in isothermal aging at $400\text{ }^\circ\text{C}$. The first process to appear is a cellular process composed of a supersaturated Al solid solution α_s and an intermetallic compound γ_2 , i.e.,

$\beta_1 \rightarrow \alpha_s + \gamma_2$. The second process results from α_s evolving into a nanometric globular precipitates of γ_2 and an unsaturated α , i.e, $\alpha_s \rightarrow \gamma_2 + \alpha$.

Keywords: Shape memory alloys, Martensitic transformation, Aging, Nano precipitates.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer mes remerciements au Professeur. Mabrouk Bouabdallah pour m'avoir dirigé toutes ces années, tant du coté expérimental que théorique, sans oublié ces conseils judicieux qui au bout du compte m'on permit d'aboutir dans cette recherche doctorale.

Merci beaucoup.

Mes remerciements vont aussi à l'ensemble du personnel (enseignant et travailleur) du département de Métallurgie de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

Je tiens également à remercier vivement le président de jury le professeur Essaid Salhi ainsi que l'ensemble des membres du jury les professeurs et maitre de conférece Fateh Hellal, Djamel Bradai, Zakaria Boumerzoug et Kamel Necib pour avoir acceptés à examiner cette thèse.

Je ne saurais oublier de remercier les professeurs Etienne. Patoor et André. Eberhardt du laboratoire de physique et mécanique des matériaux(LPMM) de l'école nationale supérieure des arts et métiers ENSAM et de l'école nationale des ingénieurs de Metz(ENIM) respectivement, qui m'on accueilli et avec qui nous avons collaboré pour contribuer à l'aboutissement de cette thèse.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES	1
LISTE DES TABLEAUX.....	4
INTRODUCTION.....	5
CHAPITRE I LES FAMILLES D'ALLIAGES À MÉMOIRE DE FORME	8
I.1 INTRODUCTION SUR LES FAMILLES D'ALLIAGES À MÉMOIRE DE FORME.....	8
I.2 LES ALLIAGES À BASE CUIVREUSE	9
I.2.1 Le binaire CuAl	10
I.2.2 Les phases hors équilibre du binaire CuAl	13
I.2.3 Effet de l'addition d'un troisième élément	16
I.2.4 Le système CuAlNi	17
CHAPITRE II LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE	19
II-1 GÉNÉRALITÉS SUR LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE.....	19
II.1.1 Définition	19
II.1.2 Classification de la martensite thermoélastique	21
II.1.3 Thermodynamique de la transformation martensitique	23
II.2 PROPRIÉTÉS THERMOMÉCANIQUES DES ALLIAGES À MÉMOIRE DE FORME.....	27
II.2.1 Effet mémoire simple	27
II.2.2 Effet mémoire double sens	28
II.2.3 Effet caoutchoutique	30
II.2.4 Superélasticité	31
II.3 COMPORTEMENT DE STABILISATION DE LA MARTENSITE	33
II.4 COMPORTEMENT AU VIEILLISSEMENT DES AMF.....	35
II.4.1 Vieillissement en phase martensitique	35
II.4.2 Vieillissement en phase mère	37
CHAPITRE III THÉORIE DE LA CINÉTIQUE DE PRÉCIPITATION EN CONDITIONS ISOTHERMES.....	40
III.1 THÉORIE CLASSIQUE DE LA GERMINATION	40
III.2 CROISSANCE DES PRÉCIPITÉS	42
III.2.1 Cinétique contrôlée par diffusion	42
III.2.2 Cas de la cinétique contrôlée par la réaction à l'interface ...	47

III.2.3 Phénomène d'empiètement et modification des équations de JMA	49
III.2.4 Détermination des paramètres de la transformation	50
III.2.5 Détermination de l'énergie d'activation	51
CHAPITRE IV MATÉRIAU ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	53
IV.1 ALLIAGE ÉTUDIÉ.....	53
IV.1.1 état de livraison	53
IV.1.2 Traitements thermiques appliqués	54
IV.2 MÉTHODES DE CARACTÉRISATION	55
IV.2.1 Méthode directe	55
IV.2.2 Méthode indirectes	57
IV.2.2.1 Métallographie optique	57
IV.2.2.2 Microscope électronique à balayage	58
IV.2.2.3 Microscope électronique à transmission	58
IV.2.2.4 Diffraction des RX	60
CHAPITRE V ETAT STRUCTURAL DU MATÉRIAU	62
V.1. INTRODUCTION.....	62
V.2 STRUCTURE DE L'ÉQUILIBRE.....	63
V.3. STRUCTURE DE TREMPE	66
V.3.1 Etat structural	66
V.3.2 Propriétés thermoélastiques	69
V.4 CONCLUSION PARTIELLE.....	71
CHAPITRE VI COMPORTEMENT AU VIEILLISSEMENT	72
VI.1 INTRODUCTION	72
VI.2 EFFET D'UN CYCLE À DEUX PENTES DE CHAUFFAGE	74
VI.3 EFFET DE CYCLES À PENTE UNIQUE	76
VI.4. EFFET DU VIEILLISSEMENT ISOTHERME	79
VI.4.1 Vieillissement à 350°C	79
VI.4.2 Vieillissement à 380°C	82
VI.5 ETUDE DES MÉCANISMES DU VIEILLISSEMENT	85
VI.5.1 Caractérisation par DSC	86
VI.5.2 Etude par DRX de l'évolution structurale durant le vieillissement à 400°C	87

VI.5.3 Evolution microstructurale durant le vieillissement à 400°C	90
VI.6 CONCLUSION PARTIELLE	96
VII CINÉTIQUE DU VIEILLISSEMENT ISOTHERME	98
VII.1 CINÉTIQUE DU VIEILLISSEMENT ISOTHERME À 380°C.....	98
VII.2 CINÉTIQUE DU VIEILLISSEMENT ISOTHERME À 400°C.....	102
VII.3 CINÉTIQUE DU VIEILLISSEMENT ISOTHERME À 425°C.....	105
VII.4PARAMÈTRES DE CINÉTIQUE DE VIEILLISSEMENT À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES	108
CONCLUSION GÉNÉRALE	111
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	113

Liste des figures

Figure I-1 : Classification de la famille des alliages à base cuivreuse.....	10
Figure I-2 : Diagramme binaire CuAl.....	11
Figure I.3 : Evolution de la structure de la martensite en fonction de la teneur en aluminium.....	15
Figure I.4 : Représentation cristalline des transitions de structures ordonnées A2→ B2→ DO3→ L21.....	17
Figure I.5 : Diagramme de phase Cu-Al, avec addition de 4% en poids de Ni, (..... ligne de la température MS).....	18
Figure II.1 : Courbe de l'évolution de la transformation martensitique thermoélastique avec hystérésis et étalement.....	20
Figure II.2 : évolution du taux (G) de transformation austénite ↔ martensite au cours d'un cycle de chauffage – refroidissement pour différents types de transformations : (a) transformation par saccades (Burst), (b) thermoélastique type I, (c) thermoélastique type II.....	22
Figure II.3 Enthalpie libre des phases martensitique et austénitique en fonction de la température.....	24
Figure II.4 Effet mémoire de forme simple sens. Schéma de la température et de la contrainte en fonction de la déformation de l'échantillon.....	28
Figure II.5 Education en cyclage thermique sous contrainte.....	30
Figure II.6 Schéma de l'effet caoutchoutique.....	31
Figure II.7 Comportement superélastique des éprouvettes mono (...) et polycristallines.....	32
Figure II.8 Organigramme des traitements thermiques et de leurs influences sur les structures des alliages à base cuivre [GON02].....	34
Figure II-9 : évolution des points de transformation martensitique en fonction de la durée de vieillissement à 125°C [BOU98].....	36
Figure II.10 : évolution des points Ms et Af et l'hystérésis selon les températures limites de traitement [REC04].....	38
Figure II.11 : évolution des points de transformation martensitique en fonction de la durée de vieillissement à 225°C [BOU98].....	39
Figure III.1 représentation schématique de la croissance d'un précipité β sous contrôle de diffusion.....	43
Figure III.2 représentation schématique de la croissance d'un précipité β sous contrôle de réaction à l'interface [CHR75].....	47
Figure III.3 effet de l'exposant n sur l'évolution de la fraction transformée.....	48
Figure III.4 effet du coefficient K l'évolution de la fraction transformée.....	49
Figure III.5 détermination graphique de Q pour des conditions isothermes.....	52
Figure IV.1 schéma de principe de la cellule de mesure de la DSC.....	56
Figure IV.3 : principe de la formation de l'image de diffraction électronique.....	60
Figure IV.4 : Schéma de principe de la cellule du dispositif de DRX.....	61

Figure V.1: Structure d'équilibre de l'alliage obtenue après homogénéisation pendant 30 min à 850 °C suivie d'un refroidissement dans le four coupé.....	64
Figure V.2 : Diagramme de diffraction des RX de la structure d'équilibre.....	66
Figure V.6 : Diagramme DSC obtenu lors d'un cycle thermique de chauffage refroidissement à la vitesse de 5°C/min. la température maximale atteinte est 220 °C.....	67
Figure V.3 Micrographies optiques de la structure hors équilibre (de trempe) de l'alliage.....	68
Figure V.4 : Vue schématique de la croissance de deux variantes (1) et (2) de martensite au sein de la phase mère austénitique. La flèche indique le sens de la croissance de la martensite.....	68
Figure V.5 Diffractogramme des RX de la structure obtenue par trempe à l'eau depuis la température de 850°C.....	69
Figure V.6 : Diagramme DSC obtenu lors d'un cycle thermique de chauffage refroidissement à la vitesse de 5°C/min. la température maximale atteinte est 220 °C.....	70
Figure VI.1 Diagramme DSC au chauffage lent de la structure préalablement trempée montrant les différentes évolutions qui se produisent au sein du matériau [BOU98].....	73
Figure VI.2 : Diagramme DSC de chauffage à deux vitesses (5°C/min jusqu'à 450 et 0,5°C/min de 450 à 550°C) suivit d'un refroidissement à 5°C/min.	75
Figure VI.3 : Zoom du chauffage lent à 0,5°C/min entre 450 et 485°C.	76
Figure VI.4 : Diagrammes DSC de chauffage/refroidissement à 5°C/min pour: (a) $T_{max} = 220$ °C, (b) $T_{max} = 350$ °C et (c) $T_{max} = 450$ °C.	77
Figure VI.5 Cycles chauffage/maintien à 350°C/refroidissement en DSC à 5°C/min. Les durées de maintien sont : (a) 15 min ; (b) 20 min et (c) 120 min.	80
Figure VI.6 Evolution des températures des pics T_M de la transformation martensitique en fonction des durées de maintien isothermes en DSC à 350°C.	82
Figure VI.7 : Structure métallographique des précipités ($\alpha + \gamma_2$) après vieillissement à 380°C : (a) $t_v = 80$ min ; (b) $t_v = 230$ min.....	83
Figure VI.8 : microstructure obtenue après 540 min de maintien à 380°C. Des vestiges de martensite sont visibles sur la portion agrandie.....	84
Figure VI.9 : structure de l'échantillon vieilli 800 min à 380°C. Les flèches indiquent le front de la croissance.....	85
Figure VI.10: Cycles chauffage/refroidissement en DSC à 5°C/min pour les échantillons vieillis à 400°C pendant des durées croissantes : (a) :2 min ; (b) :5 min ; (c) : 7 min et (d) :10 min.....	86
Figure VI.11 : Evolution des caractéristiques thermoélastiques après les traitements de vieillissement à 400° C.....	87
Figure VI.12 : Diffractogrammes à après différentes durées de maintiens à 400°C.....	89
Figure VI.13 : micrographies obtenues à partir de la structure de trempe après vieillissement de : (a) 10 min, (b) 20 min à 400°C. Les flèches indiquent le sens de la croissance.....	91
Figure VI.14 : structure de l'échantillon vieilli 300 min à 400°C.....	92
Figure VI.15: Micrographie au MEB montrant les lamelles alternées de phase α et de phase γ_2 . On voit à l'intérieure de la phase α de fins précipités. (Échantillon vieilli pendant 300 min à 400°C).....	92
Figure VI.16 : micrographie au MET montrant une dispersion de précipités globulaires dans la matrice α	93
Figure VI.17: Vue au MET agrandie montrant l'empilement de plans réticulaires dans un précipité globulaire.....	94
Figure VI.18: diffraction d'électrons d'aire sélectionnée SAED des précipités γ_2	94

Figure VI.19: Evolution du paramètre de maille de α en fonction de la durée du vieillissement à 400 °C.....	96
Figure VI.20: schéma de précipitation cellulaire et globulaire avec un zoom sur la zone α	97
Figure VII.1 Fraction transformée en fonction de la durée de vieillissement à 380°C....	100
Figure VII.2 Fraction transformée pour un modèle de JMA modifié avec un facteur d'empiètement $c = 0,0$ à 380°C.....	101
Figure VII.3 Vitesse de la réaction de précipitation à 380°C.....	101
Figure VII.4 Fraction transformée en fonction de la durée de vieillissement à 400°C....	103
Figure VII.5 Fraction transformée pour un modèle de JMA modifié avec un coefficient d'empiètement $c = 0,33$ à 400°C.....	104
Figure VII.6 : Vitesse de la réaction de précipitation à 400°C.....	104
Figure VII.7 Fraction transformée en fonction de la durée de vieillissement à 425°C....	106
Figure VII.8 Fraction transformée pour un modèle de JMA modifié avec un facteur d'empiètement $c = 0$ à 425°C.....	107
Figure VII.9 Vitesse de la réaction de précipitation à 425°C.....	107
Figure VII.10 cinétiques de vieillissement isotherme aux différentes températures.....	108
Figure VII.11 Energie d'activation de la précipitation isotherme.....	109

Liste des tableaux

Tableau I-1 caractéristiques des phases d'équilibre.....	13
Tableau I.2 caractéristiques des phases hors d'équilibre du système CuAl.....	15
Tableau IV.1 : Composition chimique de l'alliage étudié.....	53
Tableau V.1 : propriétés thermoélastiques de la martensite β'_1 mesurées à partir du diagramme DSC.....	71
Tableau IV-1 : évolution des paramètres de la transformation martensite/austénite selon la température maximale atteinte.....	79
Tableau VII.1 : paramètres de la cinétique de vieillissement.....	109

Introduction

Un alliage à mémoire de forme est un matériau qui possède la faculté de changer de forme selon la température environnante. Cette faculté découle directement des transformations de phases dans l'alliage. Ce phénomène d'effet de mémoire de forme résulte d'une transformation martensitique thermoélastique. Un matériau présentant une telle transformation peut subir une déformation en phase martensitique et retrouver son état initial (non déformé) quand il est porté en phase austénitique intermédiaire (phase mère).

De plus, par un traitement thermomécanique adéquat, ce genre de matériaux, appelés également "matériaux intelligents", est capable de mémoriser deux formes distinctes, l'une dite de haute température et l'autre de basse température. Le passage d'une forme à une autre s'effectue, uniquement, par changement de température sans aucune sollicitation mécanique extérieure.

Les familles d'alliages à mémoire de forme les plus utilisés sont les CuZnAl, CuAlNi et les nitinol TiNi. On recourt des fois au remplacement du nickel dans le système CuAlNi par du Béryllium pour abaisser la température de transformation martensitique au dessous de 0°C et pour améliorer la tenue de l'alliage au vieillissement thermique.

La martensite thermoélastique a été observée dans divers alliages (Ni-Ti, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Be, Au-Cd, Ag-Cd,....etc.).

A ce jour l'intérêt porté aux alliages à mémoire de forme ne cesse de croître. A titre d'exemple, l'idée de réduire le bruit des moteurs d'avion à l'aide de matériaux à mémoire de forme est d'actualité. Le principe est la conception de dentelures en alliage à mémoire de forme qui changent de forme en fonction du gradient de température (élevée au sol et faible en altitude où l'air est plus froid). Le second exemple, concerne l'invention récente d'un alliage à mémoire de forme Ni-Ti-Cu. Cet alliage présente la force d'activation la plus élevée, parmi les alliages à mémoire de forme

connus jusqu'alors. On voit aisément à travers ces deux exemples que l'avenir industriel des alliages à mémoire de forme réserve encore de nombreuses surprises. Il suffira juste à l'homme de continuer à s'intéresser aux développements de ce genre de matériaux en prenant en compte le fait que le choix de l'alliage puisse répondre à certaines exigences, qui dépendent du domaine d'utilisation. Un alliage convenable présente une stabilité des points caractéristiques de la transformation martensite \rightleftharpoons nite, une faible hystérésis et un taux élevé de déformation superélastique. D'autres caractéristiques sont parfois recherchées telles que la résistance mécanique, la résistance à la corrosion et la biocompatibilité.

Les alliages à mémoire de forme peuvent travailler dans différents domaines de température. Ainsi, dans la famille des alliages cuivreux, le système Cu-Al-Ni offrira la possibilité de travailler à des températures excédant les 200°C alors que le système Cu-Al-Be permettra de travailler dans des domaines de basses températures. Néanmoins, les alliages à mémoire de forme sont susceptibles de perdre leur caractère mémoire de forme lorsqu'ils sont exposés à une surchauffe accidentelle où lors d'un revenu à une température du domaine de la phase mère (austénite).

Le présent travail a pour but d'étudier le comportement thermodynamique et microstructurale des états trempés et vieillis d'un alliage à mémoire de forme type Cu-Al-Ni. Les traitements appliqués sont de deux types :

- traitement de maintien isotherme à diverses températures
- traitement de chauffage continu.

Les traitements sont appliqués dans le but de comprendre les mécanismes de précipitation origine de la perte de l'effet mémoire.

Le matériau objet de notre étude est un AMF ayant un domaine de transformation relativement élevé .

La première partie de cette étude comporte un rappel bibliographique sur les familles d'alliage à mémoire de forme, axée principalement sur le système CuAl. Elle comporte également une étude sur la nature des phases d'équilibre et hors équilibre, ainsi que le comportement thermique de ce type d'alliage.

Les principales méthodes expérimentales appliquées à la caractérisation thermodynamique et microstructurale telles que la microcalorimétrie différentielle (DSC), la diffraction des rayons X(DRX), la microscopie optique (MO), la microscopie électronique en transmission (TEM) et à balayage (MEB) sont présentées dans la seconde partie de cette étude. Les techniques de préparation des échantillons pour les diverses analyses y sont également présentées.

La troisième partie comporte l'étude la précipitation à travers des traitements de chauffage continu et des vieillissements isothermes effectués dans l'appareil de (DSC) et ceci nous a permis de suivre l'évolution des points de transformation en fonction de la température maximale de vieillissement. Nous nous sommes intéressés aux phénomènes thermodynamiques et microstructuraux engendrés par le vieillissement isotherme. Nous avons étudié la cinétique de vieillissement isotherme à diverses températures.

Quant à la dernière partie, celle-ci comporte une conclusion générale dans laquelle nous présentons les principaux résultats découlant de ce travail.

Chapitre I

Chapitre I Les familles d'alliages à mémoire de forme

1.1 Introduction sur les familles d'alliages à mémoire de forme

Depuis leurs découvertes dans les années 1940, l'étude des alliages à mémoire de forme (AMF) ne cesse de susciter l'intérêt des chercheurs et industriels tant du point de vue des concepts théoriques que de ceux d'élaboration et la mise en œuvre de ces alliages dits « intelligents ». Les travaux de recherches sont, dans leur ensemble, dirigés vers une meilleure compréhension des aspects physico chimiques qui régissent le comportement de ces alliages, en vue des applications de plus en plus diversifiées.

Les AMF se distinguent des autres alliages conventionnels par leur microstructure qui, après trempe, sont susceptibles de présenter une ou plusieurs formes cristallographiques de martensite ayant des propriétés de réversibilité. Cette propriété permettant le passage réversible entre la phase mère et la phase martensite est dite thermoélastique lorsque la transformation

est induite sous l'action d'une variation de température. Elle est dite superélastique lorsqu'elle se produit sous l'effet d'une modification de la contrainte extérieure à une température fixe.

Les familles d'AMF sont classées selon les éléments de base qui les constituent.

Il y a à cet effet les familles d'AMF suivantes : base cuivre, base fer, Ag-Cd, Au-Cd, Ti-Ni ...etc. Les alliages Ti-Ni présentent un grand potentiel d'application en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques, de la bonne stabilité de leurs propriétés de mémoire de forme, mais surtout en raison de leur compatibilité biologique (exploitable dans le cas des pathologies de scoliose par exemple). Cependant ils sont excessivement coûteux.

Les cuivreux et particulièrement le système Cu-Al-Ni, objet de notre étude, possède des propriétés thermoélastiques dites hautes températures comparées aux autres types d'alliages. Ils ont de ce fait, un bon compromis entre coût et propriétés.

1.2 Les alliages à base cuivreuse

Les AMF à base de cuivre présentent en fait deux avantages majeurs : leur facilité d'élaboration donc leur coût économique et l'étendue des points M_s qui dépend directement de la composition. L'élaboration des AMF à base de cuivre est relativement peu coûteuse comparée à celle des nitinol. De même, en variant la composition de l'alliage on peut ajuster le point M_s de la très basse température (-70°C) aux hautes températures (250°C). L'effet est d'autant plus accentué si on ajoute un troisième élément (Ni ou Be). Les AMF à base de cuivre sont pour la plupart des dérivés des systèmes Cu-Zn, Cu-Al et Cu-Sn (figure I-1).

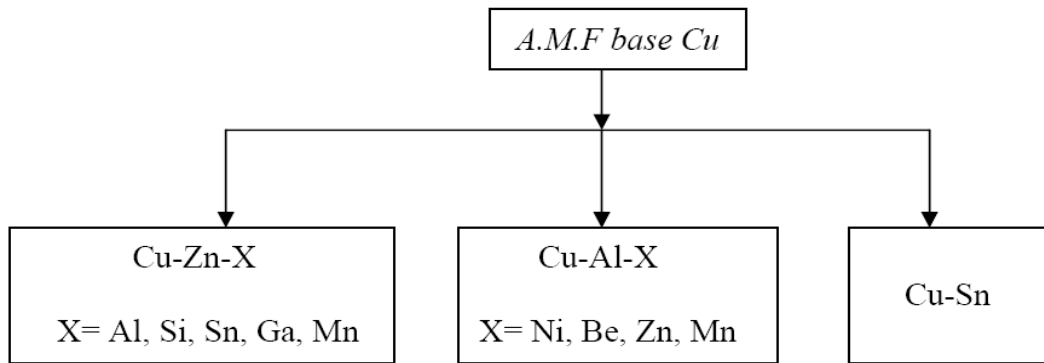


Figure I-1 : Classification de la famille des alliages à base cuivreuse

I.2.1 Le binaire CuAl

Comme tous les AMF, le système Cu-Al possède un domaine monophasé stable aux hautes températures (domaine austénitique) qui, après trempe, donne une martensite thermoélastique. Dans le cas du système Cu-Al, cette phase appelée aussi phase de Hume-Rothery, apparaît pour des concentrations d'électrons par atome de 1,5. Une trempe à partir de cette phase donne lieu à diverses martensites dites thermoélastiques dont le comportement dépend essentiellement de sa microstructure. L'intérêt de ce type d'alliages réside dans le fait qu'il est possible d'ajuster la composition afin d'obtenir la microstructure martensitique ayant les meilleures propriétés thermoélastiques. Sur le diagramme binaire Cu-Al donnée par [MUR86] (figure I.2), le domaine de stabilité à haute température est visible du côté riche en cuivre et se présente sous forme de "V" comportant la phase de *Hume Rothery* β .

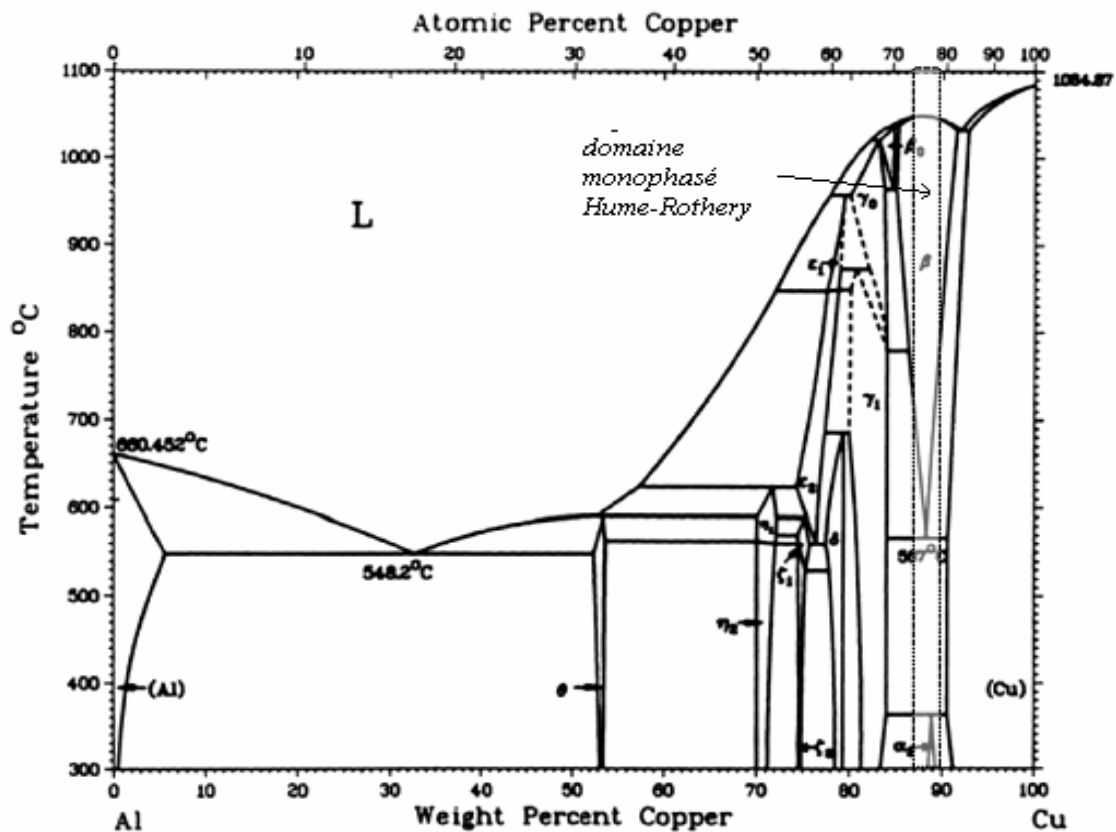


Figure I-2 : Diagramme binaire CuAl.

La forme du diagramme dans sa partie riche en aluminium donne lieu à une restriction des compositions pour lesquelles les alliages ont cette structure monophasée à température élevée. Les différentes phases d'équilibre susceptibles de se former dans un domaine de composition en aluminium inférieure à 15% en poids sont présentées dans le tableau I.1. Leurs propriétés se résument comme suit :

La phase β : considérée comme phase mère car elle dissout tous les éléments d'alliage dans un domaine de composition en forme de V dont la base est située sur la ligne eutectoïde. Sa structure est cubique centrée désordonnée ; les atomes de cuivre et d'aluminium occupent alors aléatoirement les sites du réseau. Elle est beaucoup plus malléable que la martensite qu'elle engendre après trempe, et permet les importantes déformations nécessaires à la mise en forme de l'alliage. A haute température,

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

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

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

La phase α_2 : A la température de 363°C, une transformation péritectoïde a lieu entre les phases α et γ_2 pour former la phase α_2 . Le mécanisme de formation de la phase α_2 est très lent. En effet, la transformation eutectoïde nécessite une vitesse de refroidissement inférieure

à 2°C/min, la transformation péritectoïde (10,8-11,8% en poids d'aluminium) n'est observable qu'après des recuits de plusieurs mois [JEW64]. La structure de la phase α_2 est cubique à face centrée ordonnée avec un paramètre de maille de 3,678 Å.

Tableau I-1 caractéristiques des phases d'équilibre

Phases	structure	a_0 (nm)	b_0 (nm)	c_0 (nm)	Remarques
β	cc désordonnée A2	0,2917	--	--	12,5% wt Al
α	cfc désordonnée	0,361 à 0,366	--	--	0 à 9% wt Al
γ_2	cubique complexe	0,8707	--	--	intermétallique Cu_9Al_4 [GUE86]
α_2	cfc ordonnée	0,3638	--	--	10,8 à 11,8% wt Al

I.2.2 Les phases hors équilibre du binaire CuAl

Après trempe, les transformations prévues par le diagramme d'équilibre sont évitées. La phase mère ordonnée notée β_1 issue de la transition d'ordre $\beta \rightarrow \beta_1$ est dans un état métastable à une température inférieure à la température du palier eutectoïde.

La poursuite du refroidissement rapide de la phase β_1 conduit à différents types de martensite selon la teneur en aluminium (figure I.3). Pour une teneur inférieure à 10% en poids d'aluminium, c'est la martensite de type β' qui apparaît, issue directement de la phase β désordonnée. C'est un empilement de plans de type compact suivant la séquence : ABC BCA CAB ; A, B et C désignant les trois positions possibles des plans compacts ; d'où l'appellation de 9R. Pour des teneurs comprises entre 10 et 11,6% en poids d'aluminium, β' et β_1' coexistent. La martensite β_1' est identique à β' du point de vue géométrique de position des atomes, elle n'en diffère que par leur nature (il y a plus d'Al). La mise en ordre de la phase mère $\beta \rightarrow \beta_1$ est héritée dans la martensite, on distingue six types de plans compacts AA' BB' CC', la séquence est alors AB'C B'CA CA'B A'BC' BC'A C'AB' ; la description la plus courante du réseau correspondant se fait par une symétrie orthorhombique 18R.

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

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

Pour des teneurs comprises entre 13,2 et 14 % en poids d'aluminium, nous aurons la martensite γ_1' . Sur le tableau I.2 est montré l'ensemble des phases hors équilibre du système CuAl.

**Tableau I.2 caractéristiques des phases hors d'équilibre du système
CuAl.**

Phases	structure	a ₀ (nm)	b ₀ (nm)	c ₀ (nm)	Remarques
β_1	cubique ordonnée L2 ₁	0,5836	--	--	ordre établi en deux étapes
β'_1	orthorhombique ordonnée 18R	0,4494	0,5194	0,3819	martensite à défauts internes [OLS76]
γ'_1	orthorhombique ordonnée 2H	0,4389	0,5342	0,4224	Cu _{13,7} Al ₄ Ni [OLS76]
β'_2	type CsCl B2	0,289	--	--	Intermétallique NiAl[GUE79]

La figure I.3 montre l'évolution structurale de la martensite dans le binaire CuAl selon le taux massique en Al [GUE79].

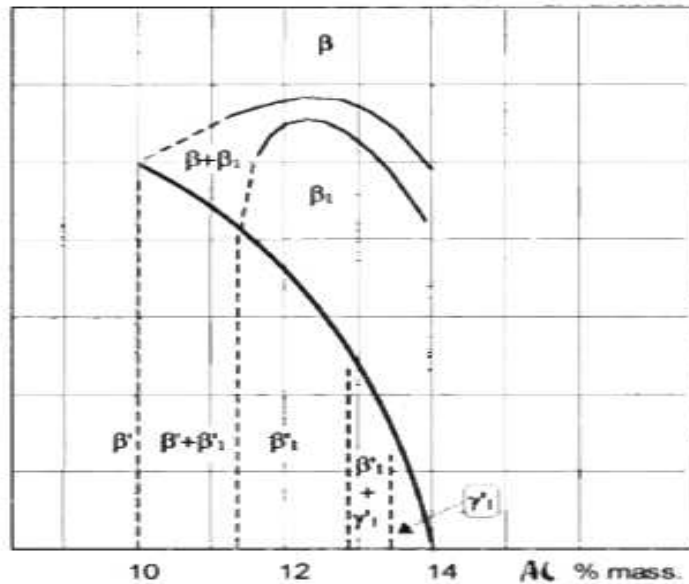


Figure I.3 : Evolution de la structure de la martensite en fonction de la teneur en aluminium.

I.2.3 Effet de l'addition d'un troisième élément

Selon [PER02], l'addition d'un troisième élément X (Ni, Be) permettrait, en principe, un ordre DO₃ pour des composition proches de (Cu-X)₃-Al où on ne distinguera pas les atomes Cu et X, ceci pour des pourcentage en X faibles. Dans le cas où le taux de X est plus important, on pourrait obtenir un ordre proche de celui de Heusler dont la stœchiométrie est Cu₂-Al-X, donc de structure ordonnée de type L2₁. L'addition du nickel en faible proportion en substitution du Cu provoque un déplacement de la zone de stabilité de la phase β et le point eutectoïde vers des concentrations plus élevées en aluminium. Par contre, la température M_s est peu modifiée. Le palier eutectoïde quant à lui ne change pas de température.

L'addition du béryllium en faible proportion a des effets sur le diagramme d'équilibre et la température de transformation martensitique [BEL90, BEL91]. En premier, le palier eutectoïde baisse en température par rapport au binaire CuAl. Au second, le domaine de la phase β ne change pas en composition donc la nature de la transformation β → martensite n'est pas affectée comme dans le cas de l'alliage CuAlNi.

Rappelons que la différence entre les deux ordres DO₃ et L2₁ réside essentiellement dans la nature des atomes en présence (figure I.4).

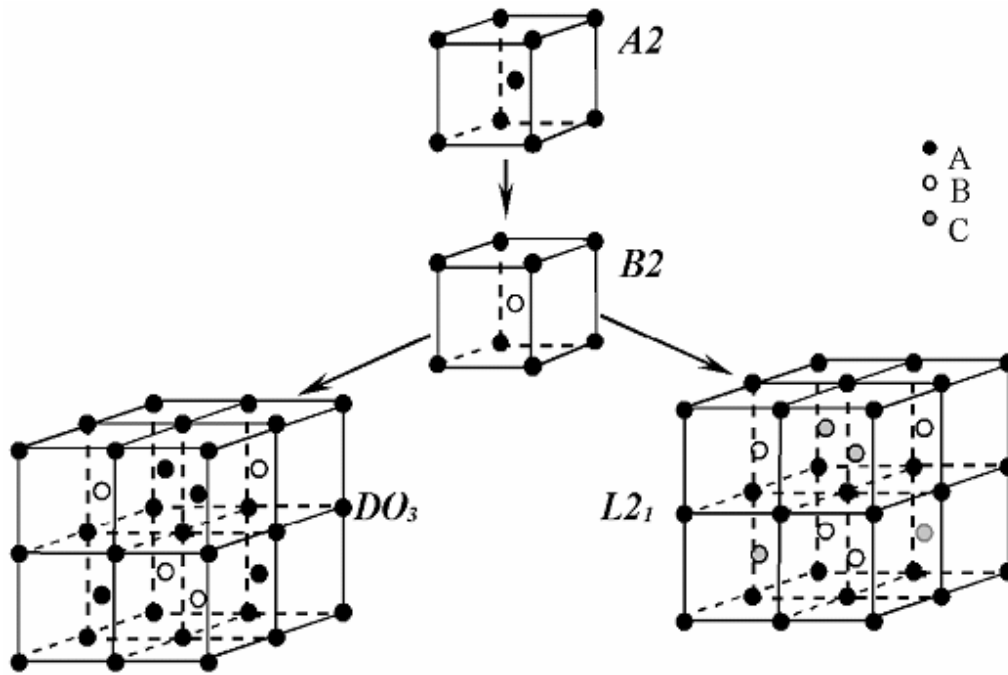


Figure I.4 : Représentation cristalline des transitions de structures ordonnées

$A2 \rightarrow B2 \rightarrow DO3 \rightarrow L21$.

I.2.4 Le système CuAlNi

L'effet de l'addition du Ni est bien illustré sur la figure I.5, où apparaît bien un déplacement du point eutectoïde vers 13,3 % en masse Al si le taux de Ni ajouté est de 4 % en masse. De même, les domaines d'apparition des différentes structures de martensites $9R(\beta')$, $18R(\beta_1')$ et $2H(\gamma_1')$ sont déplacés vers des concentrations plus élevées en Al [BOU97, CHE08]. Par contre, la température du palier eutectoïde ne change pas (figure I.5). On constate qu'il est possible de fixer la structure de la martensite de trempe en ajustant les teneurs en Al et en Ni dans l'alliage. Par contre, pour une structure donnée, le point M_s ne peut être ajusté que dans un domaine de température assez restreint.

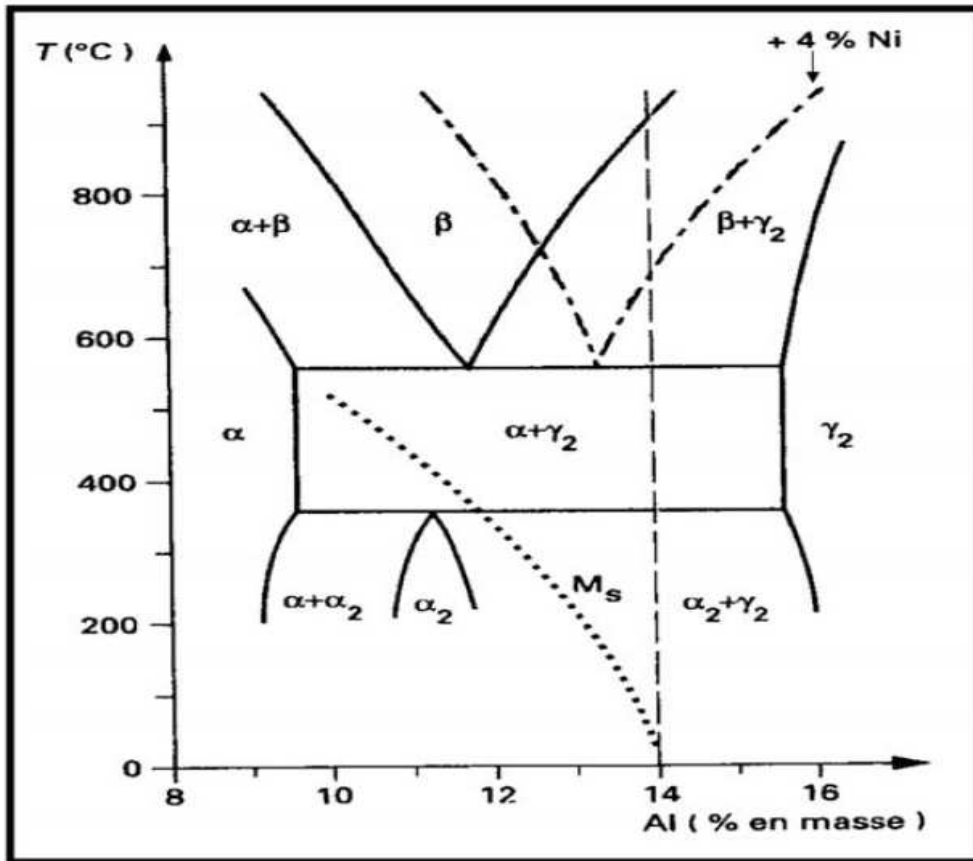


Figure I.5 : Diagramme de phase Cu-Al, avec addition de 4% en poids de Ni,
 (..... ligne de la température MS).

Chapitre II

chapitre II La transformation Martensitique

II-1 Généralités sur la Transformation Martensitique.

Les matériaux présentant une transformation martensitique thermoélastique n'obéissent pas à la règle générale et aux comportements habituellement observés chez les matériaux solides communs. Alors que les matériaux "courants" présentent un comportement élastique, plastique et/ou fragile, les matériaux qui présentent une transformation martensitique thermoélastique récupèrent en partie ou en totalité leur forme initiale par un simple chauffage de l'échantillon: ce sont les alliages à mémoire de forme et cette particularité s'appelle *l'effet mémoire de forme*.

II.1.1 Définition

Le terme de martensite, du nom de son inventeur le physicien *Martens*, désigne le produit issu de la trempe de l'acier au carbone (à partir de la phase haute température). On nomme la phase haute température *austénite* et la phase basse température *martensite*. Par la suite, le terme s'est étendu aux produits obtenus par des mécanismes analogues (certains alliages métalliques et même certains matériaux non métalliques).

La transformation martensitique est une transformation sans diffusion appelée communément displacive du premier ordre. Le terme displacive signifie que le déplacement des atomes est faible (inférieurs aux distances interatomiques) et se produit de façon corrélée. Cette transformation, ne mettant pas en jeu de diffusion, peu se dérouler à n'importe quelle température sans toutefois modifier la composition chimique ni l'ordre atomique, héritant ainsi de l'ordre et de la composition chimique de la phase mère.

Contrairement aux transformations martensitiques classiques, La transformation martensitique thermoélastique est réversible. En effet, un réchauffage de la structure martensitique dans un acier ordinaire conduit à la précipitation de phases d'équilibre. Par contre, dans les alliages à mémoire de forme, le chauffage de la structure martensitique redonne la phase mère (voir figure II.1). Ainsi, on définit les températures caractéristiques qui caractérisent les points de début et de fin de la transformation ; au cours du refroidissement, la transformation directe débute à une température M_s (martensite start) et se termine à une température M_f (martensite finish). Au chauffage, la transformation inverse débute à la température A_s (austénite start) et se termine à la température A_f (austénite finish). Le processus se produit généralement avec une hystérésis et un étalement.

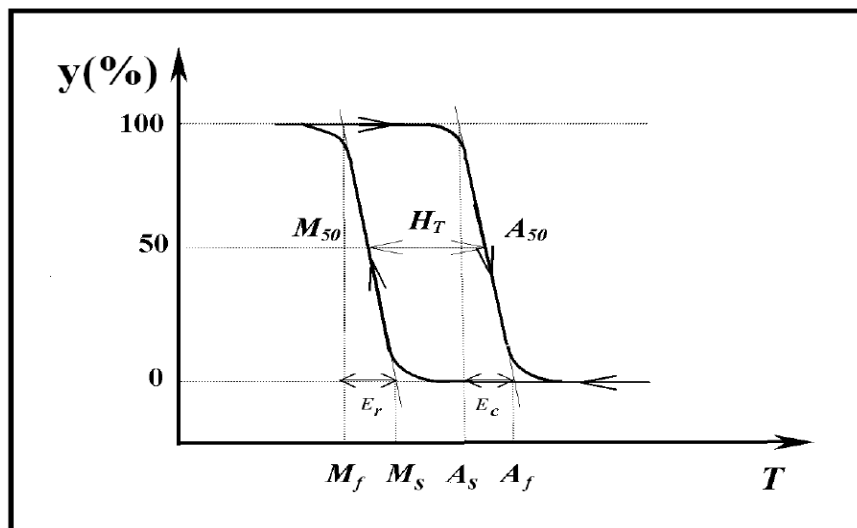


Figure II.1 : Courbe de l'évolution de la transformation martensitique thermoélastique avec hystérésis et étalement.

Hystérésis : largeur H_1 mesurée à 50% de taux de transformation, exprimée en °K.

Étalements : différences exprimées en °K.

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

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

Dans certains cas, les points de transformation et l'hystérésis de la transformation se modifient au cours du temps. Cela est dû au fait que au-dessous du point A_s apparaît un phénomène de diffusion modifiant la nature de la martensite.

Les températures de transformation sont liées à la composition de l'alliage [VAS82] mais aussi d'autres facteurs, tels que l'historique thermomécanique [RAP75], à la taille des grains [DEW85]. En général, les transformations martensitiques sont anisothermes. Cela veut dire qu'à chaque température comprise entre M_s et M_f correspond un taux de martensite formé.

II.1.2 Classification de la martensite thermoélastique

Selon la composition, on peut rencontrer différents types de martensites dont le comportement thermoélastique est plus ou moins performant. La figure II.2 présente le cycle d'hystérésis correspondant à un chauffage – refroidissement entre deux températures extrêmes M_f et A_f [COH79].

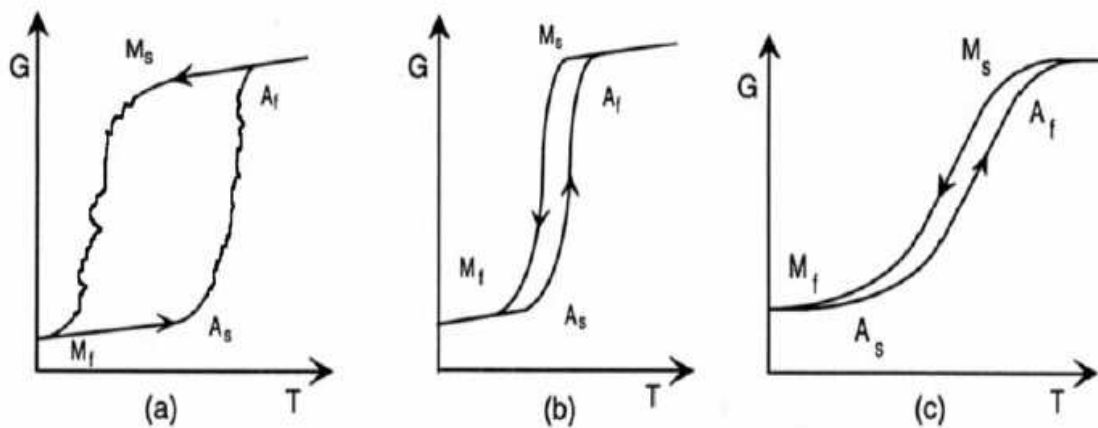


Figure II.2 : évolution du taux (G) de transformation austénite ↔ martensite au cours d'un cycle de chauffage – refroidissement pour différents types de transformations : (a) transformation par saccades (Burst), (b) thermoélastique type I, (c) thermoélastique type II.

D'après les courbes d'hystérésis (figure II.2), les transformations martensitiques peuvent être partagées en trois classes :

Les transformations de type "burst" : se déroulent par saccade, présentent une hystérésis importante du fait que la nucléation est retardée par l'énergie de déformation mise en jeu. Par conséquent, la croissance s'effectue par un processus d'avalanche (sauts) quasi instantanée. Ainsi, la martensite croît rapidement jusqu'à ce qu'elle soit arrêtée par une autre aiguille voisine ou par un joint de grain [POP64, POP70].

La transformation martensitique type I signifie que les deux phases, haute et basse température, sont séparées par une interface nette. Cette interface est un plan d'habitat ou plan d'accolement. La transformation est aussi caractérisée par l'existence d'une hystérésis et d'une enthalpie de transformation, le type I à un faible étalement de sorte que les domaines de température $[M_s - M_f]$ et $[A_s - A_f]$ soient disjoints de sorte que $M_f < M_s < A_s < A_f$.

La transformation martensitique de type II est caractérisée par un étalement plus important ($M_f < A_s < M_s < A_f$).

II.1.3 Thermodynamique de la transformation martensitique

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

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

Avec :

ΔG_c : Enthalpie libre pour la force chimique.

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

La force chimique est la différence entre les enthalpies libre de Gibbs de la phase mère et de la martensite.

L'enthalpie libre dans la phase mère s'écrit :

$$G_A = H_A - TS_A$$

L'enthalpie libre dans la phase martensite :

$$G_M = H_M - TS_M$$

Avec G l'enthalpie libre, H l'enthalpie et S l'entropie.

L'enthalpie libre de transformation s'écrit alors:

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = G_M - G_A$$

La relation entre les enthalpies libres de la phase mère (A) et de la phase martensitique (M) peut être représentée par la figure II.3.

Si on applique un refroidissement lent (proche de l'équilibre) de sorte que le processus de diffusion est possible, l'austénite se décompose à la température d'équilibre T_e en donnant les phases d'équilibre notées ici α . Par contre, si le refroidissement est suffisamment rapide de sorte que tous processus de diffusion est éliminé, l'austénite se transforme en martensite à une température T_0 inférieure à T_e .

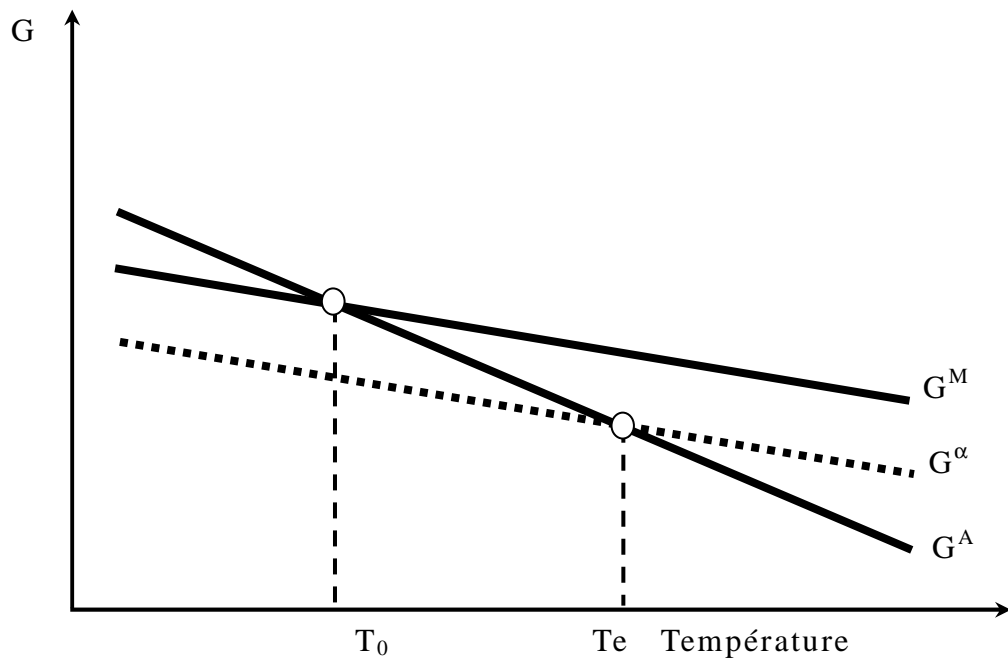


Figure II.3 Enthalpie libre des phases martensitique et austénitique en fonction de la température.

A la température T_0 on a :

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

Qui peuvent être approximées comme suit [XU95] :

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = G^M - G^A = \Delta H^{A \rightarrow M} - T \Delta S^{A \rightarrow M} .$$

En pratique, dans le cas d'une transformation martensitique thermoélastique la température d'équilibre T_0 est évaluée comme suit [KAU56, SAL79]:

$$T_0 = (M_s + A_s) / 2$$

Les forces non chimiques qui sont d'ordre mécanique sont : l'énergie élastique et l'énergie de friction. La première étant un terme correspondant d'une part à l'énergie interfaciale entre une variante de martensite et l'austénite et d'autre part à l'énergie de déformation élastique associée à la formation d'une variante de martensite. En l'absence de contraintes mécaniques extérieures, la température T_0 est minimale et correspond au fait au point M_s . Par contre, en présence d'une contrainte extérieure, la transformation peut avoir lieu à une température T'_0 supérieure à T_0 . Les contraintes extérieures appliquent un cisaillement sur le cristal de l'austénite et compensent les contraintes internes qui naissent lors de la formation d'une plaquette ou aiguille de martensite. L'effort nécessaire pour provoquer le cisaillement est d'autant plus important que la température est élevée.

La contrainte appliquée ne peut plus entraîner le cisaillement nécessaire à la formation de la martensite. Il conduit en réalité à la déformation plastique de l'austénite.

L'énergie emmagasinée est restituée au chauffage lors de la transformation inverse. L'interface austénite-martensite étant cohérente, l'énergie d'interface est négligeable devant l'énergie de déformation élastique i.e. le premier terme de l'énergie non chimique se résume essentiellement à une énergie élastique emmagasinée pendant la transformation. Le second terme des forces non chimiques correspond à une énergie dissipée par "friction" associée au mouvement d'interface et leurs interaction avec les défauts (dislocations, lacunes, fautes d'empilement,...etc.).

Certaines études ont montrés que l'énergie élastique emmagasinée pendant la transformation est responsable de l'étalement en température [KAU56]. D'autres études [SAL79] ont montré que pour un monocristal d'austénite qui se transforme en un monocristal de martensite sans énergie élastique emmagasinée, l'étalement en température est nul ($M_s = M_f$ et $A_s = A_f$) ; alors que si on forme une martensite multivariante, l'énergie élastique emmagasinée augmente avec la fraction de martensite formée. On observe alors un étalement en température.

L'hystérésis de la transformation est due principalement à l'énergie dissipée par friction. Selon certains travaux [ORT88], cette énergie serait dissipée non pas sous forme calorifique mais, sous forme d'ondes mécaniques (ondes ultrasonores). Leurs mesures expérimentales en calorimétrie [BOU98] et en émission acoustique [ORT88] ont montré que $\Delta H^{A \rightarrow M}$ est légèrement inférieur à $\Delta H^{M \rightarrow A}$ et une forte activité ultrasonore lors de la transformation directe et inverse.

Il est actuellement bien établi que l'intersection des bandes de cisaillement sont des sites de germination efficaces pour la martensite [LEC72,MAN70]. D'après ces auteurs, un germe stable de martensite introduit de nouveaux sites de germination au sein de la matrice austénitique entraînant ainsi la formation de plaquettes autoaccommodantes. Tenant compte de ces considérations, Olson et Cohen [OLS75] ont proposé un modèle théorique de la cinétique de transformation basé sur la compréhension du mécanisme de déformation induite par nucléation. L'analyse a abouti à la relation suivante :

$$v^M = 1 - \exp(-(\beta + (\alpha\varepsilon)^p)) \quad (\text{II.1})$$

Où :

v^M : est la fraction volumique de martensite formée

ε : est la déformation plastique

α : paramètre dépendant de l'énergie d'empilement

β : définit la probabilité d'une intersection pour produire un site de nucléation.

p : est un exposant.

II.2 Propriétés thermomécaniques des alliages à mémoire de forme

Les alliages à mémoire de formes présentent un ensemble de propriétés thermomécaniques particulières qui vont être exposés dans les paragraphes ci-dessous.

II.2.1 Effet mémoire simple

Le chauffage d'échantillon en AMF déformé à basse température, permet de retrouver sa forme de haute température.

C'est l'effet mémoire de forme simple sens (EMS) (figure II.4 [GUE86]).

Cet effet s'effectue en quatre étapes.

1. On refroidit un échantillon AMF à une température inférieure au point M_f ; l'autoaccommodation des variantes de martensite compense les déformations dues à la transformation au refroidissement, donc l'échantillon garde sa forme haute température.
2. L'échantillon est déformé à $T < M_f$. Sous l'effet de la contrainte, il y a déplacement des interfaces intervariantes. L'effet d'une contrainte sur l'échantillon martensitique donne lieu à un processus de réorientation des variantes de martensite. La

croissance de certaines variantes favorables à la déformation dans le sens de la contrainte s'effectue au détriment des autres variantes.

3. Le retrait de la contrainte laisse une déformation apparemment permanente.
4. Quand on chauffe de nouveau l'échantillon, la martensite orientée se retransforme en austénite à une température $T > A_f$, il retrouve alors sa forme haute température.

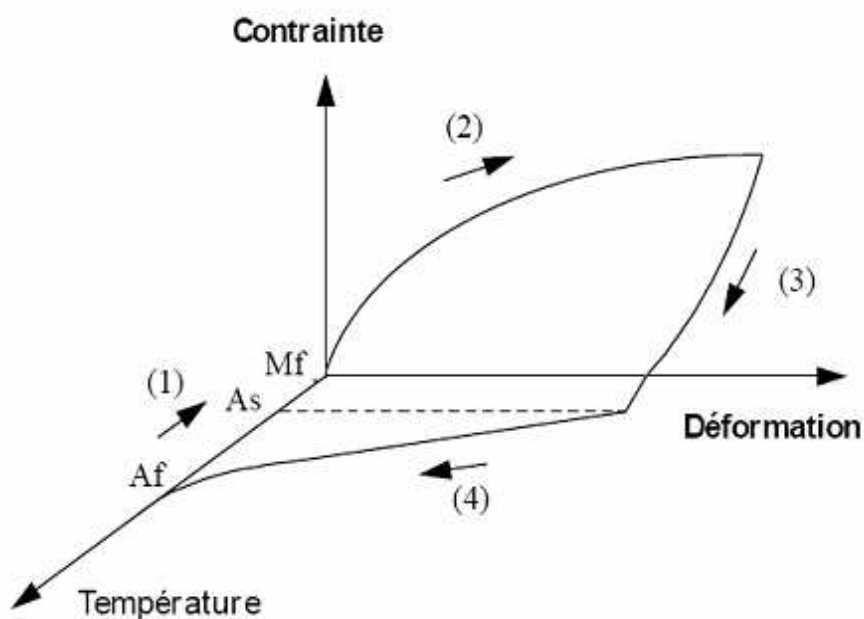


Figure II.4 Effet mémoire de forme simple sens. Schéma de la température et de la contrainte en fonction de la déformation de l'échantillon.

II.2.2 Effet mémoire double sens

L'effet mémoire double sens (EMDS) est la faculté qu'a le matériau à mémoriser deux formes distinctes. L'une à haute température au dessus de A_F et l'autre dite basse température au dessous de M_F . Ainsi, le matériau subit un changement de forme spontané et réversible au cours de la transformation

martensitique induite thermiquement, sans application de contraintes externes (figure II.5).

Pour obtenir cette faculté, le matériau AMF doit subir au préalable un traitement thermomécanique dit « éducation ». Ils existent plusieurs techniques permettant d'aboutir à l'EMDS. L'une de ces techniques consiste à reprendre l'EMS plusieurs fois en veillant à ce que la déformation en martensite soit toujours dans le même sens. En effet, après plusieurs cycles, on remarque que l'éprouvette change de forme lors du refroidissement et prend spontanément la forme basse température. Lors du réchauffage, elle reprend la forme haute température. Cependant, la technique la plus utilisée est le cyclage sous contrainte constante qui se résume comme suit :

- ✓ On applique une contrainte à haute température.
- ✓ On refroidit sous contrainte à $T < M_f$. Le matériau prend une forme "basse température".
- ✓ On chauffe, toujours sous contrainte à $T > A_f$. Le matériau reprend sa forme haute température.

Après ce cycle de chauffage/refroidissement sous contrainte, la déformation maximale n'est pas totalement compensée, il subsiste une déformation résiduelle ϵ_R , relative à des changements de l'état interne du matériau (martensite résiduelle, augmentation de la densité des dislocations...).

Après plusieurs cycles, cette déformation résiduelle augmente et atteint une limite de saturation. À ce stade on atteint l'éducation et on parle de l'effet mémoire double sens.

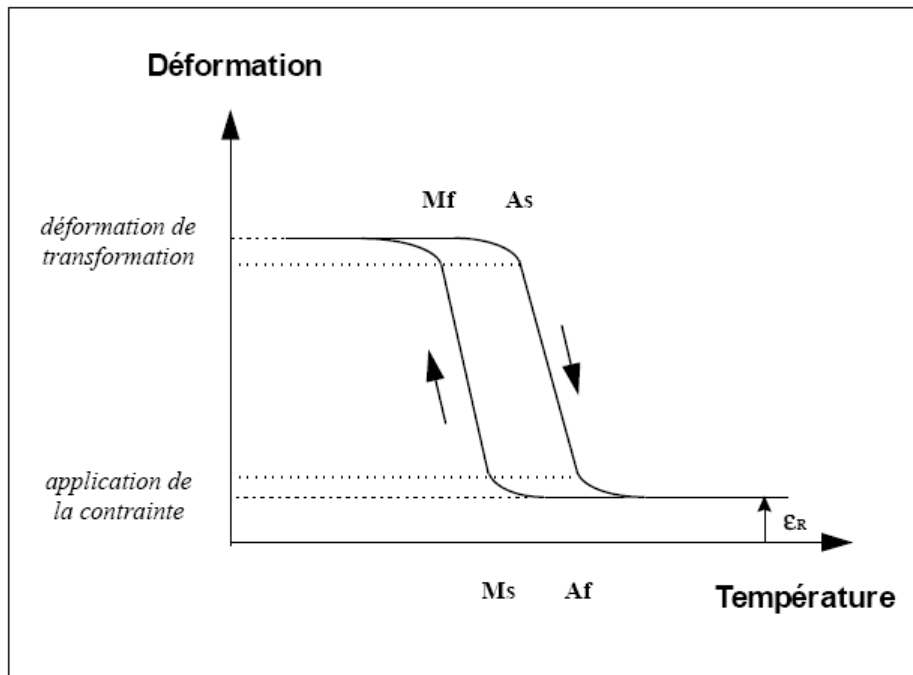


Figure II.5 Education en cyclage thermique sous contrainte.

II.2.3 Effet caoutchoutique

Cette propriété est obtenue lors d'une sollicitation isotherme en phase martensitique. Dans un premier temps, la martensite d'autoaccommodation est déformée par déplacement des interfaces entre les variantes, comme dans le cas de l'effet mémoire simple (étape 1-2 sur la figure II.6). Au retrait de la contrainte, la déformation présente une partie réversible par retour en arrière partiel des interfaces, et une partie résiduelle due à la stabilisation de la martensite orientée (étape 2-3). On observe que la partie réversible de la déformation est supérieure à un retour purement élastique. L'application d'un cycle de contraintes (étape 3-2-3) résulte dans un comportement réversible (ou caoutchoutique). Cette réversibilité est observée principalement après le vieillissement de l'échantillon en phase martensitique. L'origine de ce mécanisme n'est pas encore claire, malgré les nombreux travaux sur le sujet [AHL78, OTS01].

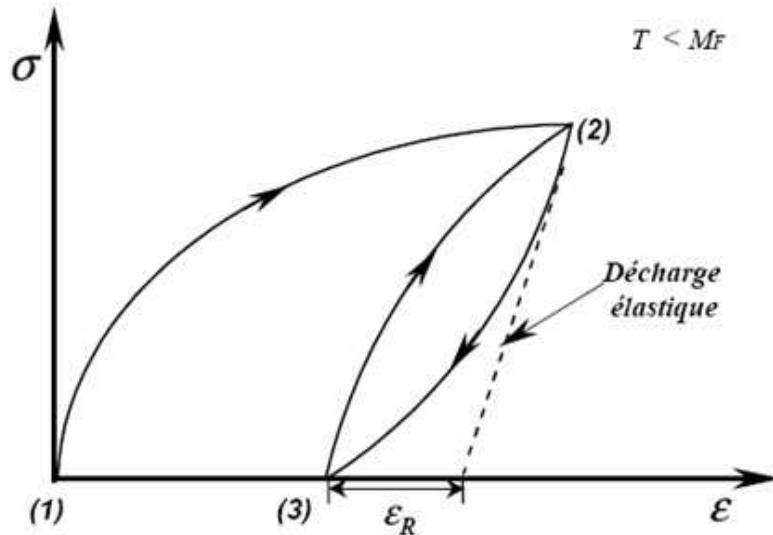


Figure II.6 Schéma de l'effet caoutchoutique.

II.2.4 Superélasticité

La transformation martensitique thermoélastique peut être provoquée soit par une variation de température soit par application d'une contrainte externe. Dans le cas de l'effet thermique, la phase martensitique devient stable avec la diminution de température ($T < M_f$). Dans le cas de l'effet mécanique, la transformation a lieu à une température supérieure à A_f , dans l'intervalle de température où la phase austénitique est stable. La contrainte provoque un retour de la transformation martensitique en augmentant les températures de transformation critiques. Ceci s'explique par la caractéristique de la transformation qui est accompagnée d'un cisaillement macroscopique.

L'application d'une contrainte provoque en premier une déformation élastique de la phase austénitique (stade 1-2 sur la figure II.7). La martensite induite se traduit par l'apparition du point d'écoulement sur la courbe de traction (contrainte critique σ_c). L'augmentation de la contrainte favorise la croissance de certaines variantes. La transformation sous contrainte est accompagnée d'une importante déformation de l'échantillon qui s'effectue par le mouvement des interfaces austénite/martensite (stade 2-3). Dans les

monocristaux, une seule variante est généralement induite par la contrainte. De ce fait, la progression de la transformation a lieu à une contrainte quasiment constante (palier), avec une déformation pouvant aller jusqu'à 10%. Dans les polycristaux, les joints de grains jouent un rôle antagoniste en provoquant des contraintes internes qui favorisent l'induction de plusieurs variantes, ce qui augmente la contrainte au cours de la transformation avec une déformation moins significative [KRI74].

Le déchargement conduit à la transformation inverse, ceci par le fait que la martensite n'est plus stable sans contrainte. Ainsi elle se retransforme en austénite avec une hystérésis en contrainte, de la même manière que dans le cas de la transformation thermique (stade 3-4). L'échantillon reprend sa forme initiale lorsque toute la martensite s'est retransformée en austénite, sans aucune déformation résiduelle (stade 3-4-1).

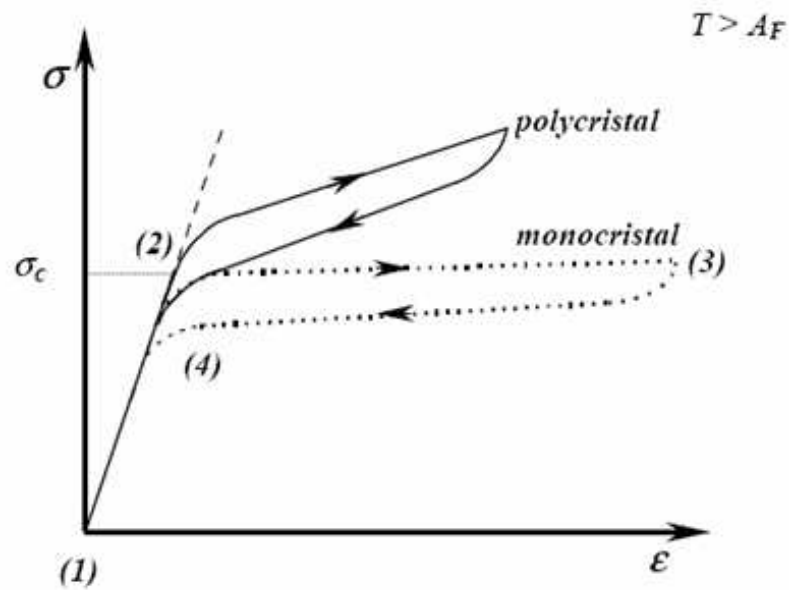


Figure II.7 Comportement superélastique des éprouvettes mono et polycristallines.

II.3 Comportement de stabilisation de la martensite

Les structures des alliages dépendent directement de l'historique des traitements thermiques et thermomécaniques. En effet, les traitements thermiques agissent directement sur les propriétés métallurgiques, physiques et mécaniques des alliages à mémoire de forme. Ils modifient la concentration des lacunes, les transformations ordre/désordre et peuvent activer des réactions de précipitation. Les changements favorisent la stabilisation martensitique. Pour acquérir les propriétés de mémoire de forme, les alliages à base cuivre doivent être trempés depuis le domaine « bêta ».

Selon [GON02] le traitement consiste à faire une trempe à partir de la phase β , comme le schématise la figure II.8. Pendant la trempe, l'alliage passe généralement par deux transitions d'ordre-désordre.

Après la trempe, les échantillons peuvent se présenter en phase austénitique, martensitique ou mixte, en fonction de la composition chimique et de la température du milieu extérieur. Ces phases contiennent une sursaturation de lacunes de trempe qui peuvent activer et/ou favoriser des phénomènes contrôlés par la diffusion. Le vieillissement de l'échantillon en phase austénitique accélère l'élimination des lacunes et augmente le degré d'ordre de la phase métastable β (figure II.8 - étape **A**).

Les échantillons trempés directement en phase martensitique peuvent être soumis à ces mêmes processus par un revenu au-dessus du M_F (chauffage rapide-figure II.9-étape **B**).

Le vieillissement de l'échantillon en phase martensitique par chauffage lent conduit au phénomène de la stabilisation martensitique (figure II-8 - étapes **C** et **D**). Dans ces deux cas, l'austénite aurait un ordre hérité de la martensite stabilisée. Le vieillissement en phase austénitique à une température relativement élevée conduit à la précipitation de phases d'équilibre (α et γ_2). En résumé, les effets de la stabilisation peuvent être évités ou minimisés par un vieillissement en phase austénitique (au-dessus de

A_f) immédiatement après la trempe, afin d'éliminer les lacunes et établir l'ordre à longue distance.

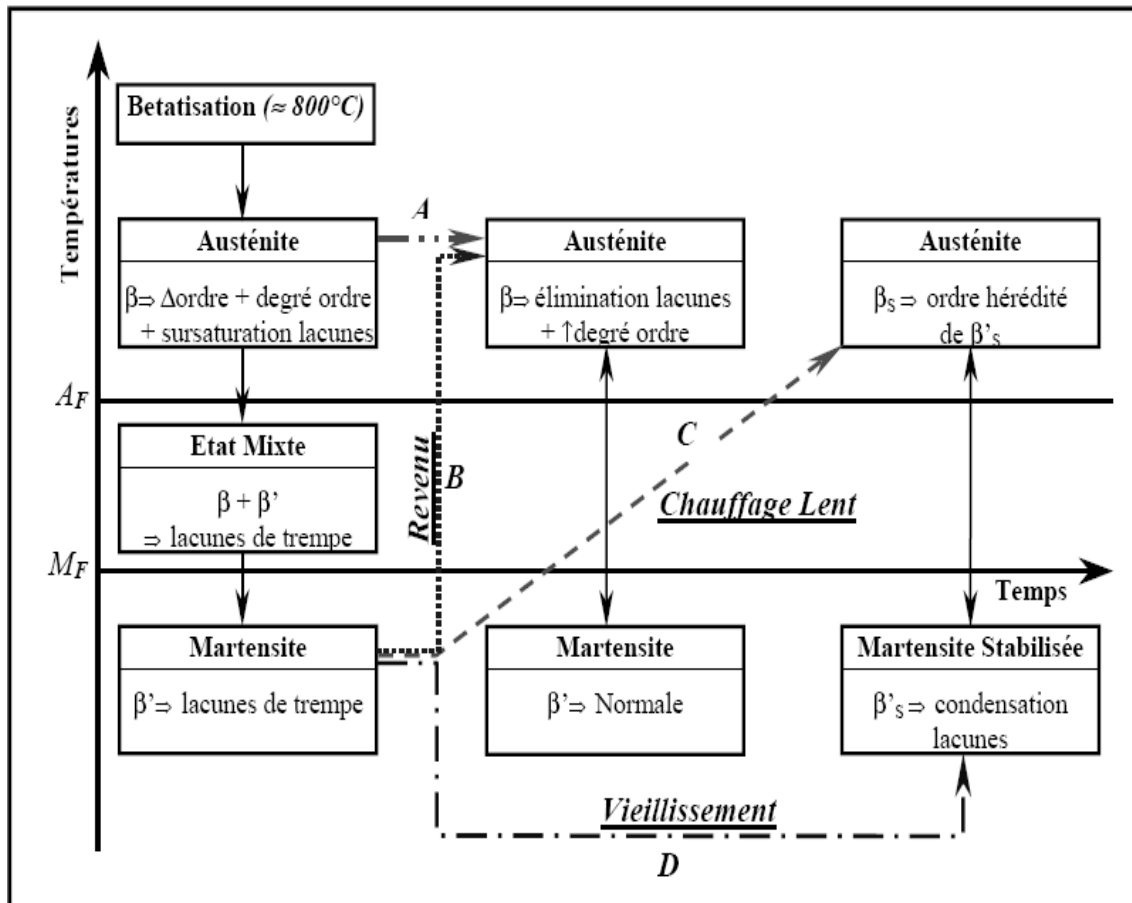


Figure II.8 Organigramme des traitements thermiques et de leurs influences sur les structures des alliages à base cuivre [GON02].

II.4 Comportement au vieillissement des AMF

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

II.4.1 Vieillissement en phase martensitique

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

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

Dans le système CuAlNi, les phénomènes de stabilisation sont beaucoup moins prononcés. En effet, un traitement de vieillissement de plus de 1000 h à la température de 125 °C [BOU98] ne conduit qu'à une légère modification des points de transformation (figure II.9). Par contre, on enregistre un accroissement notable de l'hystérésis qui, rappelons le, est la différence entre les températures des pics de la transformation martensite - austénitique TA, et celui de la transformation inverse TM.

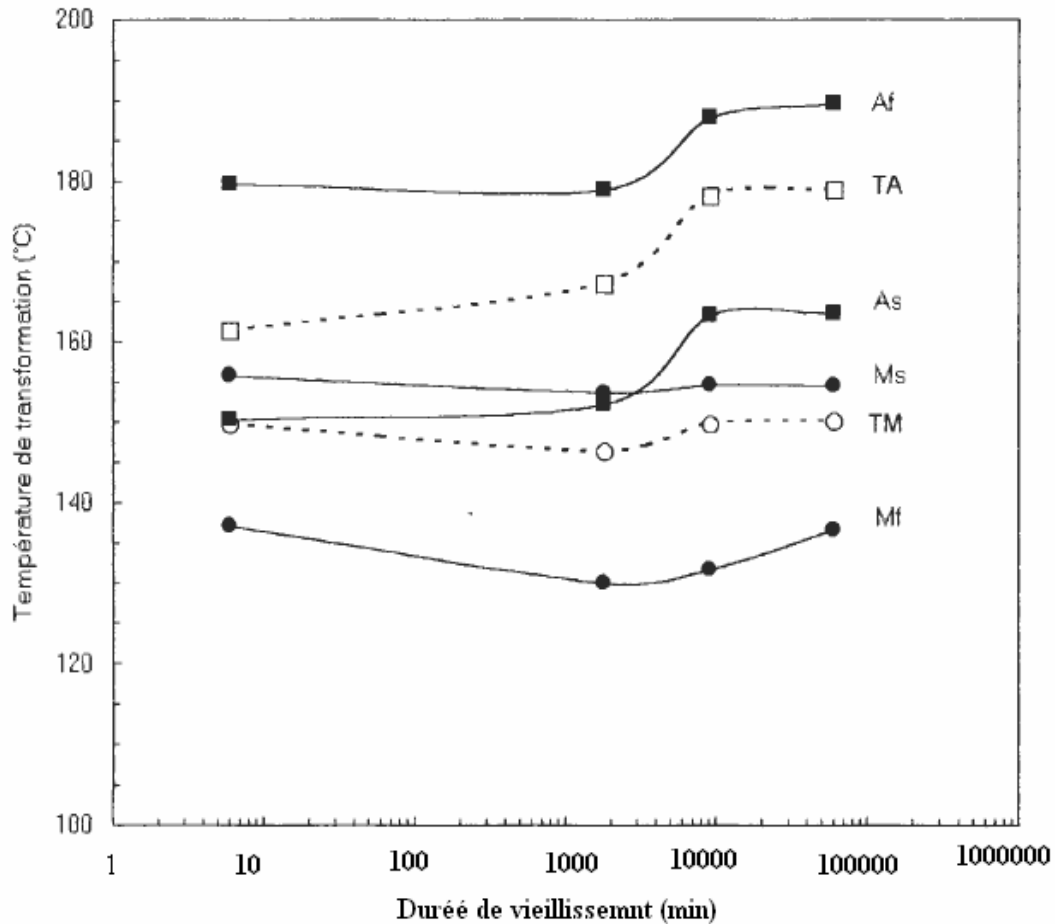


Figure II-9 : évolution des points de transformation martensitique en fonction de la durée de vieillissement à 125°C [BOU98].

Dans le système CuAlNi, Recarte et al [REC04] ont bien mis en évidence un phénomène de précipitation d'une phase intermétallique NiAl dont la taille moyenne est de l'ordre de 20 à 30 nm, sans pour autant préciser la composition stœchiométrique du composé. Cette précipitation

nanométrique se déroule selon les auteurs au alentour de 230°C, alors qu'à ce niveau de température il vaut mieux parler du vieillissement en phase mère.

II.4.2 Vieillissement en phase mère

Le vieillissement en phase mère, à une température suffisamment élevée, conduit à l'apparition de phase d'équilibre sous forme de précipités. Ce vieillissement est la cause directe de la perte de l'effet mémoire. Dans le cas des alliages Cu-Al-X avec (X=Ni, Be...etc), les précipités formés appauvrissent la phase mère en aluminium modifiant ainsi ses points de transformation en les déplaçant vers les hautes températures. D'autre part, les précipités formés constituent un frein au mouvement des interfaces austénite/martensite pendant la transformation entraînant une augmentation de son étalement en température. Ces effets accélèrent la dégradation de l'effet de mémoire, ce qui constitue l'handicap majeur des AMF.

Bien que les études sur le vieillissement soient nombreux [ROD89,MOR92,BOU02...], l'interprétation des divers phénomènes de précipitation reste encore insuffisante. Pourtant, le chauffage d'une structure hors équilibre comme c'est le cas d'un AMF à une température élevée (supérieure à A_f) devrait conduire à un retour à l'équilibre thermodynamique. Ce phénomène est bien connu dans les aciers ayant subi une trempe martensitique puis un revenu. Cependant, les alliages AMF « résistent » au phénomène de décomposition qui se traduit par une cinétique plus ou moins lente dépendant intrinsèquement de la température maximale atteinte. Les mécanismes qui régissent le phénomène sont également multiples et dépendent également de la température de vieillissement.

A titre d'exemple, des travaux récents [REC04], montrent que les différentes propriétés thermiques de la transformation martensitique évoluent selon la température limite atteinte par chauffage continu en DSC. La figure II.10 précise bien que dès que la température maximale dépasse 250°C, les points M_s et A_f augmentent rapidement.

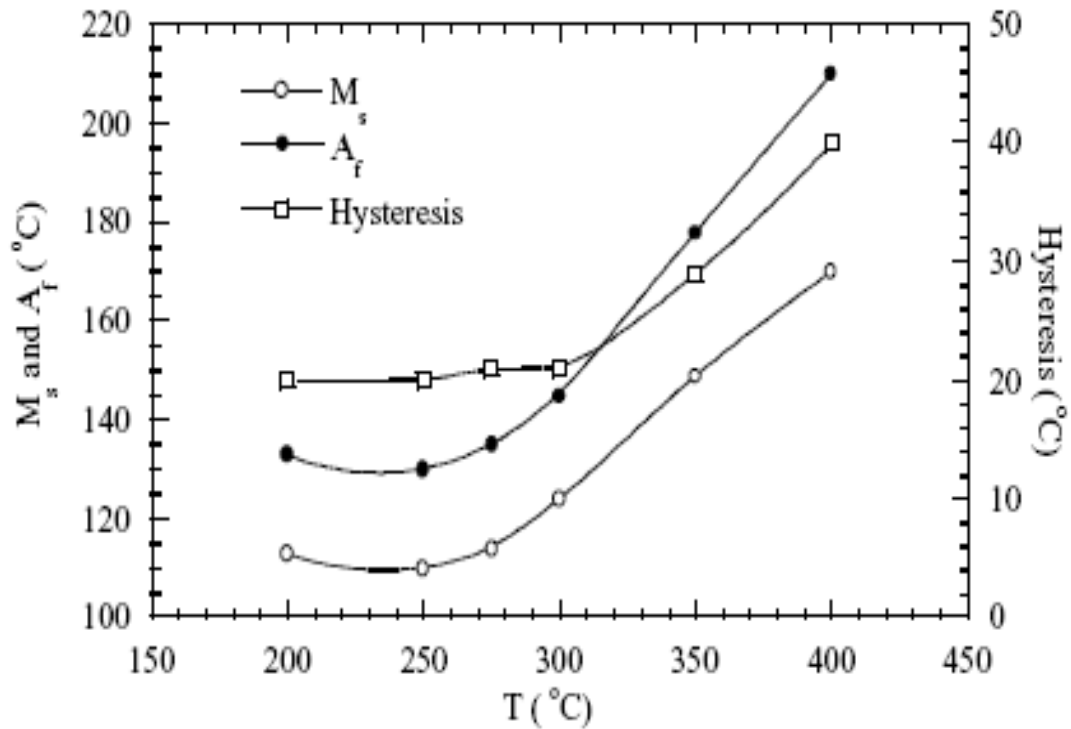


Figure II.10 : évolution des points M_s et A_f et l'hystérésis selon les températures limites de traitement [REC04].

L'explication de ce phénomène de décalage vers les hautes températures se trouve dans la précipitation de nouveaux constituants riches en aluminium. Ainsi ils appauvrissent la phase mère en cet élément. Les points de transformation des alliages CuAlNi étant sensibles au taux de l'aluminium, cet appauvrissement se traduit par un décalage de ces points de transformation vers les hautes températures.

Des tests de vieillissement appliqués à une température de 225°C (légèrement supérieure à AS) montrent que l'alliage AMF à base de CuAlNi maintient ses propriétés thermoélastiques inchangées durant les 200 premières minutes de maintien (figure II.11 étape (I)) [BOU98]. Après cette première étape se succèdent trois autres étapes où on assiste à une dérive progressive des points de transformation martensitique directe et inverse. Durant les deux dernières étapes (III) et (IV), l'étalement de la transformation ainsi que l'hystérésis augmentent.

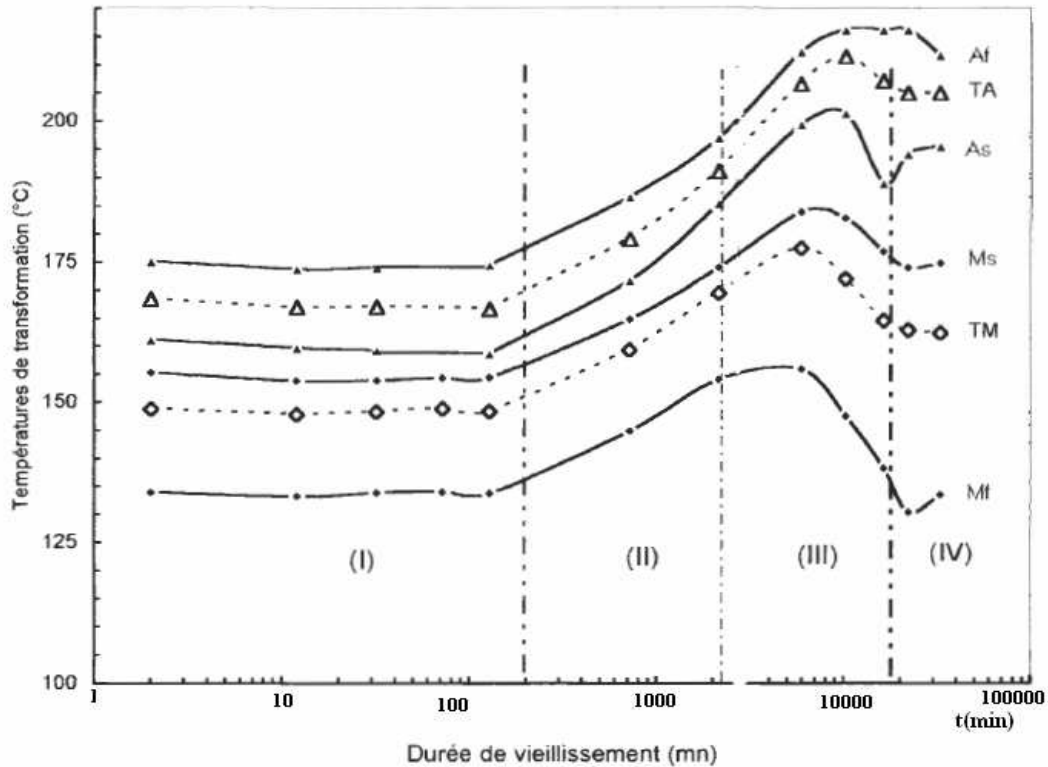


Figure II.11 : évolution des points de transformation martensitique en fonction de la durée de vieillissement à 225°C [BOU98].

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

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

Chapitre III

Chapitre III Théorie de la cinétique de précipitation en conditions isothermes

III.1 Théorie classique de la germination

Dans un système à plusieurs composants comme c'est le cas de l'alliage objet de notre étude, lorsque la structure hors équilibre est portée à une température où la mobilité des atomes du soluté est possible, des fluctuations de composition se forment et disparaissent spontanément. Ces fluctuations peuvent alors constituer un embryon qui peut évoluer pour former le précipité. L'énergie libre de ces embryons est composée essentiellement de :

- l'énergie libre volumique correspondante à la formation d'un volume V de l'embryon,
- l'énergie libre de surface, due à la formation d'une interface entre l'embryon et la matrice,
- et l'énergie libre de contraintes d'accommodation proportionnelle au volume de l'embryon.

Dans le cas où la forme de l'embryon est sphérique, l'énergie libre totale s'écrit sous la forme :

$$\Delta G = - (4/3 \pi r^3) (\Delta G_v - \Delta G_s) + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{III.1})$$

Où :

ΔG_v est l'énergie libre chimique par unité de volume

ΔG_s est l'énergie de contrainte par unité de volume

γ est l'énergie libre d'interface

r le rayon de l'embryon.

On remarquera que si la germination se produit au voisinage des défauts tels que joint de grains, dislocation, un terme supplémentaire est additionné à l'expression (III.1). Pour que la germination ait lieu, il faut que les forces motrices dépassent les forces qui ont tendance à dissoudre l'embryon.

Le travail nécessaire à la formation d'un germe stable se déduit de l'expression (III.1) et s'écrit comme suit :

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

III.2 Croissance des précipités

A partir d'une solution solide sursaturée, on peut assister à différents modes de précipitation des phases d'équilibre. Le processus est différent selon le type de solution solide et surtout selon la température maximale de traitement. Dans le cas de l'AMF à base de CuAlNi, le système subit une trempe depuis le domaine monophasé β puis un revenu à une température bien au-delà du point A_f . A cette température la matrice sursaturée se décompose en donnant les constituants d'équilibre ($\alpha + \gamma_2$).

III.2.1 Cinétique contrôlée par diffusion.

Ceci est possible quand la vitesse de diffusion des atomes du soluté est très lente de sorte qu'il y ait une différence de concentration à l'interface précipité/phase mère.

La première approximation se base sur deux suppositions : les précipités se forment à partir d'une solution solide faiblement sursaturée et la diffusion du soluté maintient une concentration d'équilibre C_e à l'interface entre le précipité de concentration C_β et la phase mère de concentration C_0 (figure III.1).

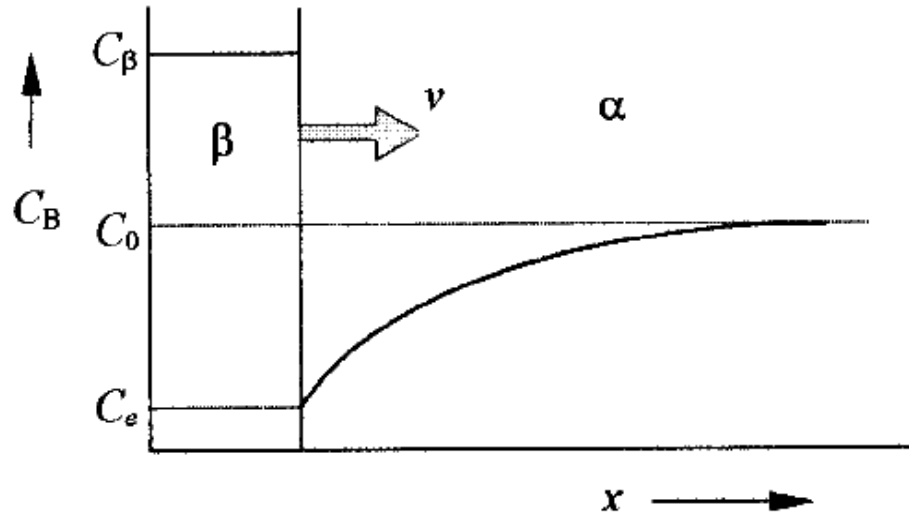


Figure III.1 représentation schématique de la croissance d'un précipité β sous contrôle de diffusion

Pour un accroissement de l'interface d'une distance dx , le précipité β reçoit $C_\beta dx$ atomes par unité de surface. Le flux net d'atomes apportés par diffusion à l'interface est donc:

$$J = (C_\beta - C_e) dx/dt. \quad (\text{III. 1})$$

La vitesse de croissance devient alors :

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{J}{C_\beta - C_e} = \frac{D}{C_\beta - C_e} \frac{dC}{dx}. \quad (\text{III. 2})$$

Où

D : est le coefficient de diffusion supposé indépendant de la concentration.

$$J : \text{flux de diffusion selon la loi de Fick ; } J = -D \frac{dC}{dx}$$

En approche $\frac{dC}{dx}$ par $(C(t) - C_e)/x$, et après séparation des variables

l'équation (III.2) devient :

$$x \frac{dx}{dt} = D \frac{C(t) - C_e}{C_\beta - C_e} . \quad (\text{III.3})$$

On définit la fraction transformée à un instant t par unité de volume, par le rapport du nombre d'atomes transformés à celui d'atomes susceptibles de se transformer :

$$y = \frac{C_0 - C(t)}{C_0 - C_e} \Rightarrow 1 - y = \frac{C(t) - C_e}{C_0 - C_e} \quad (\text{III.4}) \text{ remplaçant dans l'équation}$$

(III.3) d'où :

$$x \frac{dx}{dt} = D \frac{C_0 - C_e}{C_\beta - C_e} (1 - y) \quad (\text{III.5})$$

Le facteur $(1 - y)$ de l'équation (III.5) tient compte de la compétition entre particules voisines au cours de la croissance. Le facteur $(1 - y)$ peut être négligé dans l'approximation de Johnson-Mehl-Avrami, au début de la croissance.

Ceci peut être justifié par le fait qu'au début de la transformation, la fraction de soluté formée par diffusion est faible. Dans ce cas, la vitesse de croissance d'un précipité peut s'écrire sous la forme :

$$v = \sqrt{\frac{D}{2t}} \left(\frac{C_0 - C_e}{C_b - C_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.6})$$

Supposons N le nombre de germes stables au début de la croissance et qu'aucun autre germe ne se forme, la fraction totale d'atomes qui ont été absorbés par le précipité à l'interface au temps t est donc: $VN (C_\beta - C_e)$ où V est le volume du précipité au temps t . La fraction transformée exprimée en fonction du volume V des précipités, ou par leur taille, peut être donc écrite sous la forme :

$$y = \frac{4}{3} \pi x^3 N \frac{C_\beta - C_e}{C_0 - C_e} \quad (\text{III.7})$$

La combinaison des équations (III.6) et (III.7) permet de s'affranchir de la variable distance X , donc :

$$\frac{dy}{dt} = 4\sqrt{2} \pi N D \left(\frac{C_0 - C_e}{C_\beta - C_e} \right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{Dt} \quad (\text{III.8})$$

Cette relation n'est valide que si la compétition entre particules voisines est faible et ceci aux premières étapes de la transformation. Des corrections à cette relation s'imposent à fur et à mesure que le taux de transformation croît. Pour respecter les conditions aux limites à la fin de la transformation, on multiplie l'expression (III.8) par le facteur $(1 - y)$. À la fin de la transformation la vitesse de croissance s'annule :

$$dy/dt = 0 \text{ lorsque } y = 1.$$

La nouvelle relation qui tient compte de l'effet de compétition entre précipités s'écrit sous la forme :

$$\frac{dy}{1-y} = 4\sqrt{2} \pi N D \left(\frac{C_0 - C_e}{C_\beta - C_e} \right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{Dt} dt \quad (\text{III.9})$$

L'intégration de cette forme différentielle donne lieu à l'équation du modèle classique de *Johnson Mehl Avrami* (JMA):

$$y = 1 - \exp[(-kt)^n] \quad (\text{III.10})$$

où :

- n est l'indice d'Avrami.
- K est une constante de vitesse qui dépend de la température, exprimée par l'équation d'*Arrhenius* en fonction de la température par :

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{Avec :}$$

- K_0 est une constante.
- R est la constante des gaz.
- Q : énergie d'activation de la transformation.

La linéarisation de l'expression (III.10) donne une relation très simple de la fraction transformée et le temps:

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-y} \right) = n \ln K + n \ln t \quad (\text{III. 11})$$

Les points expérimentaux relevés d'une transformation de phase suivent le modèle classique de JMA, si la relation $\ln \ln \left(\frac{1}{1-y} \right) = f(\ln t)$ est de tendance linéaire de pente n . L'exposant n donne une indication sur le mécanisme de transformation qui contrôle la précipitation ;

Si $n = 3/2$, alors le mécanisme est contrôlé par la diffusion.

III.2.2 Cas de la cinétique contrôlée par la réaction à l'interface

Dans le cas où la croissance est le processus dominant dans la transformation, la croissance d'un précipité peut être gouvernée soit par une réaction d'interface soit par la diffusion. Sur la figure III.2, on observe généralement que pour les petits germes, la diffusion se fait plus vite que la traversée de l'interface. Lorsque la taille des précipités devient assez grande l'inverse peut se produire.

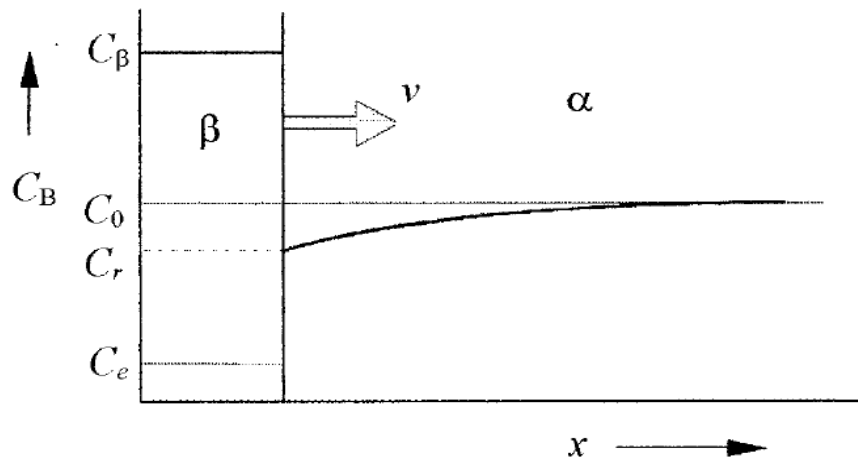


Figure III.2 représentation schématique de la croissance d'un précipité β sous contrôle de réaction à l'interface [CHR75]

Dans ce cas la transformation est gouvernée par une réaction d'interface, la diffusion est suffisamment rapide pour que la concentration C_r

à l'interface soit plus importante que celle de l'équilibre C_e . On peut écrire que : $C_r = C(t)$. En admettant une faible interaction entre précipités, un exposant JMA proche de $n = 3$ est davantage favorisé.

L'exposant n modifie l'allure de la courbe $y=f(t)$, c'est un facteur qui traduit le mécanisme. Cependant en pratique, interviennent plusieurs mécanismes, soit en même temps, soit aux différents stades de la croissance. Donc l'exposant n peut être quelconque. Les réactions contrôlées par la diffusion présentent quant à elles des coefficients variant de 1 à 2 selon la morphologie des précipités qui se développent. Sur la figure III.3 apparaît l'effet de n qui modifie l'allure de la fraction transformée.

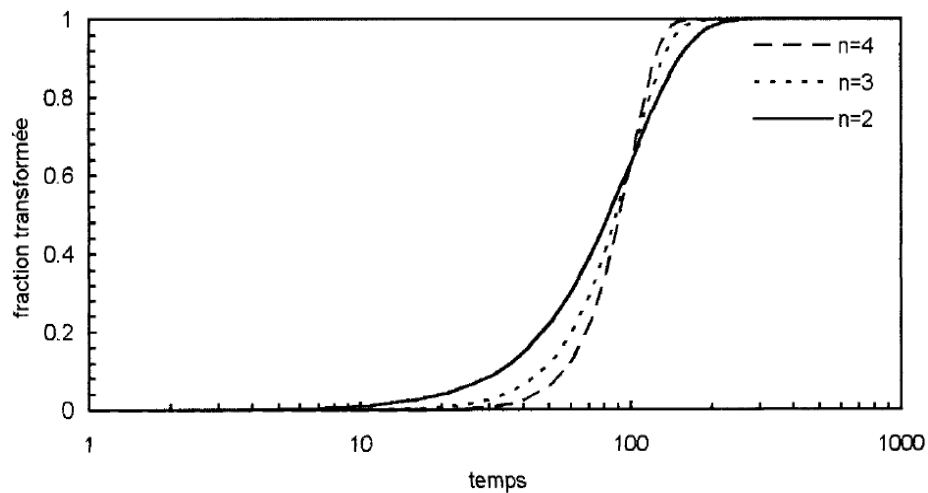


Figure III.3 effet de l'exposant n sur l'évolution de la fraction transformée

L'effet du coefficient K est plus appréciable. Plus K est petit est plus la cinétique diminue (déplacement de la courbe $y=f(t)$ à droite sur la fig. III.4), donc K exprime une constante de vitesse.

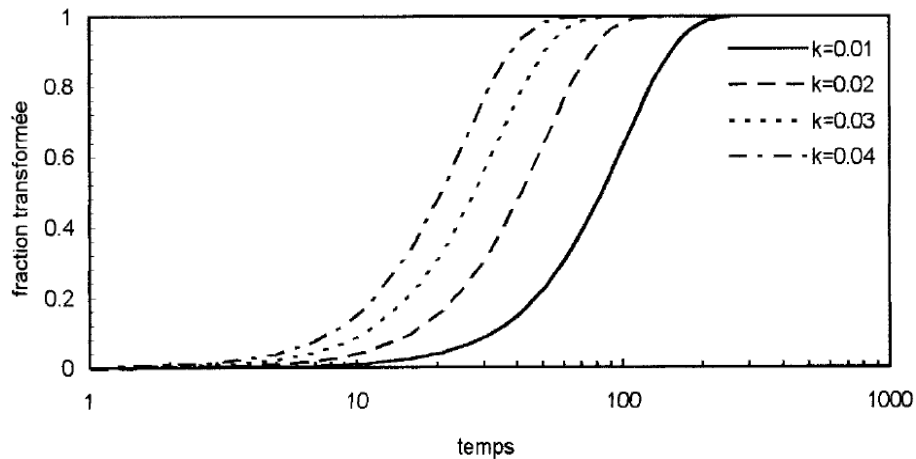


Figure III.4 effet du coefficient K l'évolution de la fraction transformée

III.2.3 Phénomène d'empiètement et modification des équations de JMA

Le modèle de JMA ne tient pas compte de l'effet de la morphologie et de l'interaction des précipités entre eux. En fait au bout d'un certain temps de croissance, les précipités se trouvent confrontés l'un à l'autre et la croissance n'est plus libre. De ces remarques certains auteurs ont été amené à modifier le modèle de JMA en introduisant des modifications, introduisent le concept d'empiètement c de la fraction non transformée $(1-y)$ qui remplace $\exp(-kt)^n$ dans la dérivée[AUS66] :

$$\frac{dy}{dt} = Kn(1-y)(kt)^{n-1} \quad (\text{III. 12})$$

Ce paramètre tient compte des effets morphologiques ou chimiques de la transformation :

- Une création de front de croissance directe entre germes en croissance.
- Un épuisement en sites de germination

Dérivons l'équation de JMA en ajoutant l'exposant d'empiétement c .

Ainsi, l'équation III.12 s'écrit sous la forme :

$$\frac{dy}{dt} = Kn(1-y)^{c+1}(kt)^{n-1} \quad (\text{III. 13})$$

Le bon choix de la valeur du paramètre c converge mieux les résultats expérimentaux de la cinétique vers le modèle de JMA. L'intégration de l'expression (III.13) donne finalement:

$$y = \left[\frac{1}{1 + c (kt)^n} \right]^{\frac{1}{c}} \quad (\text{III.14})$$

III.2.4 Détermination des paramètres de la transformation

Pour le cas du modèle classique de JMA : $c = 0$ et pour le cas du modèle modifié :

$c \neq 0$. Les équations (III. 12) et (III.13) s'écrivent sous cette forme:

$$(kt)^n = \begin{cases} \ln \frac{1}{1-y} & c=0 \\ \frac{1}{c} \left[\frac{1}{(1-y)^c} - 1 \right] & c \neq 0 \end{cases} \quad (\text{III. 15})$$

$$\text{d'où : } n \ln k + n \ln t = \begin{cases} \ln \ln \frac{1}{1-y} & c=0 \\ \ln \left[\frac{(1-y)^{-c} - 1}{c} \right] & c \neq 0 \end{cases} \quad (\text{III.16})$$

Ainsi, lorsqu'une transformation isotherme suit le modèle modifié de JMA, les paramètres cinétiques n , k et c peuvent être déterminés à partir de l'équation (III.16) ; la courbe de la fonction $\ln\left[\frac{(1-y)^{-c}-1}{c}\right] = f(\ln t)$ présente une allure linéaire de pente n .

III.2.5 Détermination de l'énergie d'activation

La cinétique de croissance peut être écrite sous la forme de la relation d'Arrhenius :

$$\frac{dy}{dt} = A(y) \exp\left(-\frac{Q(y)}{RT}\right) \quad (\text{III.27})$$

Où $A(y)$ est un facteur de fréquence qui dépend de la fraction transformée y , $Q(y)$ est une énergie qui dépend de y . A partir d'un taux transformé donné y_a on peut calculer l'énergie d'activation si l'on connaît t_{y_a} à différentes températures.

$$\ln\left(\frac{dy}{dt}\right) = -\frac{Q(y)}{RT} + \ln(A(y)) \quad (\text{III.18})$$

Cette expression est linéaire en fonction de $1/T$, la pente est égale à $-Q/R$.

Dans cette relation T est en K, sur la fig. III.5 on détermine graphiquement Q :

$$\text{Tan}(\alpha) = -Q/R.$$

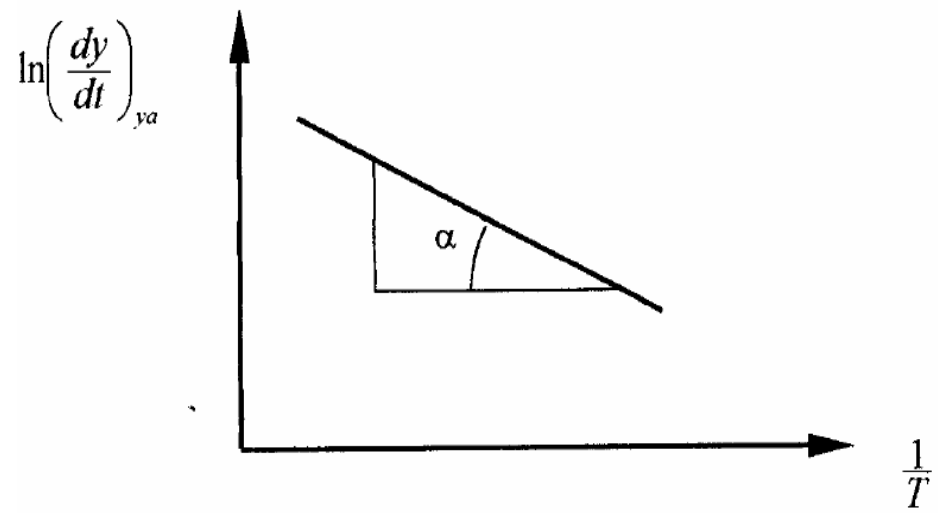


Figure III.5 détermination graphique de Q pour des conditions isothermes

Chapitre IV

Chapitre IV Matériau et Méthodes expérimentales

IV.1 Alliage étudié

IV.1.1 état de livraison

Nous avons utilisé pour notre étude un alliage ternaire Cu-Al-Ni fournit par TREFIMETAUX. Il a été élaboré dans un four à induction, puis filé à chaud. Le produit est un barreau cylindrique de 2 cm de diamètre. La composition massique nominale est donnée dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 Composition chimique de l'alliage étudié

<i>Composition chimique (% masse)</i>		
Cu	Al	Ni
82,37	13,3	4,33

Les échantillons, sous forme de rondelles ont été découpés perpendiculairement au sens du filage

IV.1.2 Traitements thermiques appliqués

Afin d'éliminer les effets de la mise en forme, l'alliage est homogénéisé à haute température (850°C) avec un maintien de 30 min. Ce traitement est suffisant pour dissoudre les éléments d'alliage et obtenir une phase austénitique (phase β) homogène. La durée de traitement à haute température provoque un fort grossissement constituant une dégradation des propriétés mécaniques de l'alliage. Cependant, dans le cas de notre étude, notre souci concerne les effets du vieillissement thermique plutôt que les propriétés mécaniques de l'alliage.

Après homogénéisation, les échantillons subissent soit un refroidissement lent (four coupé), soit une trempe à l'eau.

Le refroidissement lent est appliqué afin d'observer la structure d'équilibre et évaluer l'état structural. Cette étude préliminaire permet de préciser si la composition de l'alliage de réception est effectivement eutectoïde. En effet, s'il y a un écart à la composition eutectoïde, les phases d'équilibre susceptibles de se former lors des traitements de vieillissement ultérieures seront différentes.

La trempe permet de supprimer tout processus de diffusion empêchant toute transformation d'équilibre. La structure obtenue est uniquement martensitique. L'état de départ est obtenu après un bref revenu à 120 °C. Ce dernier traitement permet d'éliminer les contraintes issues de la trempe.

L'alliage ainsi obtenu subit deux types de traitements de vieillissement :

- a. Traitement par chauffage continu à une vitesse fixe en une seule pente ou deux pentes jusqu'à une température donnée suivie du refroidissement.

- b. Traitement en paliers isothermes pendant des durées échelonnées dans l'objectif de provoquer les phénomènes de précipitation jusqu'à un niveau donné puis rompre le processus par une trempe.

IV.2 Méthodes de caractérisation

Afin de suivre l'état de précipitation des phases d'équilibre, nous avons adopté deux méthodes de base :

- Méthode directe : permet de suivre les propriétés du matériau au moment de la transformation
- Méthode indirecte : cette méthode est généralement utilisée pour évaluer l'état structural du matériau une fois la transformation est arrêtée à un niveau donné par une trempe.

IV.2.1 Méthode directe

Les propriétés du matériau nous permettant d'évaluer l'état de vieillissement dans notre cas sont thermodynamiques (points de transformation, enthalpie, ...). Pour cela nous avons utilisé deux types d'appareils DSC (Differential Scanning Calorimeter)

- ✓ Un appareil de marque Cetaram type DSC131.
- ✓ Un appareil de marque Netzsch type DSC 204 F1 Phoenix.

La calorimétrie à balayage différentiel est une technique utilisée pour étudier les phénomènes liés aux changements de phases au cours d'un chauffage et/ou refroidissement. Les deux appareils utilisés fonctionnent sous atmosphère contrôlée et permettent des balayages, en température, compris

entre -150°C à 700°C pour différentes vitesses de traitements. Le schéma général du principe de fonctionnement est illustré dans la figure IV.1.

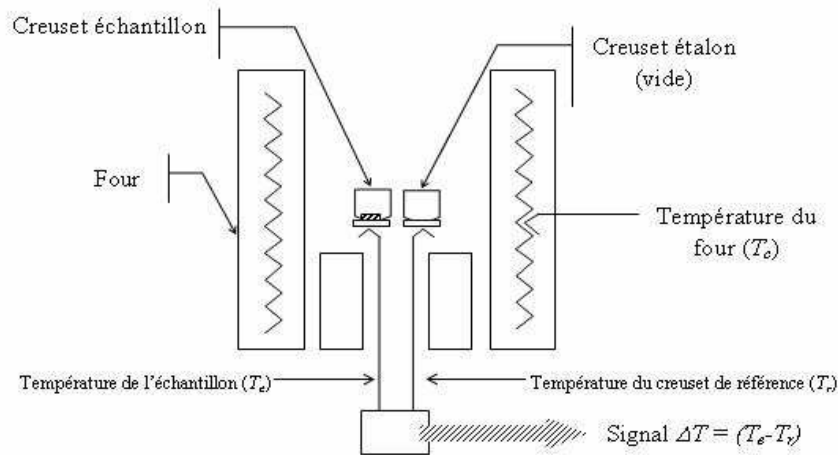


Figure IV.1 schéma de principe de la cellule de mesure de la DSC

L'appareil de DSC a été utilisé pour deux objectifs :

a. Evaluer les propriétés thermodynamiques du matériau après un traitement de vieillissement à une température fixe. Dans ce cas, l'échantillon vieilli subit un cycle de chauffage refroidissement à la vitesse constante de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. On évalue ainsi les points caractéristiques de la transformation au chauffage et au refroidissement, ainsi que les enthalpies échangées.

b. Suivre les propriétés thermodynamiques des transformations au chauffage et au refroidissement au cours de cycles successifs à une vitesse constante.

IV.2.2 Méthode indirectes

Les méthodes indirectes comprennent les observations métallographiques optiques et électronique, les analyses chimiques et radio cristallographiques. Dans le cas présent, nous avons adopté la métallographie optique pour une observation globale de la microstructure ainsi que les analyses d'image pour évaluer le taux de transformation. La microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET) nous a permis de mettre en évidence les microstructures fines de précipités dans les premiers stades de leur croissance. Une meilleure résolution a été obtenue par l'observation au MET. Le microscope électronique en transmission (MET) a été exploité pour l'analyse chimique et microdiffraction de ces mêmes précipités. La diffraction des RX (XRD) nous a permis d'analyser l'état cristallographique de la structure de trempe et également la structure obtenue après vieillissement.

IV.2.2.1 Métallographie optique

Nous avons utilisé un microscope métallographique de marque Olympus de type PROVIS. L'appareil est équipé d'une caméra CCD haute résolution et d'un microordinateur permettant la saisie et l'archivage des micrographies. Les échantillons ont été polis au papier abrasif et finis avec la pâte d'alumine avant d'être attaqués avec un réactif chimique préalablement préparé appelé "MI-14" dont la composition chimique est la suivante :

- 1g de trichlorure de fer (FeCl_3),
- 100 ml d'eau,
- 20 ml d'acide chlorhydrique concentré (HCl).

La durée de l'attaque est d'environ 10 seconds suivis d'un rinçage à l'éthanol puis d'un séchage à l'air comprimé.

IV.2.2.2 Microscope électronique à balayage

Pour mieux identifier les précipités nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de marque JEOL de type JSM-5800LV opérant à 20 kV. Le diamètre du faisceau utilisé est de 0,5 microns. Les échantillons préalablement enrobés sont attaqués par le MI-14. Puis nous avons disposé une couche d'argent de l'extrémité de chaque échantillon jusqu'à la base de l'enrobé afin d'assurer la conduction électronique entre l'échantillon et le support sur lequel repose l'enrobé. Un vide secondaire de l'ordre de 10^{-4} Pa est effectué dans l'enceinte. Les différentes micrographies prise lors de la caractérisation sont produites par des électrons secondaires.

IV.2.2.3 Microscope électronique à transmission

L'étude par microscopie électronique à transmission a été réalisée à l'aide d'un microscope de marque Philips CM200 opérant sous une tension de 200 kV. La procédure expérimentale pour la préparation des lames minces pour observation en microscopie à électrons transmis est la suivante :

Des disques de diamètre 03 mm sont découpés dans un échantillon qui a été aminci jusqu'à 0,1 mm d'épaisseur avec les papiers abrasifs 1200, 2400 et 4000.

Les lames obtenues après polissage mécanique sont ensuite amincies par attaque électrochimique à double jet d'une solution de 50% HNO_3 et 50% méthanol à -15°C . Les paramètres de la source de courant utilisé sont une tension de 10 V pour une intensité de 100 mA. Un capteur de lumière déclenche l'arrêt du polissage électrochimique dès qu'il y a passage de lumière donc perçage de la lame mince qui nous permet de voir la structure par transmission d'électrons dans le pourtour du trou.

Afin d'identifier les précipité observé au MET, on utilise la microdiffraction électronique. Le principe est basé sur l'interaction cohérente des électrons avec les atomes du cristal. Vu le caractère ondulatoire des électrons, ceux-ci interfèrent et donne une image de diffraction qui représente

le réseau réciproque (RR) du cristal irradié. Le plan tangent de ce RR à la sphère d'EWALD (SE) peut être observé sur un film photographique. Bien que la sphère d'EWALD de rayon $1/\lambda$ soit énorme, la limitation instrumentale ne permet d'enregistrer qu'une petite fraction du RR (voir figure IV.3). La distance entre l'origine et une tache de diffraction correspond à l'interdistance réciproque entre deux plans consécutifs (hkl) donc r_{hkl}^* .

Or

$$r_{hkl}^* = 1/d_{hkl} \quad (\text{IV.1})$$

Dans la pratique, la distance entre la préparation et le film est bien mesurable en mm et notée L. De même, la distance D entre l'origine et une tache de diffraction est également mesurable en mm.

On peut alors écrire :

$$LD = d\lambda \quad (\text{IV.2})$$

D'où :

$$d = LD/\lambda \quad (\text{IV.3})$$

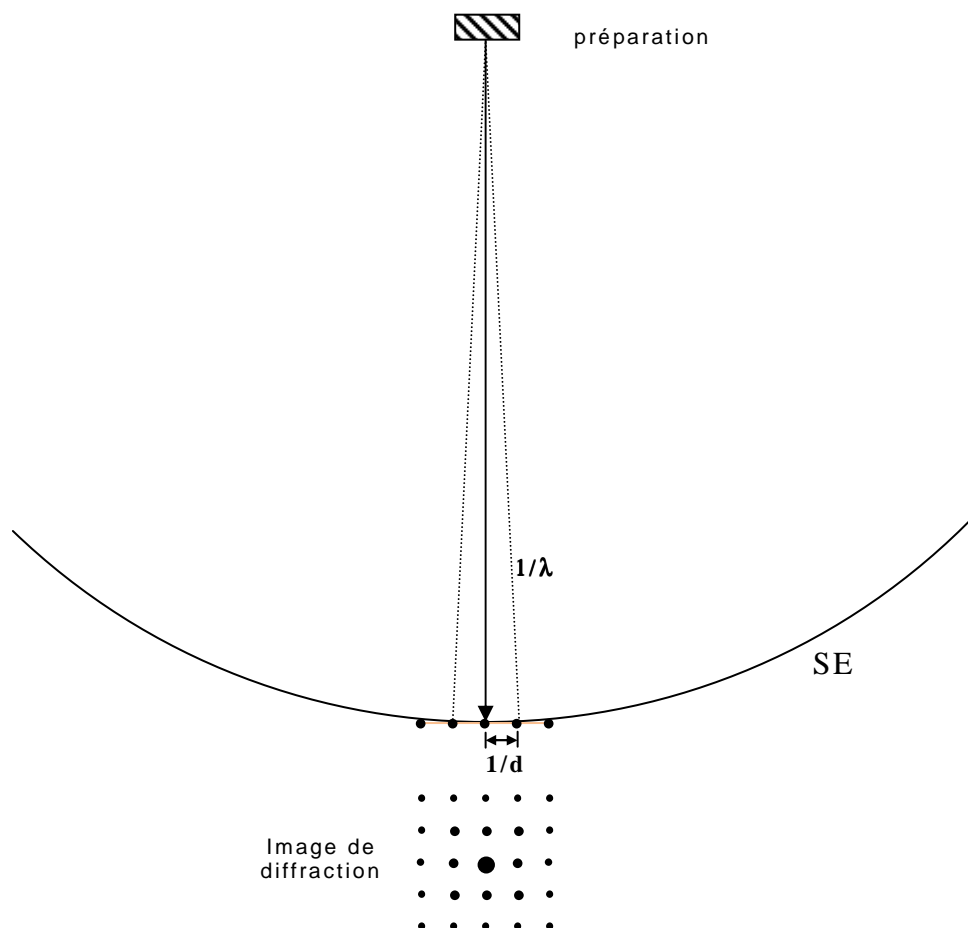


Figure IV.3 : principe de la formation de l'image de microdiffraction électronique.

IV.2.2.4 Diffraction des RX

Le principe de la diffraction des RX est le même que celui des électrons (voir figure IV.4). La principale différence réside dans la longueur d'onde de la radiation incidente. Cette longueur d'onde, beaucoup plus longue que celle des électrons, limite l'ordre de diffraction au nombre 1 ou 2. Cependant, la taille du faisceau de RX étant importante et peut toucher un grand nombre de cristallites. Elle permet de ce fait d'obtenir une information globale sur l'état

cristallin du matériau soit monophasé soit polyphasé. Le diffractomètre utilisé est de marque Seifert XRD 3003 PTS. Cet appareil, à quatre degrés de liberté, utilise la raie $K\alpha$ du cuivre avec filtre de nickel, de focalisation 8 mm. Le détecteur utilisé est de type linéaire. Nous avons caractérisé l'ensemble des échantillons trempés et vieillis de l'alliage à l'aide de ce diffractomètre.

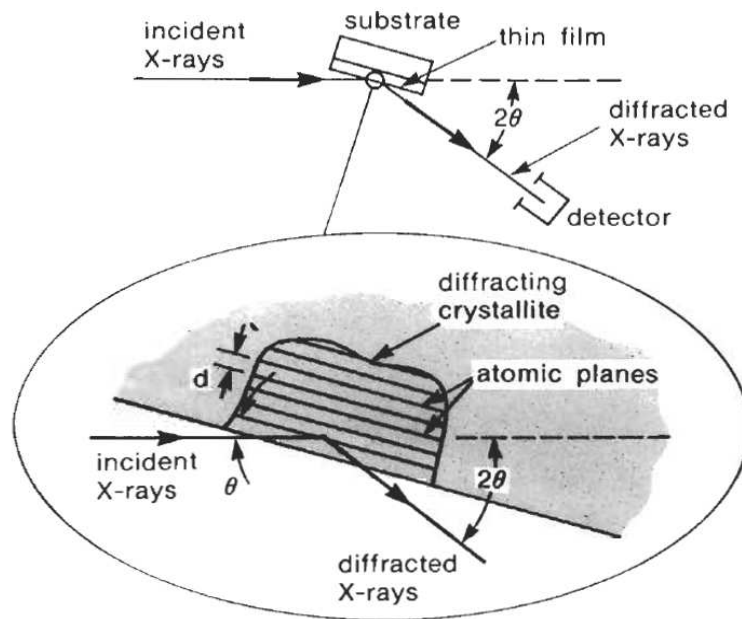


Figure IV.4 : Schéma de principe de la cellule du dispositif de DRX

Chapitre V

Chapitre V Etat structural du matériau

V.1. Introduction

Les propriétés de thermoélasticité d'un AMF dépendent de la structure qui, elle-même dépend de la composition chimique. Or, la composition donnée par le fournisseur, n'est que nominale car une variation de 1% de la teneur en Al peut déplacer le point M_s de plus de 150 °C [BOU98]. En toute rigueur, dans le cas des AMF deux à trois chiffres après la virgule dans la teneur en Al sont nécessaires. On sait par ailleurs que la teneur en Ni est ajusté pour viser une composition eutectoïde. L'étude de l'état structural à l'équilibre permet de vérifier si l'alliage est bien eutectoïde. On peut également vérifier s'il y a un écart à droite ou à gauche de l'eutectoïde. En effet, s'il y a un écart important, la température maximale de mise en solution doit être plus élevée, et la trempe plus sévère pour éviter les phases nocives au comportement mécanique et même thermoélastique du matériau. La martensite issue de la trempe ainsi que ses propriétés thermoélastiques, sont considérées comme l'état de référence car toutes modifications de la microstructure affectent ses propriétés en terme de points de transformation, enthalpie etc.

V.2 Structure de l'équilibre

Afin de mieux situer la composition chimique de l'alliage objet de notre étude, il est préférable d'observer la microstructure de l'état d'équilibre par métallographie. Cette technique permet de préciser si l'alliage est hypo ou hypereutectoïde. La qualité de l'alliage peut être ainsi évaluée. En effet, la présence de la phase Cu_9Al_4 (alliage hypereutectoïde) et la phase NiAl (alliage hypoeutectoïde) fragilisent le matériau et atténuent ses propriétés thermoélastiques, ainsi que la durée de vie en service.

Pour obtenir l'état d'équilibre, un échantillon est porté à une température relativement élevée (850 °C) pour permettre de se situer rigoureusement dans le domaine monophasé β . Par ailleurs, cette température étant relativement élevée (environ 300 °C au dessus du palier eutectoïde), la mobilité des joints de grains est accélérée. Le résultat est un grossissement important des grains de phase mère. Le temps de maintien est fixé à 30 min pour permettre une homogénéisation complète de la matrice. Ce traitement est suivi d'un refroidissement très lent (dans le four éteint).

La microstructure issue de ce traitement est présentée dans la figure V.1 où apparaît une structure lamellaire rappelant celle de la perlite des aciers au carbone. On remarque en effet que dans l'ensemble la structure est similaire à celle de la perlite des aciers. Cette structure est donc bien eutectoïde constituée de lamelles alternées de phase α et de phase γ_2 (Cu_9Al_4). Cependant, on peut constater que les joints de grains sont occupés par la phase α . Ceci indique clairement qu'en premier lieu, les anciens joints de grains de la phase mère β constituent les sites privilégiés pour la germination de la phase α . Cette opération enrichit la phase mère en Al jusqu'à atteindre la composition eutectoïde. La formation de la structure lamellaire $\alpha + \gamma_2$ se produit alors. De cette constatation, on peut conclure que la composition chimique du matériau est légèrement hypoeutectoïde. En effet, si la composition chimique était hypereutectoïde on aurait observé aux joints de grains la phase γ_2 essentiellement. Ces deux phases peuvent être aisément

distinguées par leur contraste : la phase α est claire, alors que la phase γ_2 apparaît plus foncée.

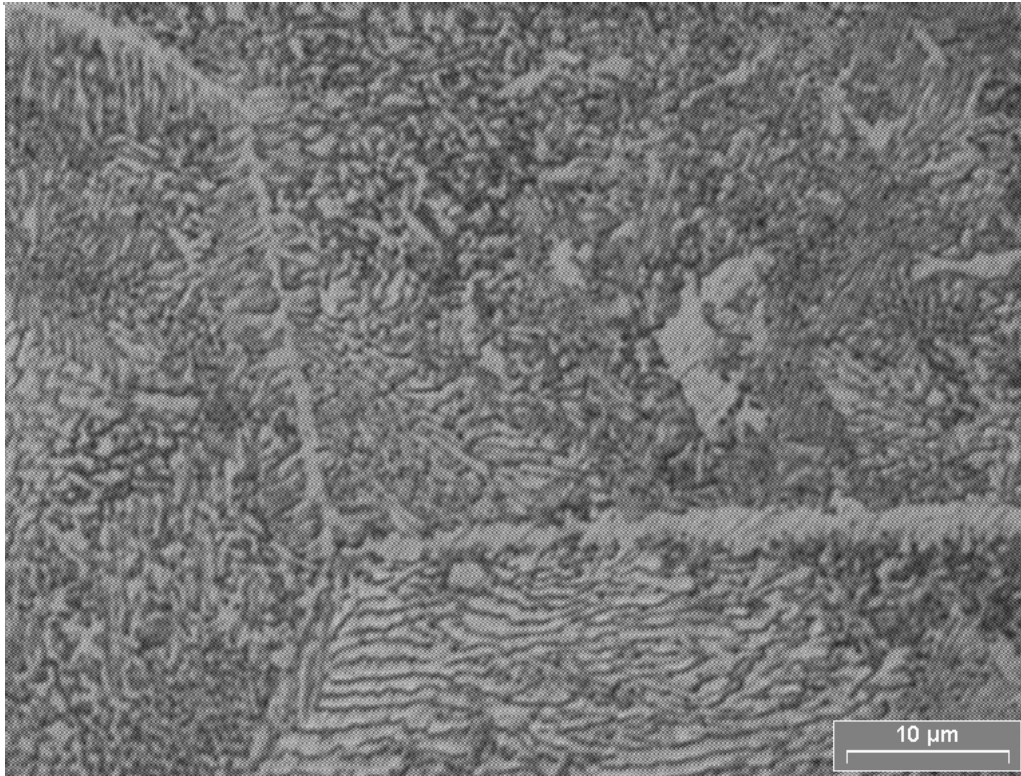


Figure V.1: Structure d'équilibre de l'alliage eutectoïde obtenue après homogénéisation pendant 30 min à 850 °C suivie d'un refroidissement dans le four coupé.

Ce qui attire notre attention dans cette structure est que les distances inter lamellaires sont uniformes dans la même colonie, mais différent d'une colonie à une autre. L'explication de ces différences réside dans l'orientation de ces colonies par rapport à la surface. En effet, les lamelles d'une colonie sont obliques par rapport à la surface, elles paraissent plus espacées. La cinétique de formation des colonies agit sur l'interdistance entre deux lamelles voisines. Cette cinétique est également liée à la vitesse de refroidissement. Plus cette vitesse est lente, plus l'interdistance augmente et inversement.

En observant le diagramme de diffraction des RX, la présence des deux phases d'équilibre ($\alpha + \gamma_2$) confirme bien les observations métallographiques. On constate également que l'amplitude des pics de diffraction de la phase α est plus importante que ceux de la phase γ_2 (voir figure V.2). Pour confirmer cette hypothèse on utilise la relation d'*Alexander* [CHR75] pour déterminer la teneur en Al nécessaire pour obtenir une composition eutectoïde :

$$(at. \% Al) = 23,7 + 0,73 (at. \% Ni)$$

En remplaçant la teneur en Ni on trouve une teneur en Al 26.59 Atome %. Cette teneur n'est pas très éloignée de la teneur réelle de l'alliage (26.45 atome%) (Voir tableau IV.1). Dans la pratique, c'est la teneur en Ni qui doit être ajustée pour que le produit soit eutectoïde. Dans ce cas la relation d'*Alexander* donne une teneur en Ni 4.39 atome% au lieu de 4.33 atome% dans le matériau étudié. La différence entre ces deux teneurs est relativement faible mais suffisante pour ajuster la composition sur le point eutectoïde. Si par contre, on ajuste la teneur en Al, on risque de déplacer le point Ms de plusieurs dizaines de degrés.

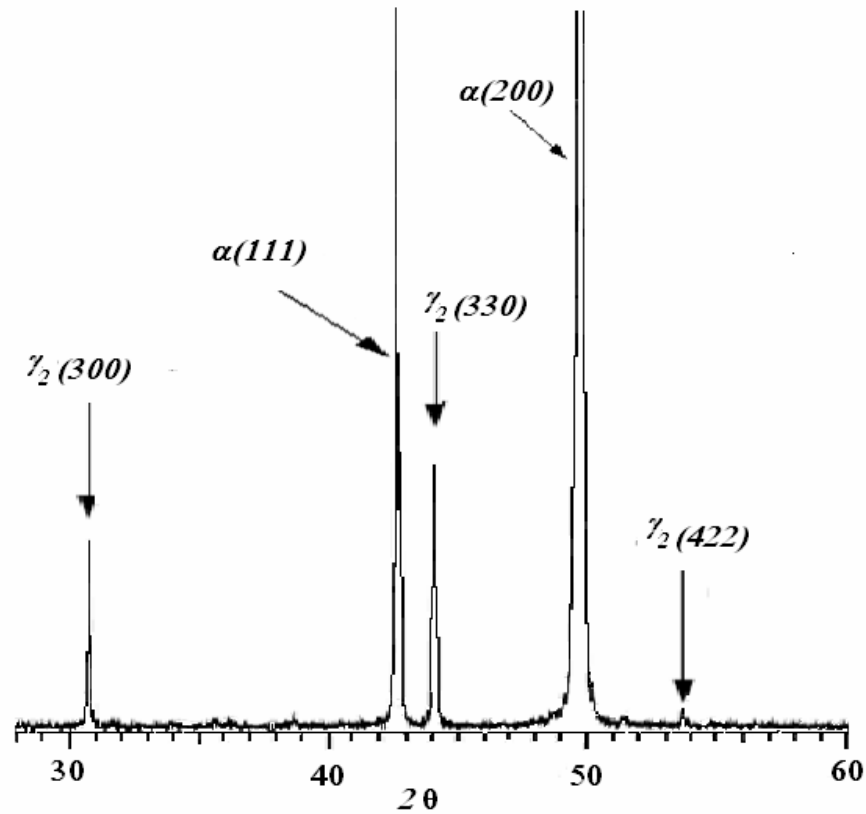


Figure V.2 : Diagramme de diffraction des RX de la structure d'équilibre

V.3. Structure de trempe

La structure de trempe est obtenue par refroidissement rapide depuis la température de 850°C. Le fluide de refroidissement est l'eau à 25°C. La durée d'homogénéisation est toujours fixée à 30min.

V.3.1 Etat structural

La structure métallographique obtenue (Figure V.3) montre une structure martensitique en plaquettes orientées. Cette structure est typique d'une transformation martensitique avec formation de *variantes autoaccommodantes*. Le terme de « variantes » ne signifie pas une structure

différente. Il indique seulement que la plaquette de martensite est cristallographiquement orientée selon une direction différente de celle de la plaquette voisine.

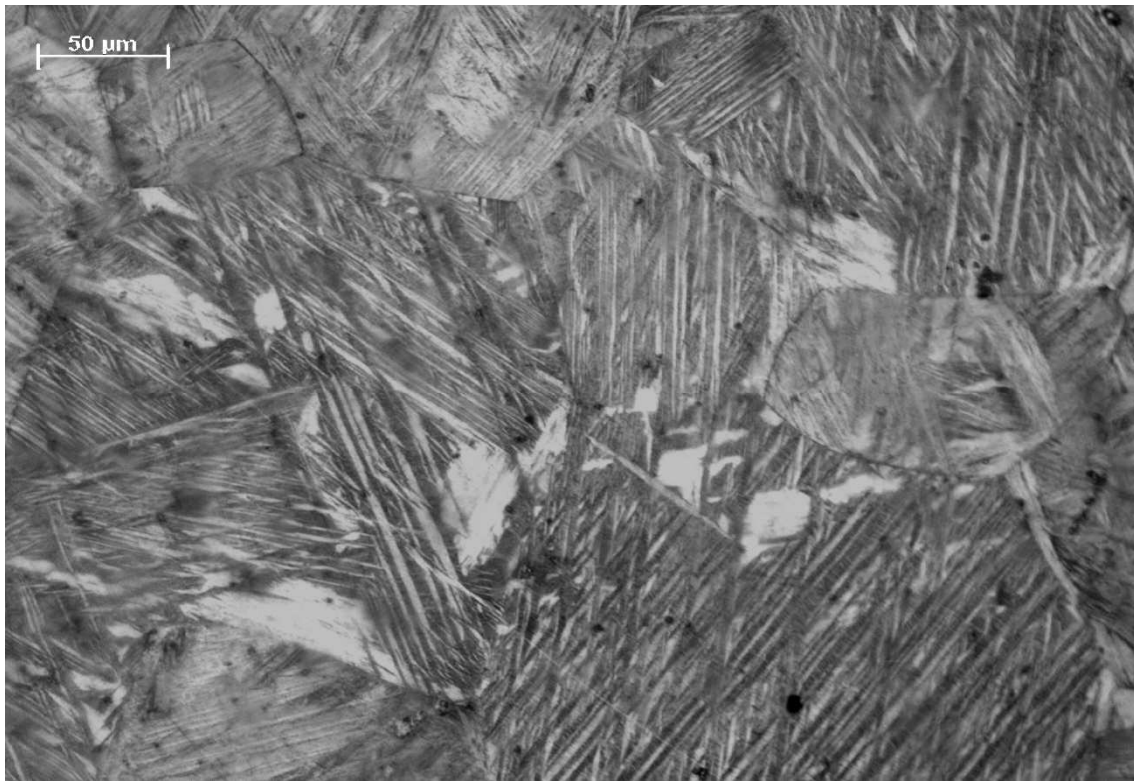


Figure V.3 Micrographies optiques de la structure hors équilibre (de trempe) de l'alliage.

Par ailleurs, le terme « autoaccommodantes » précise que l'interface entre les deux variantes est parfaitement cohérente. En effet le cisaillement de la structure de la phase mère entraîne une déformation élastique qui induit une réorientation du plan d'accrolement. La poursuite de la croissance de la martensite s'effectue alors selon une direction différente entraînant la formation d'une deuxième variante. La figure V.4 donne une vue schématique de la croissance de deux variantes de martensite au sein de la phase austénitique (phase mère).

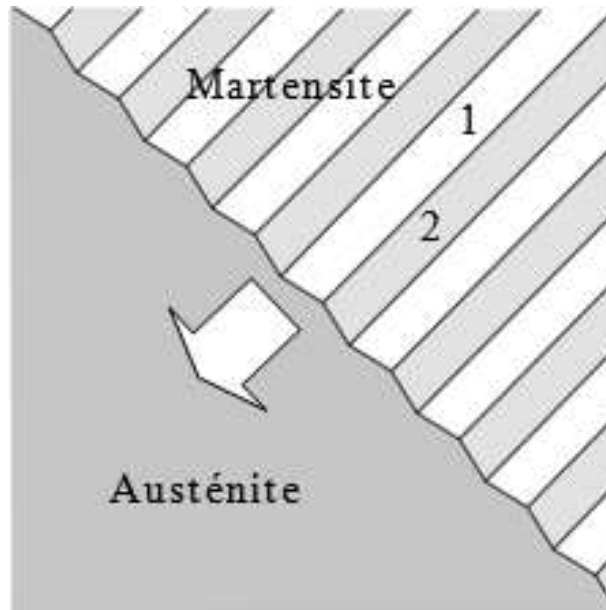


Figure V.4 : Vue schématique de la croissance de deux variantes (1) et (2) de martensite au sein de la phase mère austénitique. La flèche indique le sens de la croissance de la martensite.

Selon le principe qui postule que les variantes issues d'un même grain d'austénite appartiennent au même grain de martensite, on peut constater que dans un même grain de martensite on peut dénombrer plusieurs variantes autoaccommodantes. Le nombre total de variantes susceptibles de se former dépend étroitement de la structure cristalline de la phase mère. Dans notre cas, la phase mère β_I possède une structure cubique. De ce fait, le nombre total de variantes autoaccommodantes peut atteindre 24. Chaque variante est orientée selon une direction principale distincte. Le plan de jonction entre deux variantes adjacentes forme un joint parfaitement cohérent.

L'analyse par DRX d'un échantillon ayant subi la trempe (figure V.5) montre une structure essentiellement du type β'_1 . Le réseau de cette martensite est formé d'un empilement de plans compact selon la séquence déjà décrite (§1.2.2). La martensite γ'_1 peut coexister avec β'_1 prévu par le diagramme de phases hors équilibre. Cependant, dans notre cas, la martensite γ'_1 n'a pas été identifiée par diffraction des RX.

Pour cette raison nous constatons que la raie (0 0 18) est fortement intense. La structure de cette martensite possède un comportement thermoélastique médiocre, comparé à celui de la martensite β'_1 .

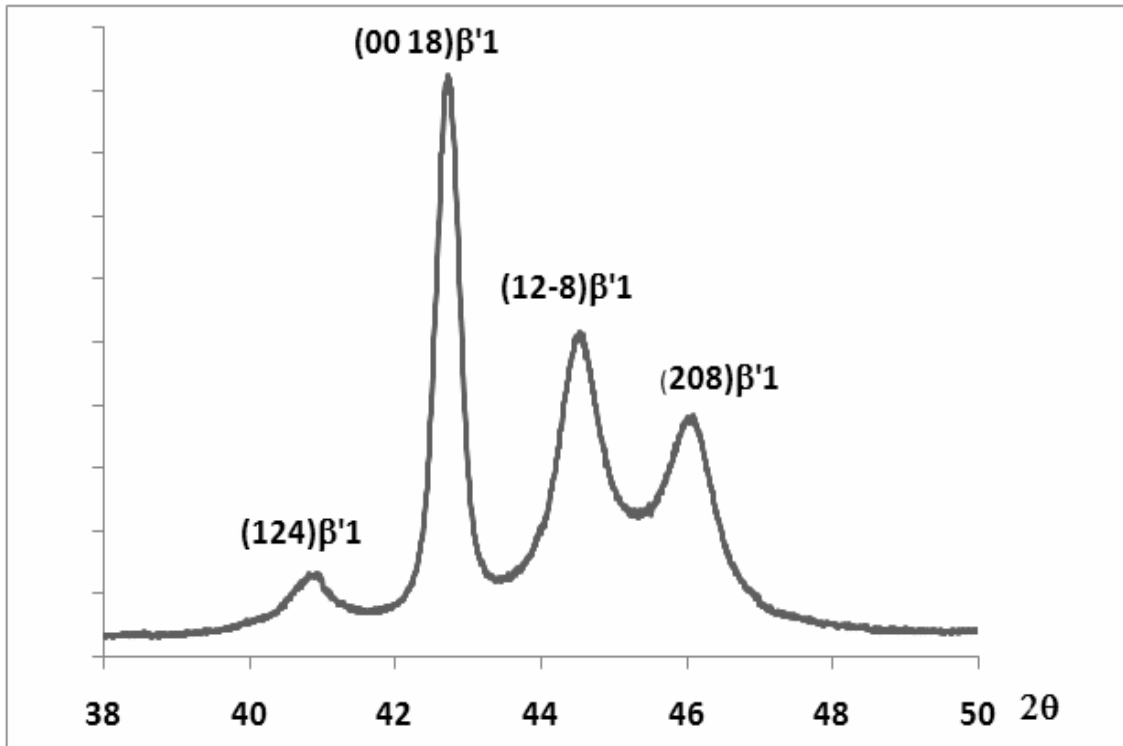


Figure V.5 Diffractogramme des RX de la structure obtenue par trempe à l'eau depuis la température de 850°C.

V.3.2 Propriétés thermoélastiques

L'analyse par DSC (voir figure V.6) montre que lorsqu'on applique un cycle de chauffage – refroidissement, la martensite subit une transformation réversible. La méthode de mesure des points de transformation adoptée dans notre cas est basée sur l'intersection de la tangente à la ligne de base avec la tangente du pied du pic de transformation (méthode *on set*).

Les modifications de pentes sont repérées grâce à la courbe dérivée.

L'enthalpie de la réaction est déduite à partir de l'aire du pic de transformation. L'hystérésis Z entre la transformation au chauffage et la transformation au refroidissement se déduit à partir des sommets des pics :

$$Z = T_A - T_M$$

Où :

T_A la température du pic de transformation martensite-austénite

T_M la température du pic de transformation austénite- martensite

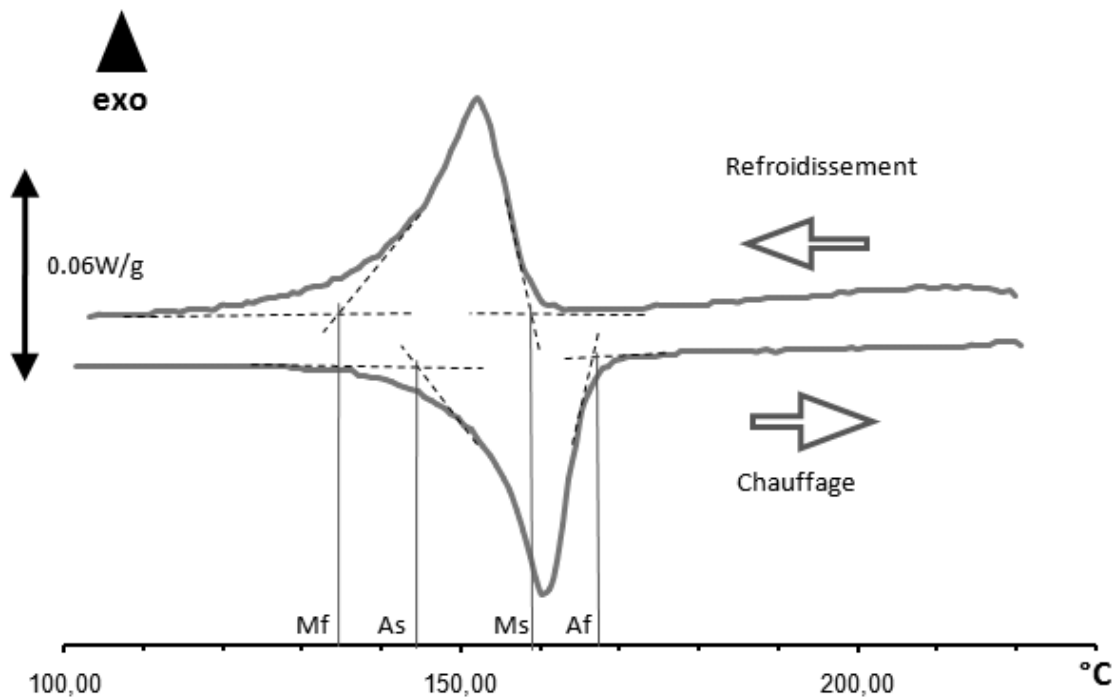


Figure V.6 : Diagramme DSC obtenu lors d'un cycle thermique de chauffage refroidissement à la vitesse de 5°C/min. la température maximale atteinte est 220 °C.

Les résultats des mesures donnés dans le tableau V.1 montrent que la martensite issue de la trempe à l'eau (martensite β'_1) possède des propriétés de thermoélasticité à température élevée ($M_s = 158$ °C). L'hystérésis de la transformation est relativement faible ($Z = 9$ °C). De même, l'étalement de la transformation au chauffage et au refroidissement n'est que 24 °C environ.

**Tableau V.1 : propriétés thermoélastiques de la martensite β'_1
mesurées à partir du diagramme DSC**

Chauffage				Refroidissement				
As (°C)	Af (°C)	T_A (°C)	$\Delta H^{M/A}$ (J/g)	Ms (°C)	Mf (°C)	T_M (°C)	$\Delta H^{A/M}$ (J/g)	Z (°C)
144	168	160	9,2	158	134	151	9,3	9

V.4 Conclusion partielle

D'après ce qui précède, nous pouvons conclure ce chapitre comme suit :

- La composition chimique du matériau objet de notre étude est sensiblement eutectoïde.
- La microstructure de trempe est martensitique du type β'_1 essentiellement.
- Le matériau peut être considéré comme un AMF de haute température.

Chapitre VI

Chapitre VI Comportement au vieillissement

VI.1 Introduction

Afin de situer la problématique et fixer les objectifs de notre étude, nous nous sommes appuyés sur le diagramme DSC correspondant à un chauffage lent (2°C/min) depuis l'ambiante jusqu'à une température du domaine monophasé β [BOU98]. Le traitement lent a été choisi afin de permettre de visualiser toutes les évolutions qui se produisent au sein du matériau depuis la température ambiante jusqu'à 650 °C. En effet, sur le diagramme DSC de la figure VI.1, apparaissent plusieurs évolutions endothermiques et exothermiques dénommées A, B, C, D, et E :

- L'évolution A apparaît aux environs de 160°C, et correspond à la réversion de la phase martensitique en phase austénitique.
- La poursuite du chauffage entraine une évolution faiblement exothermique et très étalée (B) et se manifeste dans le domaine de température 225 – 350 °C environs. D'après [BOU98,REC04], cette transformation correspond à la formation de précipités semi cohérents riches en aluminium.

- L'évolution C qui suit apparaît entre 350 et 450 °C. Cette transformation semble endothermique et correspondrait selon [BOU98] et [RE04] à la redissolution partielle des précipités cohérents formés antérieurement.
- L'évolution D correspond à la décomposition complète de la phase β en ses constituants d'équilibre ($\alpha + \gamma_2$) [BOU98, PER05].
- Enfin, l'évolution E est très localisée dans un domaine restreint en température et correspond à la transformation eutectoïde inverse ; ($\alpha + \gamma_2$) se recombinent pour former la phase β stable aux hautes températures.

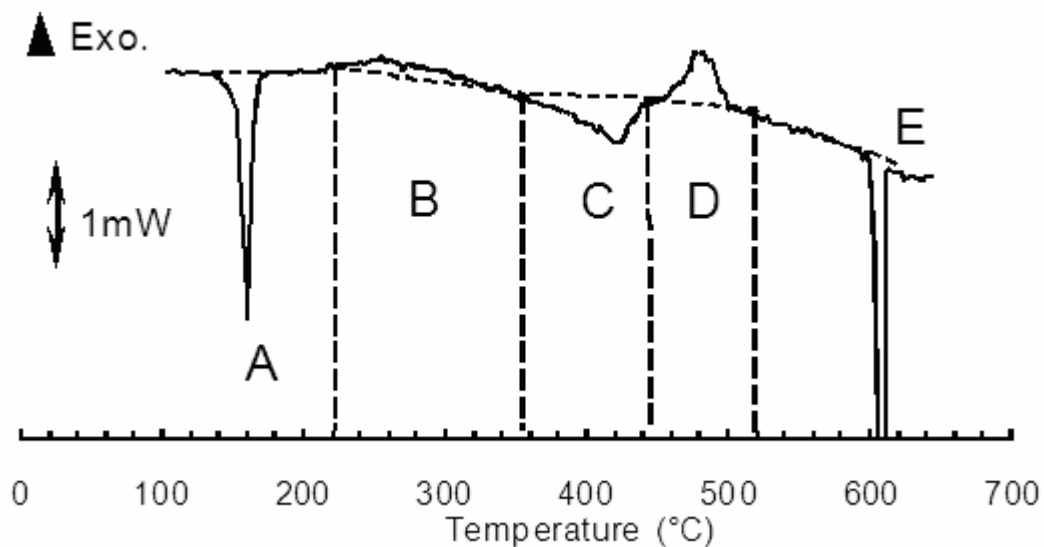


Figure VI.1 Diagramme DSC au chauffage lent de la structure préalablement trempée montrant les différentes évolutions qui se produisent au sein du matériau [BOU98].

Le domaine de température qui a retenu notre attention correspond à l'évolution C. En effet, le phénomène endothermique enregistré suppose qu'il

s'agit d'une dissolution [BOU98,RE04]. Pourtant, la phase β est métastable dans ce domaine. D'ailleurs, nous constatons qu'il y a une décomposition totale de la phase β à une température supérieure (évolution D). La question est savoir ce qui se passe-t-il durant l'évolution C. D'où l'objectif principal de notre étude. Pour atteindre nos objectifs et donner une interprétation aux phénomènes qui se produisent au sein de la matrice austénitique, nous avons appliqué à la structure de trempe divers traitements :

I. Un cycle thermique à deux pentes au chauffage (traitement I) : la première pente à 5°C/min jusqu'à la température 450 °C suivie d'une pente plus lente (0.5°C/min) jusqu'à 480°C. Le refroidissement s'effectue à 5 °C/min.

II. Cycle thermique à pente unique (5°C/min) au chauffage et au refroidissement (traitement II) : dans ce cas, on varie la température maximale.

III. Traitements isothermes (traitement III) : l'échantillon est porté rapidement à la température maximale, maintenu à cette température pendant des durées échelonnées suivi d'un refroidissement rapide.

VI.2 Effet d'un cycle à deux pentes de chauffage

Ce traitement a été réalisé entièrement en DSC sous atmosphère d'azote (traitement I). La figure VI.2 donne le diagramme DSC issu de ce traitement. Sur le diagramme du chauffage, on distingue bien les deux premières évolutions (A et B) correspondant respectivement à la transformation inverse de la martensite et la formation de précipités riches en aluminium. Par contre, l'évolution C semble inachevée en raison du changement de vitesse de chauffage. Cette anomalie est due au fait que l'appareil doit compenser les flux thermiques au moment du changement de pente.

Au cours de la deuxième rampe de chauffage, on enregistre une évolution exothermique. Un zoom de cette évolution est présenté dans la

figure VI.3. La mesure de l'enthalpie dégagée lors de cette transformation est voisine de celle de la transformation eutectoïde inverse. Durant le refroidissement, aucune transformation n'est décelée. On conclut donc que la décomposition de la phase mère selon la transformation $\beta \Rightarrow \alpha + \gamma_2$ est complète. La vitesse de chauffage lente ($0.5^\circ\text{C}/\text{min}$) permet d'achever prématurément la décomposition totale de l'austénite.

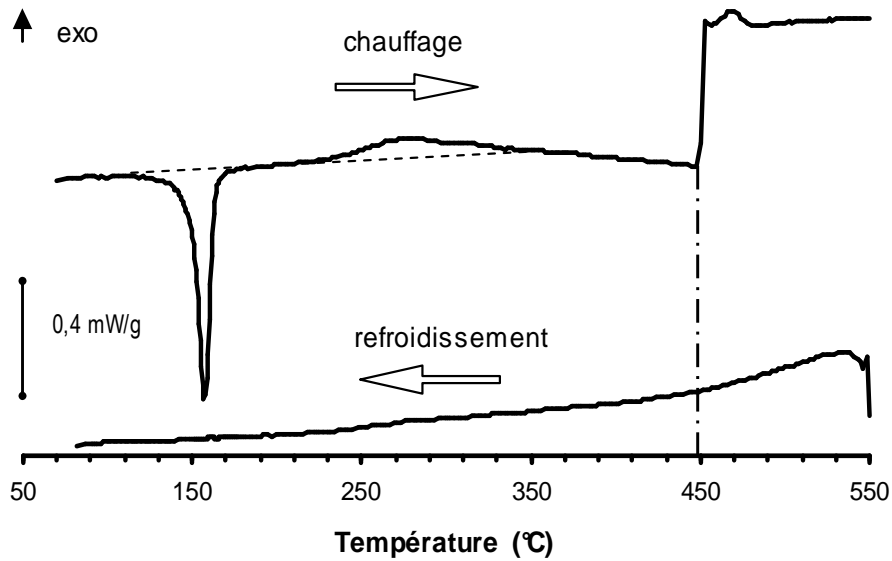


Figure VI.2 : Diagramme DSC de chauffage à deux vitesses ($5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 450 et $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ de 450 à 550°C) suivi d'un refroidissement à $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

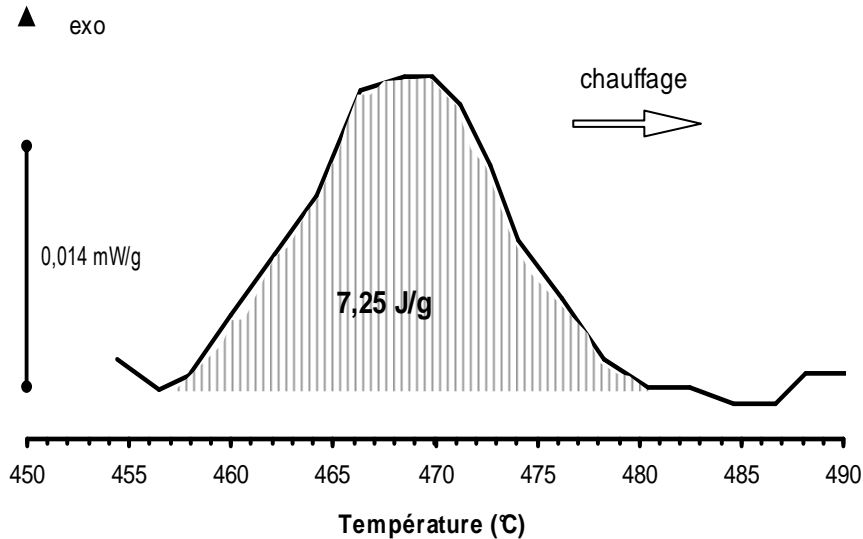


Figure VI.3 : Zoom du chauffage lent à $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre 450 et 485°C .

VI.3 Effet de cycles à pente unique

L'effet de la température maximale de traitement affecte directement les propriétés thermodynamique de l'alliage, pour mettre en évidence cet effet nous avons réalisé les traitements suivant ; des chauffages continus en DSC de l'ambiante à 220°C , à 350°C et à 450°C (traitement II). Les thermogrammes DSC obtenus sont groupés dans la figure VI.4.

On remarque le déplacement des points de transformation martensitique vers les hautes températures. Cette évolution s'explique par la précipitation de nouvelles phases riches en aluminium ce qui réduit le taux de cet élément dans l'austénite, augmentant ainsi son instabilité, ce qui la transforme prématurément en martensite. Ce phénomène a été observé par plusieurs auteurs lorsque la structure de trempe est soumise à un traitement de vieillissement en phase austénitique [BOU98, RE04, PER05].

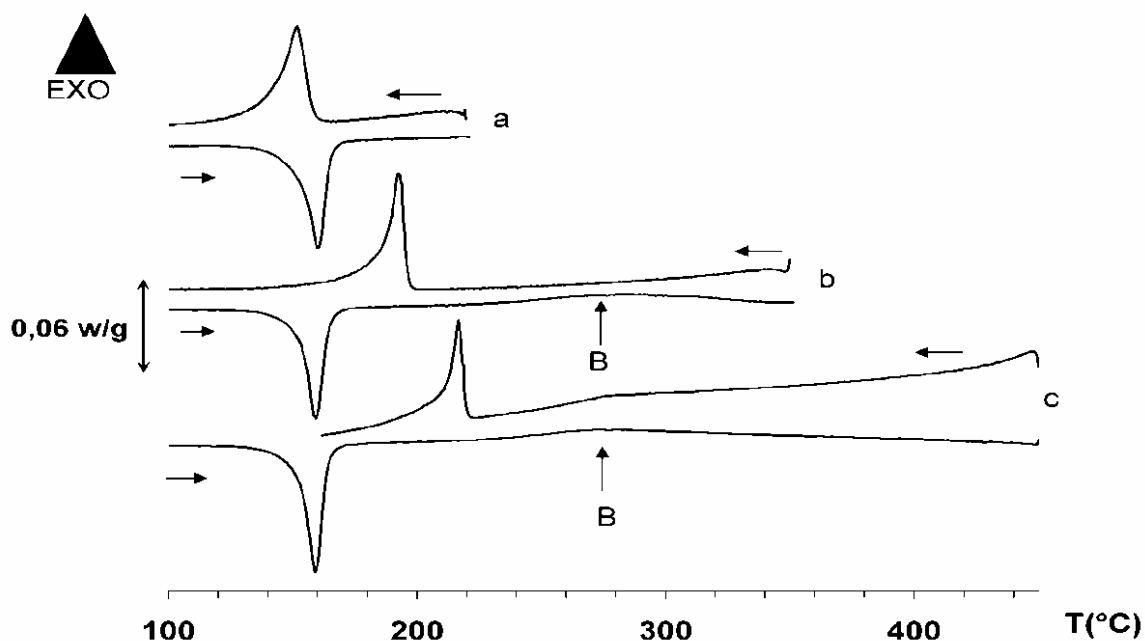


Figure VI.4 : Diagrammes DSC de chauffage/refroidissement à 5°C/min pour: (a) $T_{\max} = 220$ °C, (b) $T_{\max}=350$ °C et (c) $T_{\max} = 450$ °C.

Pour le cycle (a), la température maximale est de 220°C, on enregistre une hystérésis Z de l'ordre de 9°C. Comme nous l'avons mentionné plus haut, le comportement thermoélastique de la martensite reste acceptable comparé à celui d'autres types d'AMF lorsque la température maximale ne dépasse pas 220°C. Remarquons ici que la température 220 °C est juste à la limite de l'évolution B. Cela nous amène à conclure que si la température maximale reste inférieure à 220 °C, la phase austénitique garde une bonne stabilité. En effet les travaux de [BOU98] montrent que les propriétés thermoélastiques de ce type d'AMF ne subissent que de très faibles modifications même après plus de deux mois de maintien à une température de 225°C. D'après [BOU98], toute transformation par diffusion est interdite à cette température. Les seules modifications possibles sont :

- la remise en ordre aux proches voisins,
- l'élimination des contraintes de trempe par montée des dislocations,
- la ségrégation des lacunes de trempe au niveau des interfaces.

La température maximale choisie pour le cycle (b) 350°C se trouve juste à la frontière supérieure au domaine d'apparition de l'évolution B. Dans ce cas, nous constatons que les points M_s et M_f sont déplacés de plusieurs dizaines de degrés de sorte que l'hystérésis Z mesurée entre la transformation au chauffage et celle au refroidissement devient négative (voir tableau VI.1). Ce déplacement des points de transformation a déjà été mentionné par d'autres auteurs [REC04, BOU98]. Cette constatation est interprétée par la formation de précipités riches en aluminium. La nature des précipités formés à ce stade n'est pas encore complètement définie. Pourtant, leur effet est très significatif puisqu'ils modifient considérablement les propriétés thermoélastiques du matériau.

En chauffant le matériau à une température plus élevée, en l'occurrence à la frontière supérieure de l'évolution C, on constate que les points M_s et M_f se déplacent encore davantage (tableau VI.1) de sorte que Z atteint -56°C. Ceci signifie que la matrice a subi un processus de précipitation la rendant encore plus pauvre en aluminium. Or, d'après le diagramme DSC de la figure VI.1, il s'agit d'une réaction endothermique synonyme d'une transformation par dissolution. Par ailleurs, les différentes études [ROD89, MOR92, BOU98, REC04] montrent le fait qu'un vieillissement en phase austénitique conduit à la formation de précipités d'équilibre. Finalement, si nous voulons tenir compte de ses conclusions, nous pouvons supposer que les phénomènes qui se produisent dépendent des conditions du traitement de vieillissement. En effet, ces processus sont différents lorsqu'il s'agit d'un chauffage continu ou d'un maintien isotherme. Les processus sont complexes selon la température maximale du vieillissement et la durée de séjour de la microstructure dans l'intervalle 350-450°C. En d'autres termes, la vitesse de chauffage doit également avoir une influence sur le processus de précipitation.

**Tab IV-1 : évolution des paramètres de la transformation
martensite/austénite selon la température maximale atteinte.**

Chauffage					Refroidissement				
échantillons	As (°C)	Af (°C)	T_A (°C)	ΔH^{M/A} (J/g)	Ms (°C)	Mf (°C)	T_M (°C)	ΔH^{M/A} (J/g)	Z (°C)
(a) T _{max} =220°C	144	168	160	9,2	158	134	151	9,3	9
(b) T _{max} =350°C	144	168	160	9,2	198	182	192	6	-33
(c) T _{max} =450°C	144	168	160	9,2	220	197	216	5,3	-56

VI.4. Effet du vieillissement isotherme

L'effet d'un maintien isotherme (traitement III) en phase mère dans le domaine de températures de l'évolution C conduit à la décomposition progressive de l'austénite pour donner un mélange de phases d'équilibre $\alpha + \gamma_2$. Cette évolution dépend à la fois de la température maximale et de la durée de vieillissement. Pour évaluer les effets du vieillissement dans ce domaine, nous avons choisi d'appliquer les traitements de vieillissement aux températures 350, 380 et 400°C.

VI.4.1 Vieillissement à 350°C

Afin de suivre l'évolution des propriétés thermiques et évaluer l'influence sur la thermoélasticité du matériau, nous avons procédé au

vieillissement isotherme dans l'appareil DSC. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont fixées à 5°C/min tandis que les durées de maintien à 350 °C sont fixées à 15, 20, 30, 60 et 120 min.

Les résultats obtenus montrent un décalage des points de transformation martensitique vers les hautes températures. La figure VI.5 montre l'évolution des pics de transformations après des séjours croissants à 350°C.

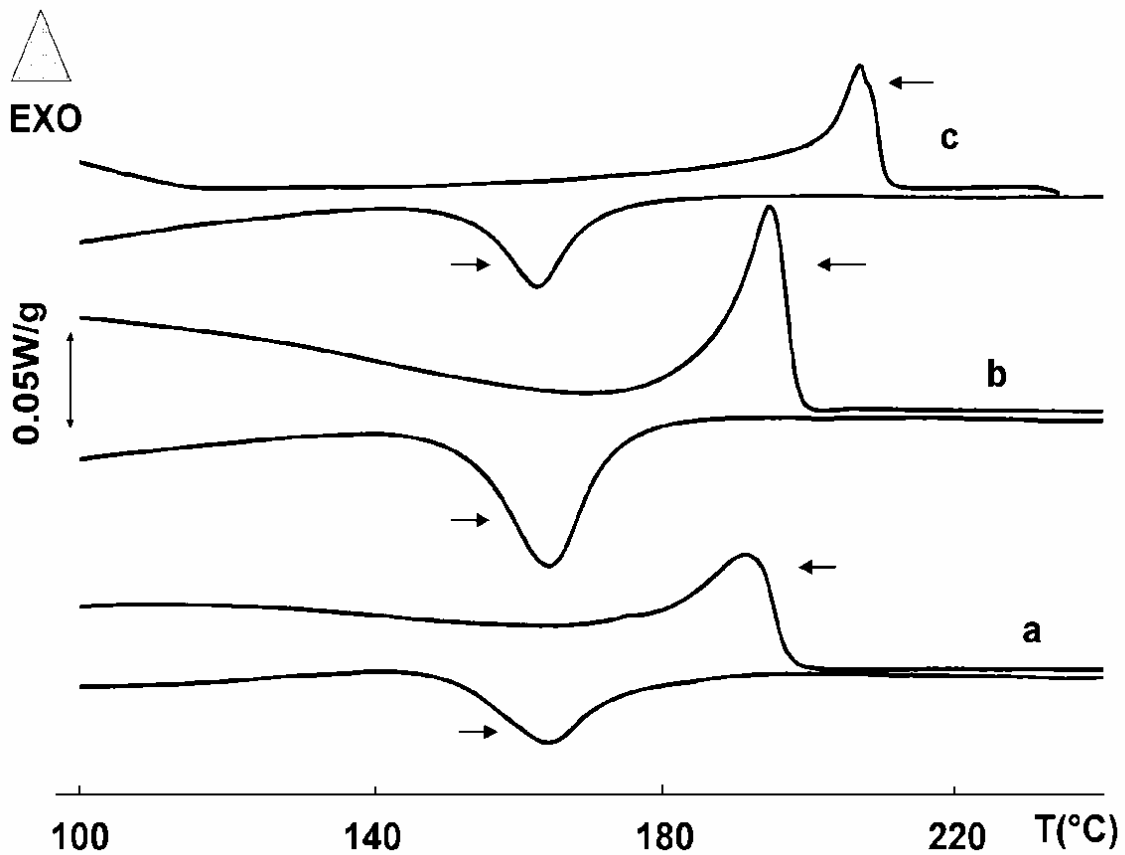


Figure VI.5 Cycles chauffage/maintien à 350°C/refroidissement en DSC à 5°C/min. Les durées de maintien sont : (a) 15 min ; (b) 20 min et (c) 120 min.

En suivant l'évolution du sommet du pic de transformation au refroidissement (T_M) relatif à la réaction austénite \rightarrow martensite, on constate un déplacement rapide durant les premières 20 min de maintien à 350 °C, puis

qui évolue très lentement vers une valeur limite proche de 210°C (figure VI.6). Ces deux parties peuvent être attribuées aux phénomènes de germination et de croissance des précipités. En effet, la première partie correspond à la germination des précipités. D'après la relation VI.1, la cinétique de cette germination est fonction de l'énergie libre d'activation (ΔG^*) pour la formation d'un germe stable, de l'énergie d'activation pour la migration des atomes (U_I), et d'un paramètre de fréquence ω .

$$I = \omega \exp \left(-(U_I + \Delta G^*) / kT \right) \quad (\text{VI.1})$$

qui peut s'écrire sous la forme :

$$I = \omega \exp \left(-U_I / kT \right) \exp \left(-\Delta G^* / kT \right) \quad (\text{VI.2})$$

En tenant compte du fait que ω influe peu devant le terme en exponentiel, et que U_I varie peu avec la température, le pouvoir de germination passe par un maximum à une température inférieure à la température d'équilibre. Dans le cas présent, la température de traitement 350°C est très inférieure à la température d'équilibre correspondant au palier eutectoïde à 567°C, ce qui implique que la barrière d'énergie à la germination (ΔG^*) est relativement basse. Par conséquent, les effets antagonistes de ΔG^* et de U_I correspondent bien au domaine de température où la cinétique de germination est maximale, ce qui favorise la formation d'un grand nombre de germes au sein de la matrice austénitique.

Ces germes se forment préférentiellement (comme nous le verrons plus loin) dans les joints de grains. La deuxième partie de la courbe d'évolution de T_M correspond à la croissance des précipités. On sait que la croissance des précipités nécessite le drainage par diffusion des atomes d'Al à travers la matrice. Or à la température de 350°C l'énergie d'activation pour la diffusion

est encore faible, ce qui explique la lenteur du déplacement des points de transformation. Par ailleurs, le fait d'enregistrer une transformation martensitique au refroidissement même après 120h de maintien prouve que la décomposition de l'austénite est incomplète.

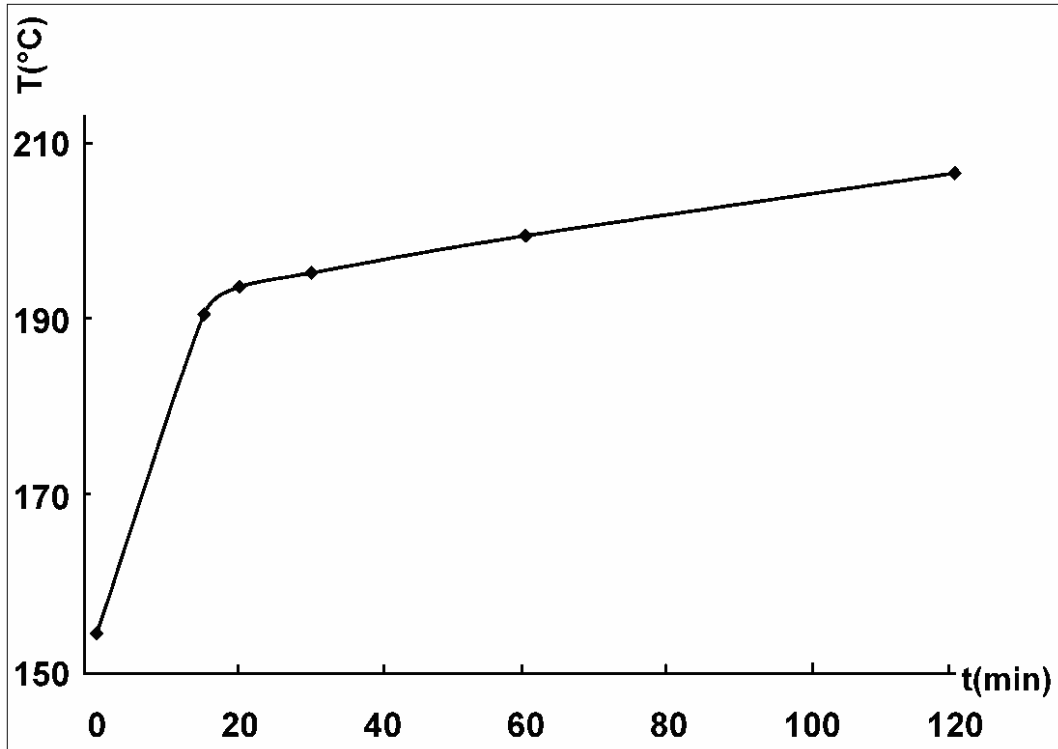


Figure VI.6 Evolution des températures des pics T_M de la transformation martensitique en fonction des durées de maintien isothermes en DSC à 350°C.

Après un maintien de 120 min à 350°C apparaît une transformation par saccade (dans le refroidissement du cycle c). De ce phénomène découle un étalement du pic de la transformation, en effet une transformation par saccade représente des blocages qui nécessitent plus de temps pour se débloquer retardant ainsi son évolution d'où son étalement.

VI.4.2 Vieillissement à 380°C

Les traitements de vieillissement à 380 °C ont été réalisés dans un four à moufle. Les échantillons préalablement trempés sont introduits dans le four

une fois la température stabilisée. Ainsi, les échantillons atteignent rapidement la température de traitement. Ils sont ensuite retirés à des intervalles de temps réguliers, et trempés.

L'étude métallographique de la microstructure obtenue montre un mélange biphasé ($\alpha + \gamma_2$) (figure VI.7). Ce mélange se forme essentiellement dans les joints de grains et se développe vers le centre. Comme on peut le constater sur la figure VI.7 (a), la morphologie du produit est sous forme lamellaire avec des branches dont la croissance est sensiblement perpendiculaire au joint de grains. On peut également rencontrer le mélange ($\alpha + \gamma_2$) sous forme d'agrégat lorsqu'il se forme loin du joint de grain (figure VI.7 (b)). Sur les deux micrographies, on remarque aisément les plaquettes de martensite formées durant le refroidissement. Ceci prouve que la phase mère non encore transformée redonne la martensite. Cependant, en raison du fait que l'apparition des précipités appauvrit la matrice en Al, le point Ms se déplace vers les hautes températures.

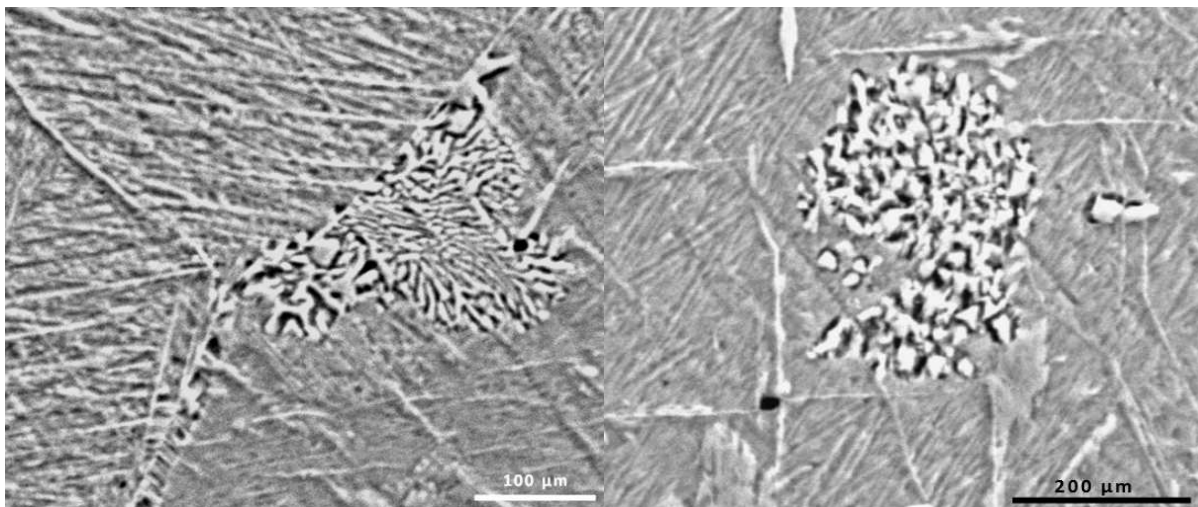


Figure VI.7 : Structure métallographique des précipités ($\alpha + \gamma_2$) après vieillissement à 380°C : (a) tv = 80 min ; (b) tv = 230 min.

En poursuivant le maintien à 380°C, les colonies biphasées se développent au sein du grain austénitique et envahissent progressivement la matrice. Les lieux préférés de croissance sont encore les joints de grains (figure VI.8).

En effet, après 540 min de maintien à 380 °C, le taux de croissance des colonies atteint un niveau important de sorte que la matrice non encore transformée ne peut plus redonner la martensite. Cependant, comme on le voit sur la figure agrandie, quelques résidus de martensite.

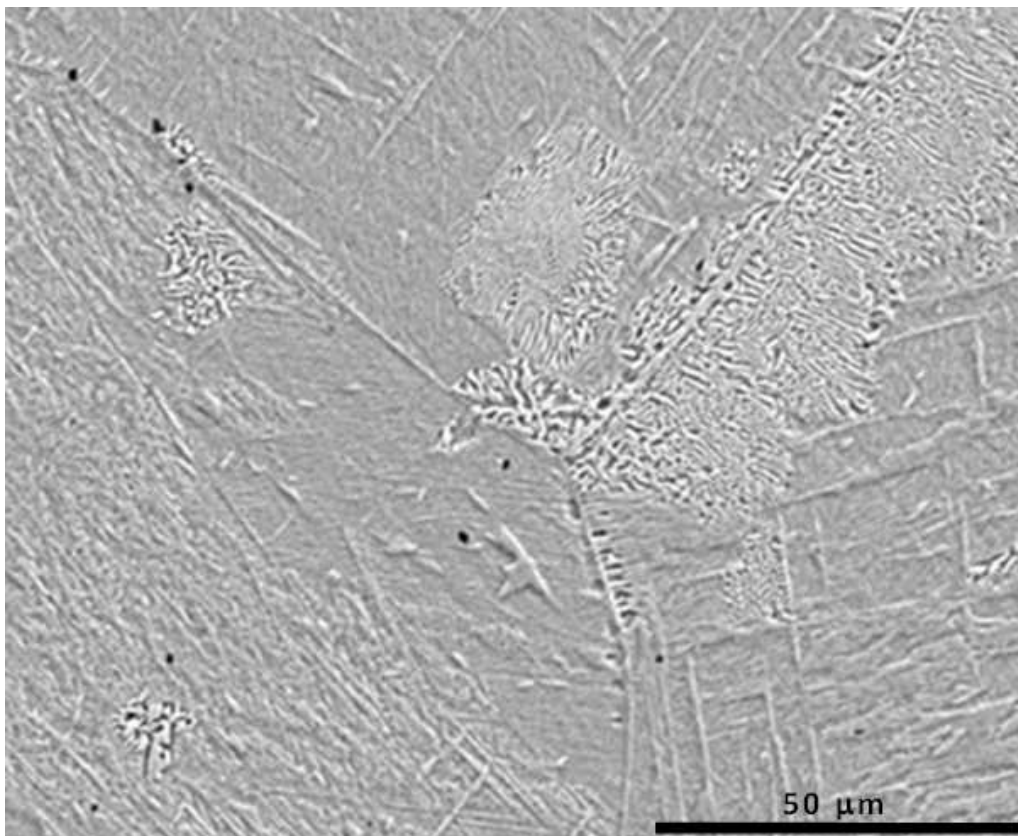


Figure VI.8 : microstructure obtenue après 540 min de maintien à 380°C. Des vestiges de martensite sont visibles sur la portion agrandie.

La croissance des colonies du mélange biphasé ($\alpha + \gamma_2$) se poursuit latéralement en suivant le joint de grain et longitudinalement vers le cœur du grain. D'après les micrographies, il semble que la vitesse de croissance latérale est plus rapide. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'une multitude de précipités se forment dans le joint de grain. Pendant leur

croissance, ils arrivent plus rapidement en contact. Ce processus stoppe la croissance latérale, obligeant les lamelles ($\alpha + \gamma_2$) à poursuivre leur croissance dans la direction normale au joint. La figure VI.9 montre qu'après un maintien de 800 min à 380°C, cette croissance finit par amener les colonies ($\alpha + \gamma_2$) à se heurter provoquant un phénomène de compétition qui ralentit considérablement la vitesse de croissance. Sur cette même figure, on peut remarquer que certains grains sont entièrement transformés en phase ($\alpha + \gamma_2$). On voit également les fronts de croissance en direction latérale et longitudinale. Notons par ailleurs qu'après ce temps de maintien, les résidus de martensite sont totalement absents.

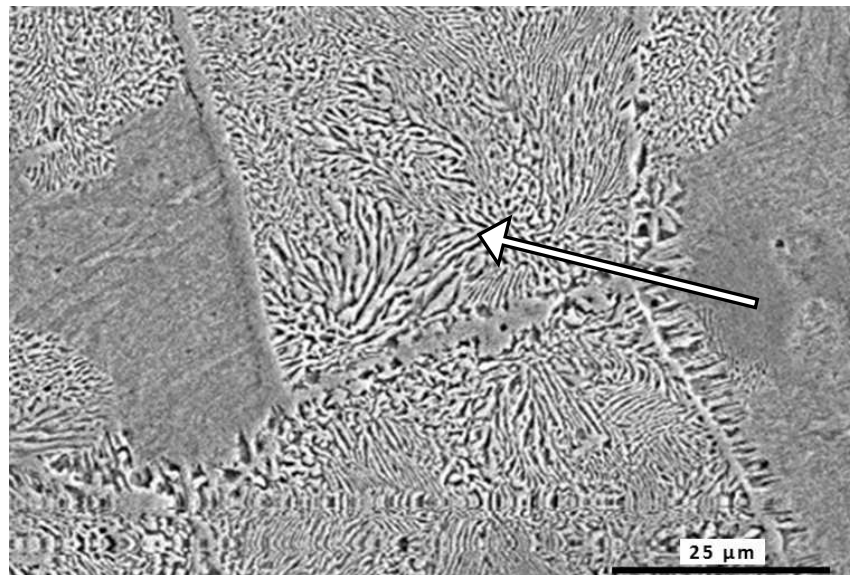


Figure VI.9 : structure de l'échantillon vieilli 800 min à 380°C.

La flèche indique deux fronts de la croissance en contact.

VI.5 Etude des mécanismes du vieillissement

Afin de préciser les mécanismes de formation des précipités d'équilibre lors du vieillissement dans le domaine 350 – 450°C, nous avons opté pour la température de 400 °C. Les traitements ont été appliqués dans l'appareil de

DSC pour les courtes durées de vieillissement (2 – 10 min), et dans un four à moufle pour les durées plus longues. Les investigations de la microstructure ont été réalisées par diffraction des RX et par microscopie électronique à balayage et en transmission.

VI.5.1 Caractérisation par DSC

Les diagrammes DSC enregistrés après les traitements de vieillissement isotherme à 400°C sont groupés dans figure VI.10. On peut constater que les propriétés thermoélastiques évoluent rapidement. Ceci confirme la précipitation de nouvelles phases au détriment de la phase mère (austénite) réduisant par conséquent le taux de martensite. En effet, les enthalpies de la transformation martensitique directe et inverse (au refroidissement et au chauffage respectivement), diminuent graduellement. En même temps, les points de transformation (M_s et A_s) évoluent vers les hautes températures (figure IV.11). Par ailleurs les saccades sur le pic de transformation au chauffage apparaissent dès les premières minutes de maintien à 400°C.

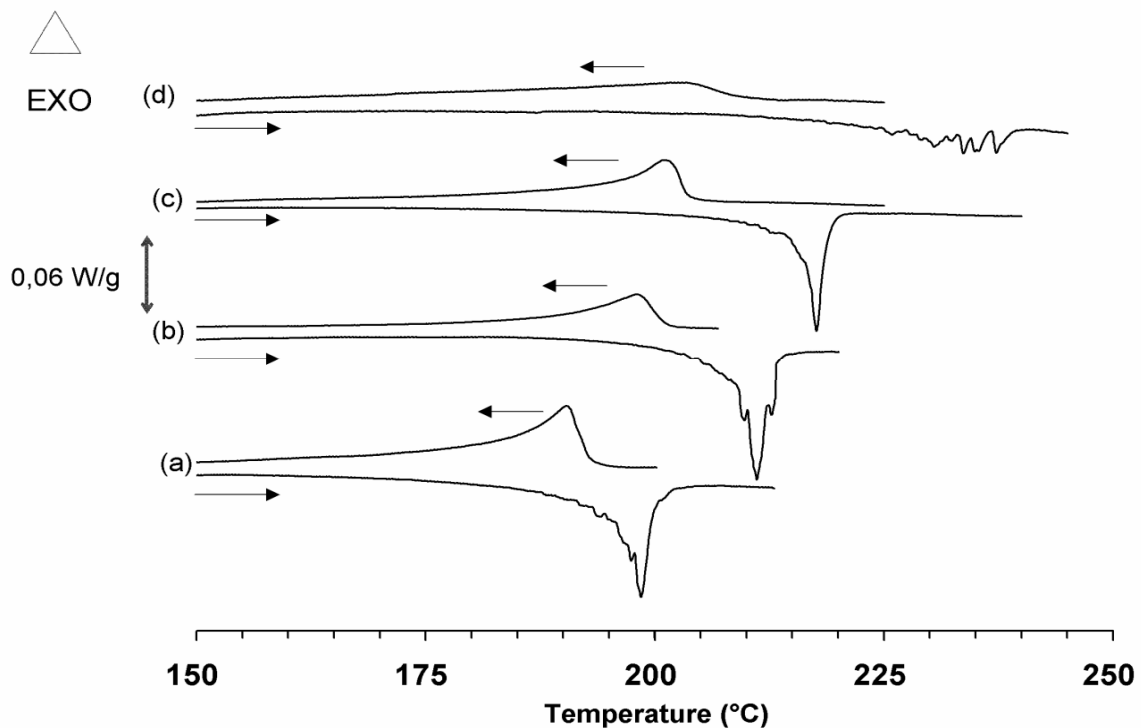


Figure VI.10: Cycles chauffage/refroidissement en DSC à 5°C/min pour les

échantillons vieillis à 400°C pendant des durées croissantes : (a) :2 min ; (b) :5 min ;
(c) : 7 min et (d) :10 min.

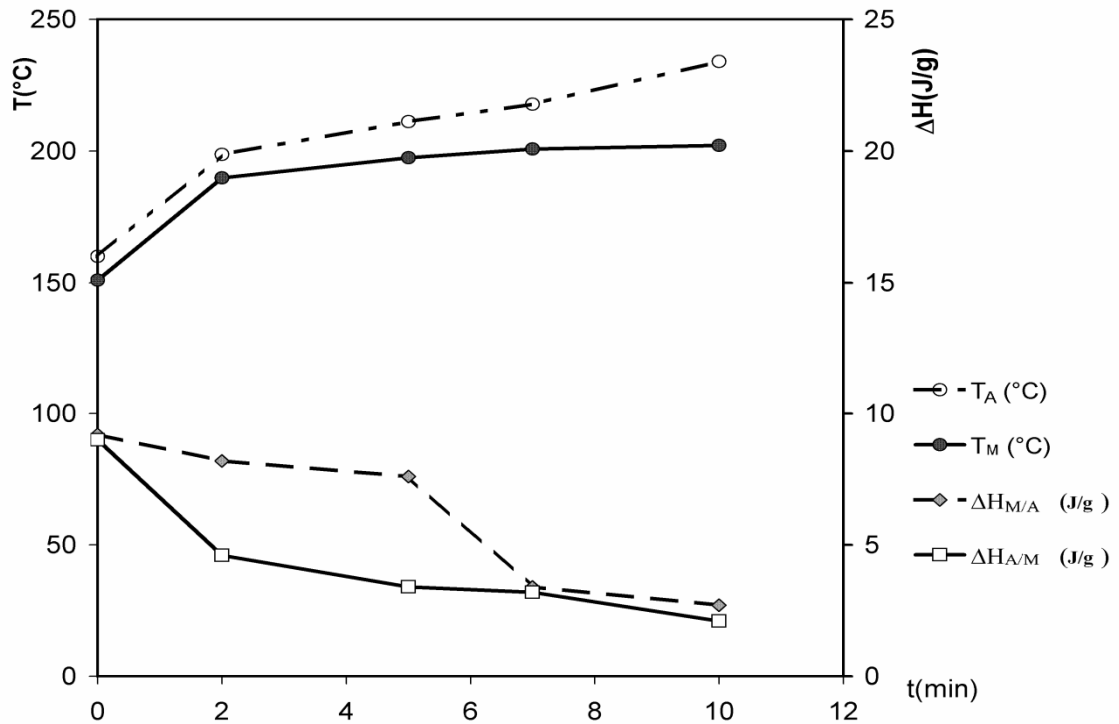


Figure VI.11 : Evolution des caractéristiques thermoélastiques après les traitements de vieillissement à 400°C.

VI.5.2 Etude par DRX de l'évolution structurale durant le vieillissement à 400°C

Afin d'étudier les différentes phases qui apparaissent au cours du vieillissement, nous avons procédé à des analyses par diffraction des rayons X en fonction du temps de maintien isotherme à 400°C. Les échantillons traités avaient une structure identique à ceux étudiés dans l'appareil de microcalorimétrie différentielle (DSC).

Les traitements de vieillissement sont effectués dans un four à moufles. Cette précaution nous permet de réaliser un chauffage suffisamment rapide jusqu'à la température de maintien. De même afin de réaliser un refroidissement rapide après traitement, l'échantillon est trempé dans l'eau.

Les diffractogrammes des rayons X de la figure VI.12, mettent en évidence les différentes évolutions rencontrées au cours du vieillissement. Les pics (124) et (208) de β_1' disparaissent progressivement, alors que les pics (0018) et (12-8) de β_1' cèdent la place aux pics (111) α et (330) γ_2 respectivement. Le pic (200) α apparaît après 80 min de vieillissement et s'intensifie pour des maintiens plus longs. Ainsi, notre alliage montre un pic caractéristique à la phase β_1' qui disparaît au cours du maintien par décomposition progressive en constituants d'équilibre. A la température ambiante, il y a un mélange de deux phases d'équilibre et de la martensite β_1' non encore transformée.

L'appauvrissement de la matrice en aluminium durant les 80 premières minutes du vieillissement n'est pas suffisant pour changer la structure de la martensite β_1' . En fait cette martensite β_1' est stable dans un domaine de composition en aluminium qui s'étale entre 12,8 à 13,5% et à 4% Ni en masse [BOU97]. Pour des durées de vieillissement n'excédant pas 80min à 400°C le taux des nouvelles phases formées ne diminue pas suffisamment le taux d'aluminium pour former d'autres structures de martensite telle que β_1' .

Par ailleurs, le pic (330) γ_2 est plus intense que le pic (111) α ce qui montre que cet alliage est légèrement hypereutectoïde. Cette hypothèse a déjà été vérifiée précédemment.

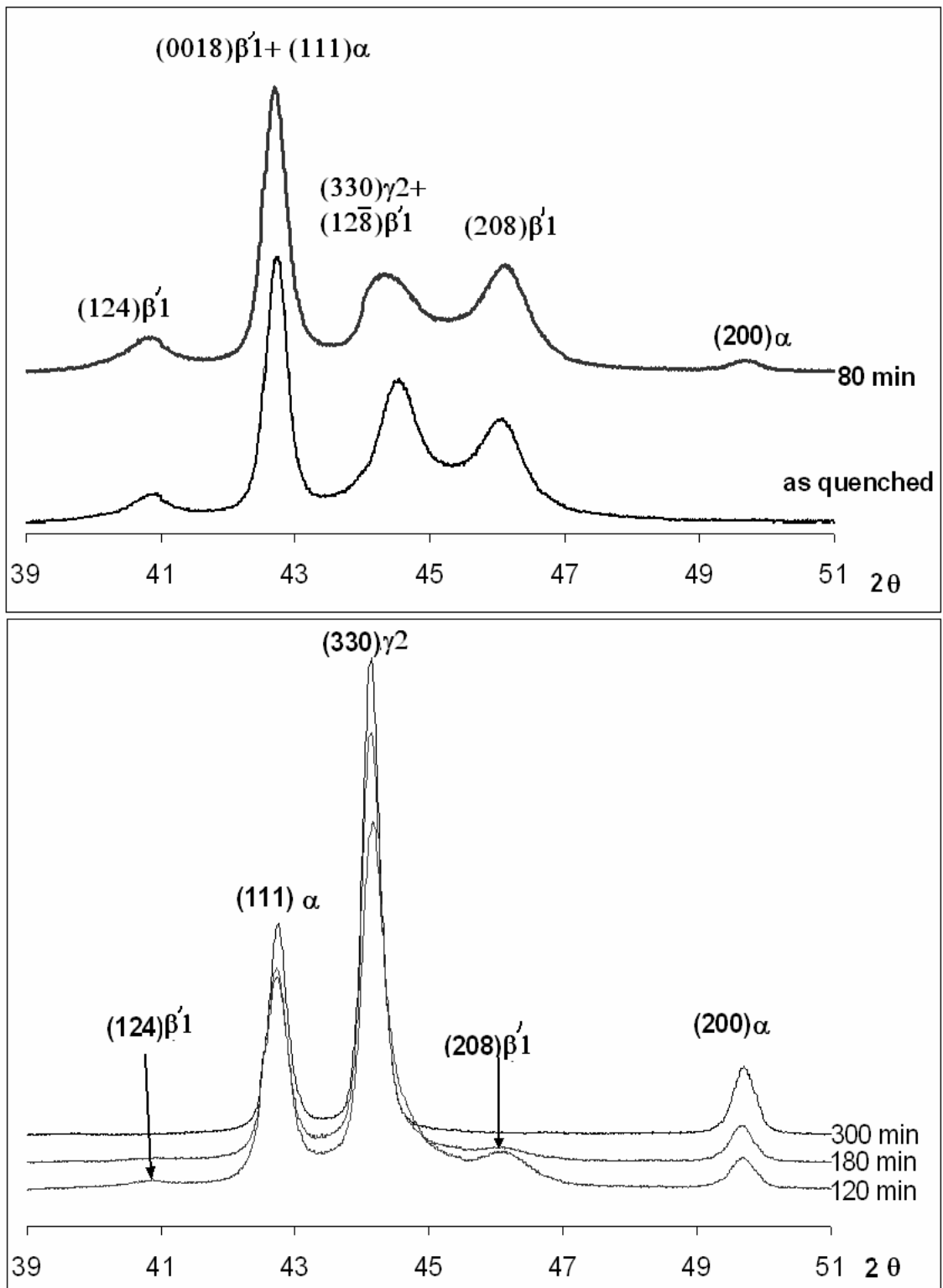


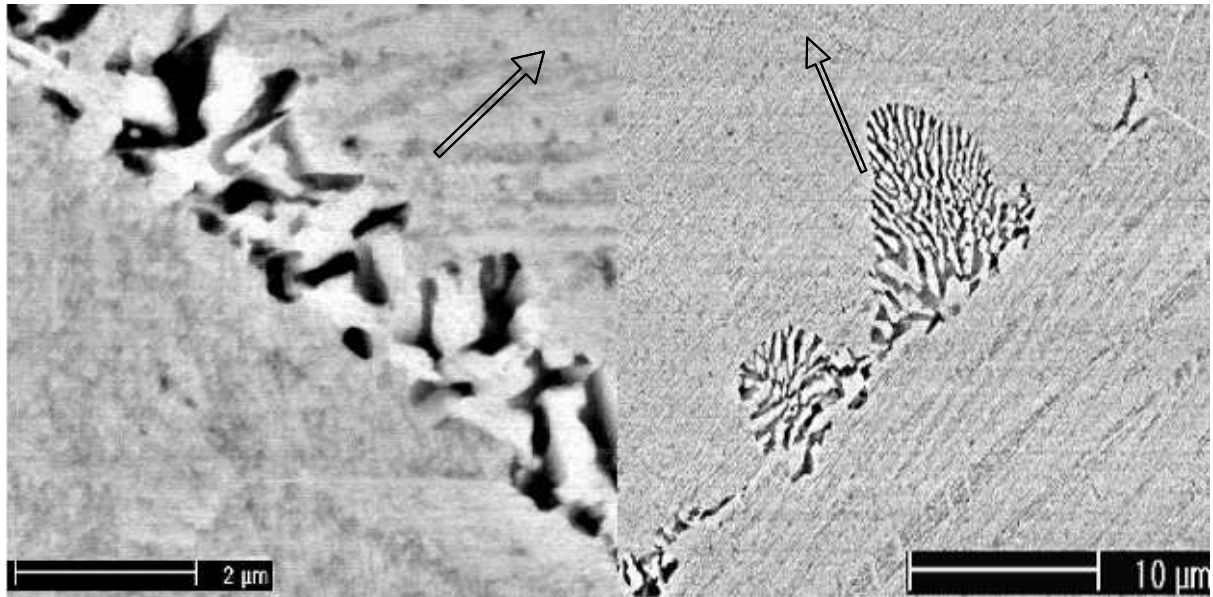
Figure VI.12 : Diffractogrammes à après différentes durées de maintiens à 400°C.

VI.5.3 Evolution microstructurale durant le vieillissement à 400°C

Le vieillissement isotherme de l'alliage étudié montre une évolution progressive vers un état de plus en plus proche de celui de l'équilibre, nous avons montré que les propriétés de mémoire de forme disparaissent progressivement après vieillissement. Cette dégradation de l'effet mémoire trouve son origine dans la précipitation des phases d'équilibre. Nous avons procédé à l'observation par MEB des échantillons vieillis à 400°C pour des durées croissantes.

L'observation métallographique révèle un mode de précipitation de type cellulaire (succession de lamelles α alternées de lamelles γ_2), ce type de précipitation obéit à un mode discontinu. Sur la figure VI.13 on voit une nouvelle structure qui apparaît au joint de grain de morphologie cellulaire après 10 min de maintien isotherme à 400°C. Au bout de 20min de maintien, les cellules de la nouvelle structure commencent déjà à envahir la phase mère.

Comme pour les traitements de vieillissement à aux températures plus basses, il s'établit un front de croissance entre les colonies de la nouvelle structure qui dirige la croissance perpendiculairement au joint de grain (voir figure VI.13 (b)).



(a)

(b)

Figure VI.13 : micrographies électroniques obtenues à partir de la structure de trempe après vieillissement de : (a) 10 min, (b) 20 min à 400°C. Les flèches indiquent le sens de la croissance.

Après 80 min de maintien à 400°C apparaissent déjà des précipités aux cœurs des grains, qui évoluent en coalesçant vers l'extérieur des sites de précipitation. Comme le montre la micrographie de la figure VI.14, le vieillissement isotherme est achevé après 300 min de maintien à 400°C. Notons que pour avoir un état similaire à 380°C, Il est nécessaire de prolonger la durée du maintien de presque le double.

Afin de préciser la microstructure lamellaire biphasée, une étude de phases à l'aide d'images en électrons rétrodiffusés à fort grossissement nous a conduits à revoir le processus de décomposition de l'austénite. En effet la micrographie de la figure VI.15 montre des précipités très fins à l'intérieur des lamelles de phase α .

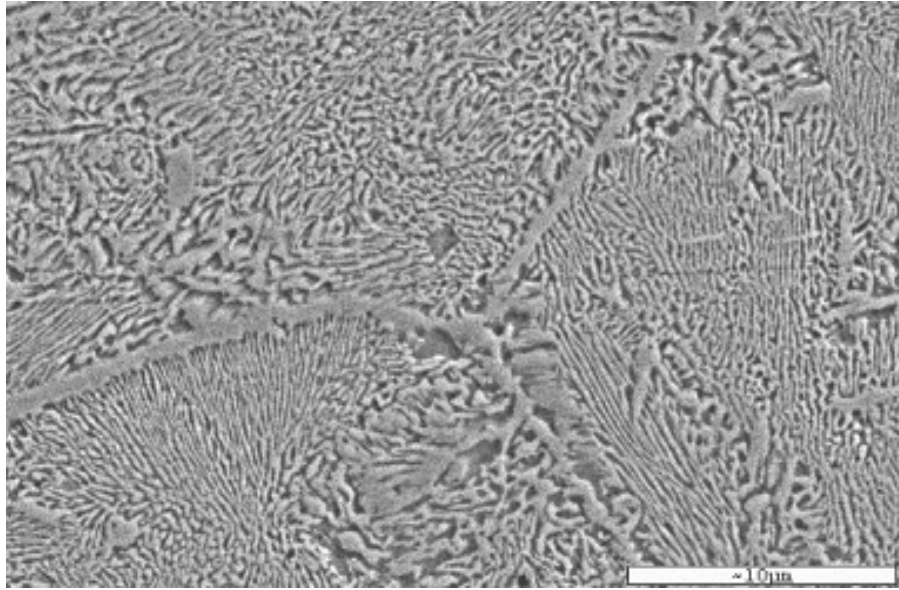


Figure VI.14 : structure de l'échantillon vieilli 300 min à 400°C

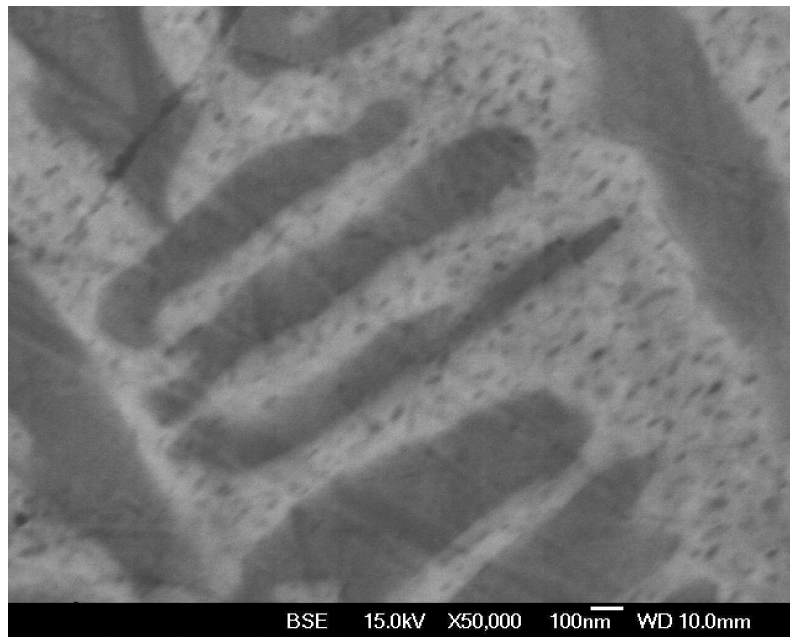


Figure VI.15: Micrographie au MEB montrant les lamelles alternées de phase α et de phase γ_2 (Échantillon vieilli pendant 300 min à 400°C).

Ce phénomène de précipitation fine nous a amené à l'examiner de plus près. L'observation au MET nous montre une structure particulière. Elle

présente une matrice où se dispersent de très fins précipités globulaires. La taille moyenne de ces précipités est d'environ 30 nm (figure VI.16). En augmentant le grossissement, on peut distinguer la structure constituée d'empilement de plans parallèles et équidistants (figure VI.17). La distance interréticulaire mesurée est de l'ordre de 0,9 nm.

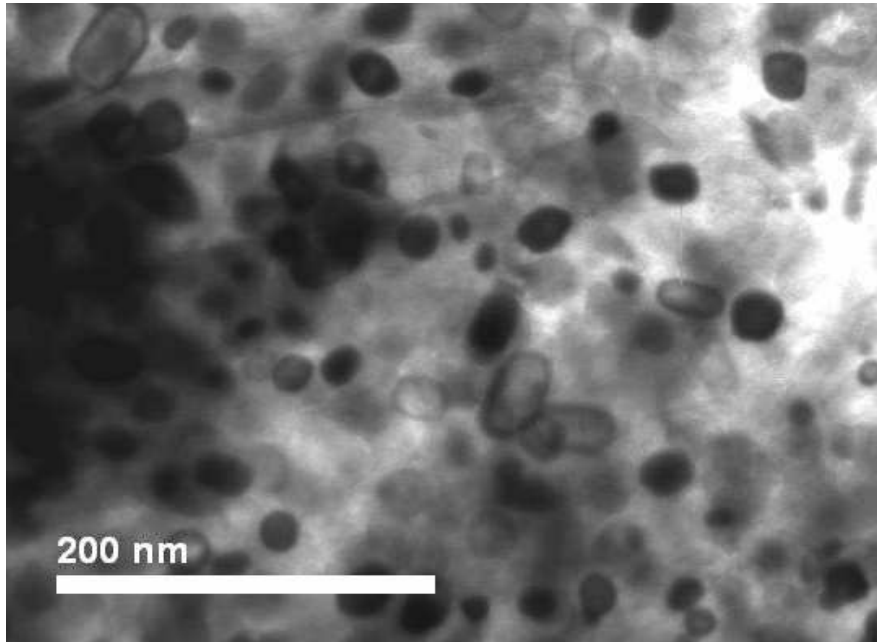


Figure VI.16 : micrographie au MET montrant une dispersion de précipités globulaires dans la matrice α .

Afin de préciser la nature de ces précipités nous avons saisi une image de diffraction électronique. En raison de la taille relativement fine des précipités, du moment où les précipités observés ont une taille moyenne relativement petite (20 à 30 nm) leurs diffraction électronique aboutit à un diagramme d'anneaux (DS) caractéristique de l'extrême finesse des grains présents dans la zone d'incidence du faisceau électronique. L'indexation de ces anneaux de diffraction montre qu'il s'agit de la phase γ_2 (figure VI.18).

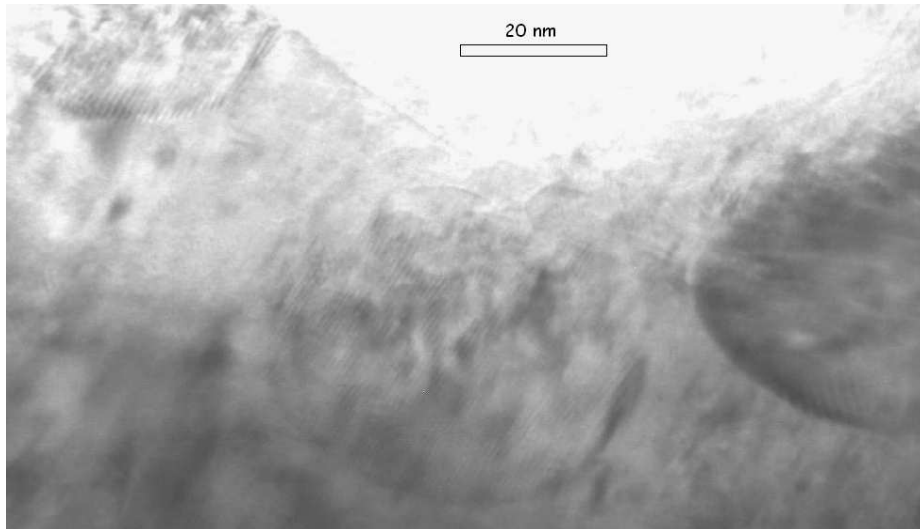


Figure VI.17: Vue au MET agrandie montrant l'empilement de plans réticulaires dans un précipité globulaire.

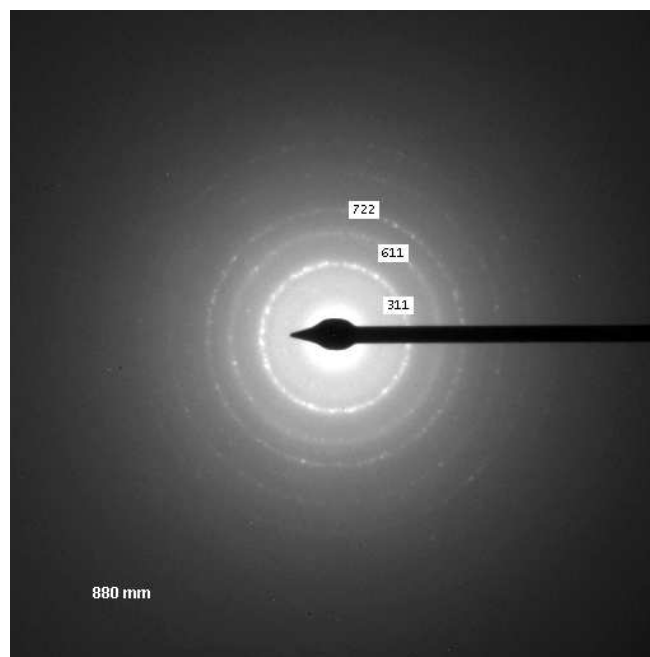


Figure VI.18: diffraction d'électrons d'aire sélectionnée SAED des précipités γ_2

En conclusion, il apparait clairement que le processus de décomposition de la phase austénitique se produit en deux étapes :

- La première étape correspond à la formation d'un produit binaire en forme lamellaire que jusqu'à présent nous avons considérée comme étant ($\alpha + \gamma_2$).
- La deuxième étape correspond à la formation de précipités globulaires de phase γ_2 au sein de la matrice α .

La question qui se pose est la suivante : si nous supposons que le produit ($\alpha + \gamma_2$) correspond à l'équilibre, comment expliquer la formation de ces précipités globulaires ?

L'interprétation que nous proposons est que la phase α est encore saturée en Al (que nous appelons α_s) et par conséquent peut libérer l'excès par la formation de la phase intermétallique Cu_9Al_4 (γ_2).

Pour vérifier cette hypothèse nous avons mesuré le paramètre de maille de α en fonction du temps de vieillissement. La phase α_s présente un paramètre de maille a égal à 3,674 Å calculé sur la moyenne pondérée des deux pics (111) et (200) à partir du diffractogramme (figure VI.12) lorsque la durée de maintien n'est que 40 min. Nous remarquons que ce paramètre décroît lorsque la durée de vieillissement augmente pour atteindre la valeur de 3,65 Å, qui correspond au paramètre de maille de α à 9% Al). La décroissance du paramètre de la phase α (figure VI.19) explique donc bien la formation des précipités globulaires.

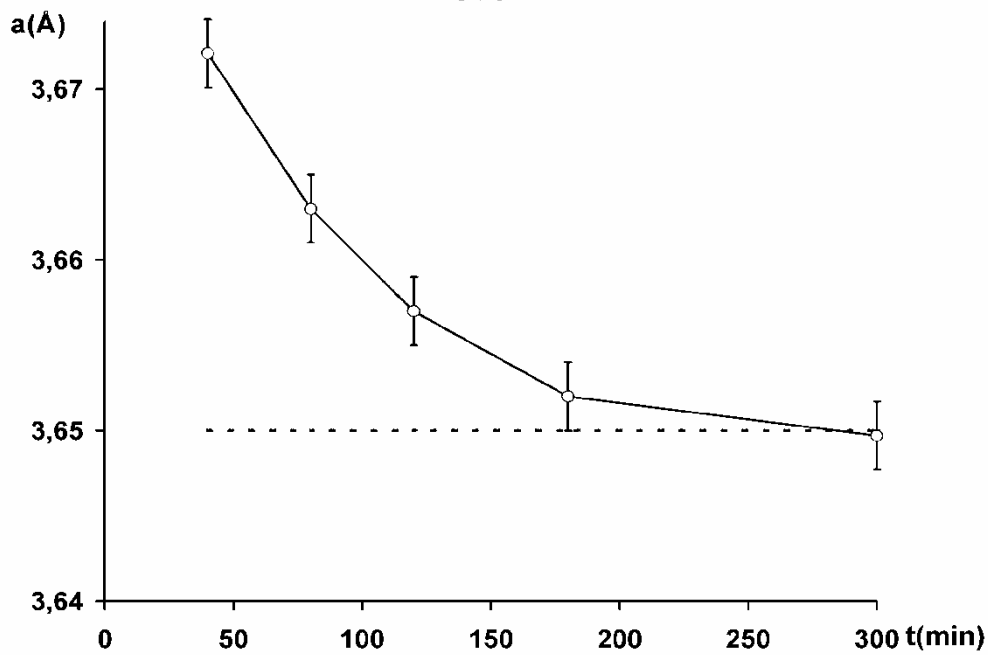


Figure VI.19: Evolution du paramètre de maille de α en fonction de la durée du vieillissement à 400 °C.

VI.6 Conclusion partielle

Dans cette partie nous pouvons résumer notre investigation comme suit :

- Le processus de décomposition de la phase mère conduit à une modification des propriétés thermoélastiques en déplaçant les points de transformation vers les températures plus hautes.
- L'apparition des précipités se produit essentiellement dans les joints de grains
- L'observation métallographique classique montre une structure lamellaire biphasée.
- L'observation à plus fort grossissement (MEB et MET) révèle de fins précipités de phase γ_2 dans les lamelles α .

- Le mécanisme de précipitation s'effectue en deux modes, continue (globulaire) et discontinu (cellulaire) respectivement :

$\beta_1 \Rightarrow \alpha_s + \gamma_2$ où α_s : est une phase α sursaturée en Al

$\alpha_s \Rightarrow \alpha + \gamma_2$ où α est une phase d'équilibre

La figure VI.20 illustre schématiquement la nouvelle structure de vieillissement où apparaissent les deux modes de précipitation.

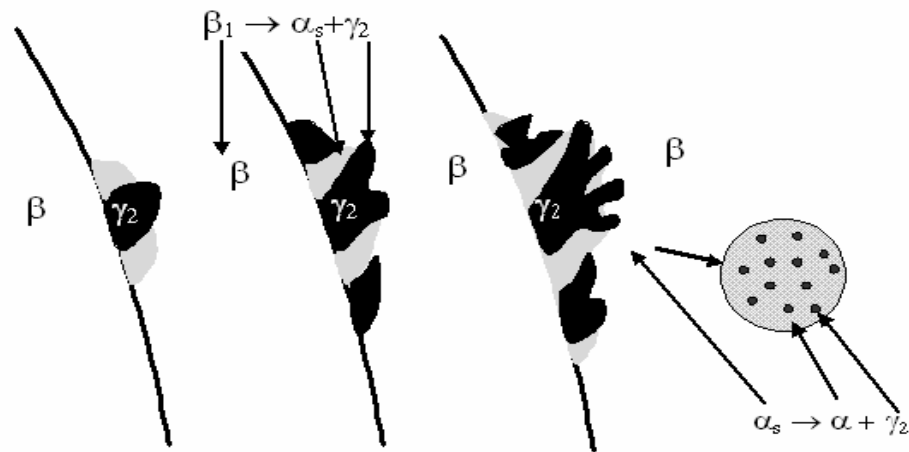


Figure VI.20: schéma de précipitation cellulaire et globulaire avec un zoom sur la zone α .

Chapitre VII

VII Cinétique du vieillissement isotherme

Afin de décrire la cinétique du vieillissement, nous avons procédé à des traitements de vieillissement en DSC pour chaque température, les durées de maintien croissantes de 2 à 800 min. Cette procédure nous permet de suivre le taux des constituants qui précipitent en fonction du temps de maintien isotherme.

Pour quantifier le taux de phases qui apparaît lors du vieillissement nous avons eu recours à la technique d'analyse d'images métallographiques de chaque échantillon vieilli à T (°C) et en t (min). Chaque échantillon vieilli est poli, attaqué et observé au microscope optique avec un faible grossissement (G=100), la technique consiste à prendre un ensemble de métallographies représentatives de l'état structural de l'échantillon, 30 métallographies par échantillon constituent un bon échantillonnage statistique.

Les métallographies sont traitées par un logiciel d'analyse d'image basé sur le seuillage des niveaux de gris, ce qui nous permet de suivre le taux transformé moyen pour chaque temps de maintien isotherme ; ou $y=f(t)$, Y : est la fraction transformée et t est le temps de maintien isotherme.

VII.1 Cinétique du vieillissement isotherme à 380°C

Le traitement de vieillissement isotherme consiste à porter chaque échantillon à 380°C dans l'appareil de DSC pendant des durées variant de 2 à

1000 min. Le choix du temps maximal dépend des résultats obtenus auparavant où nous avons montré que le vieillissement est complet au delà de 800 min. Chaque échantillon est préparé à l'observation métallographique, le taux transformé de chaque durée de maintien est reporté sur la figure VII.1.

Le vieillissement montre une cinétique rapide dans les 400 premières minutes, où les colonies formées dans les quelques premières minutes de maintien isotherme, trouvent de l'espace pour croître rapidement. Un ralentissement entre 400 et 1000 min succède à la première étape qui représente l'achèvement du vieillissement. Ce changement de vitesse de réaction s'explique par la compétition entre les cellules biphasiques qui ralentissent l'évolution en formant des fronts de croissance entre les colonies.

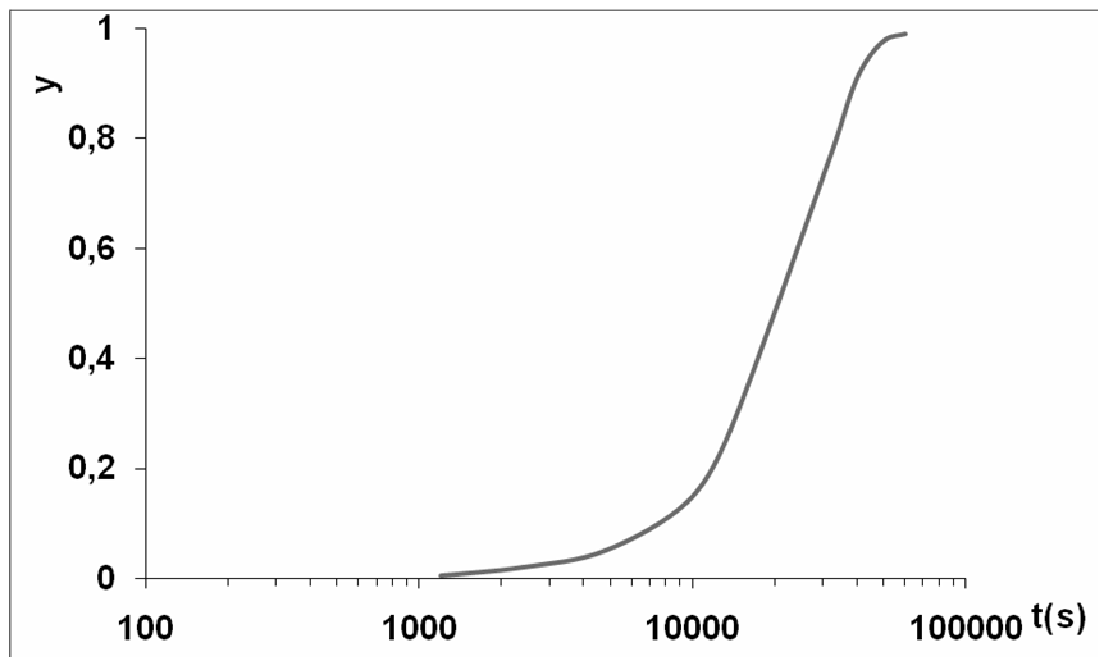


Figure VII.1 Fraction transformée en fonction de la durée de vieillissement à 380°C.

L'approche de cette cinétique par l'équation de JMA sans empiétement conduit à une relation linéaire avec un coefficient de régression $R^2=0,9831$.

Pour le cas de l'équation de JMA modifiée en introduisant l'empiètement «1-y » conduit à une meilleure approche de la cinétique le coefficient de régression $R^2=0,997$ (voire figure VII.2), la relation JMA modifiée par l'empiètement 1-y est sous la forme suivante :

$$\frac{dy}{dt} = Kn(1-y)(kt)^{n-1}$$

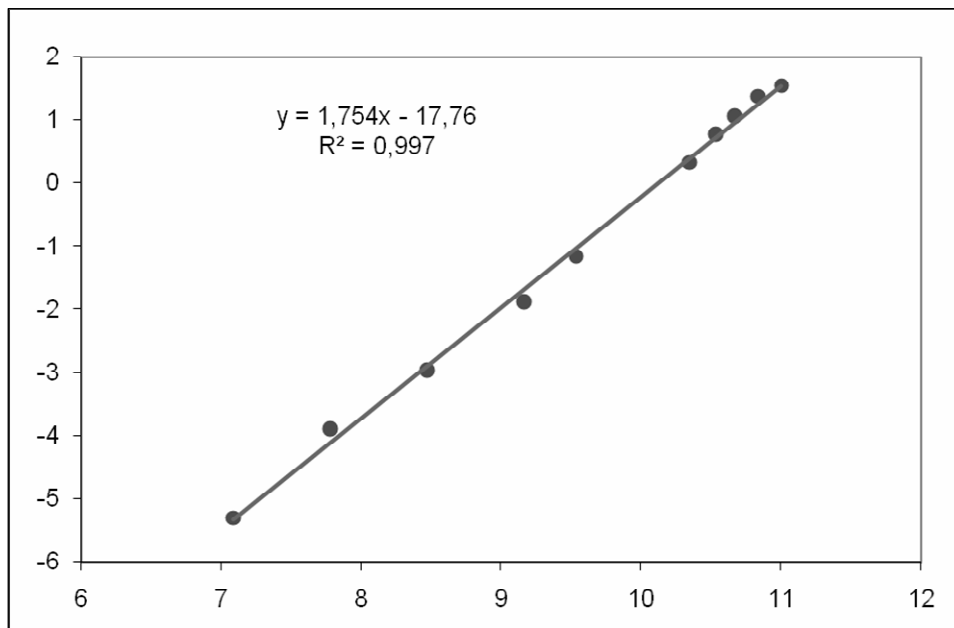


Figure VII.2 Fraction transformée pour un modèle de JMA modifié avec un facteur d'empiètement $c = 0,0$ à 380°C .

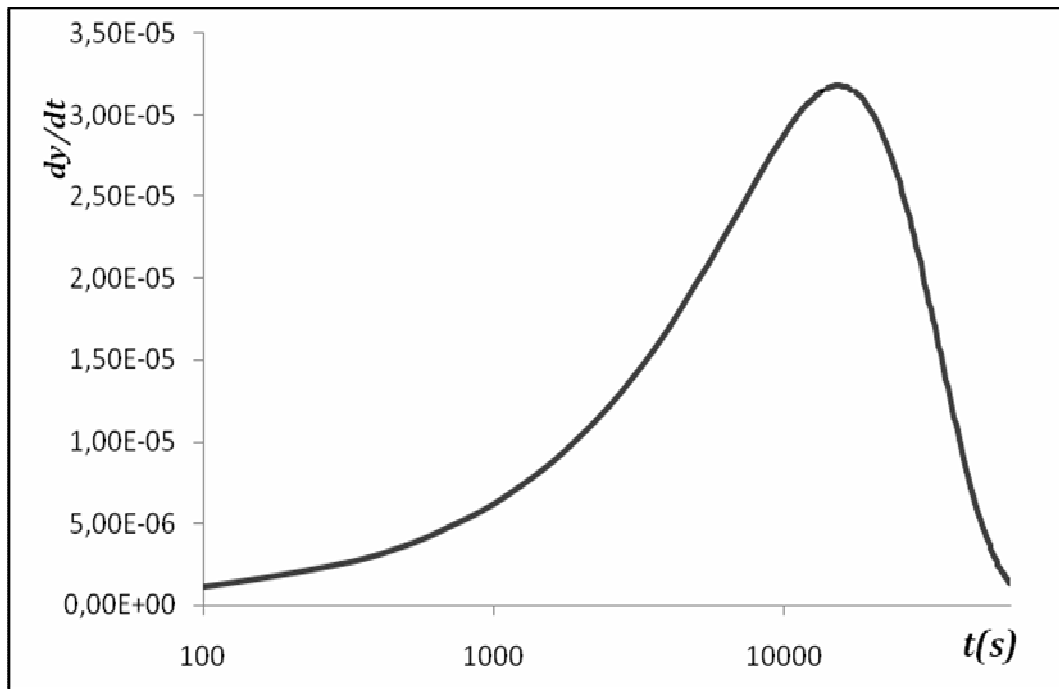


Figure VII.3 Vitesse de la réaction de précipitation à 380°C.

La vitesse de précipitation atteint une valeur maximale à 380°C à 250 min de maintien isotherme (figure VII.3).

La cinétique est relativement lente, elle atteint son maximum au bout de 250 min.

Les colonies trouvent de l'espace pour croître lentement. Un ralentissement est remarqué entre 250 et 1000 min, cette étape représente l'achèvement du vieillissement. Ce changement de vitesse de réaction s'explique par la compétition entre les cellules biphasiques qui ralentissent l'évolution en formant des fronts de croissance entre les colonies. Le vieillissement à 380°C est bien approché par l'équation JM A modifiée par l'effet d'empiétement $(1-y)$ sans pour autant introduire le coefficient d'empiétement « c ».

VII.2 Cinétique du vieillissement isotherme à 400°C

Le traitement de vieillissement isotherme consiste à porter chaque échantillon à 400°C dans l'appareil de DSC pendant des durées variant de 02 à 200 min. Le choix du temps maximal dépend des résultats obtenus auparavant où nous avons montré que le vieillissement est complet à 300 min. Chaque échantillon est préparé pour l'observation métallographique, le taux transformé de chaque durée de maintien est reporté sur la figure VII.4.

Le vieillissement montre une cinétique rapide dans les 100 premières minutes, où les colonies formées dans les quelques premières minutes de maintien isotherme, trouvent de l'espace pour croître rapidement. Un ralentissement entre 100 et 200 min succède à la première étape qui représente l'achèvement du vieillissement. Ce changement de vitesse de réaction s'explique par la compétition entre les cellules biphasiques qui ralentissent l'évolution en formant des fronts de croissance entre les colonies.

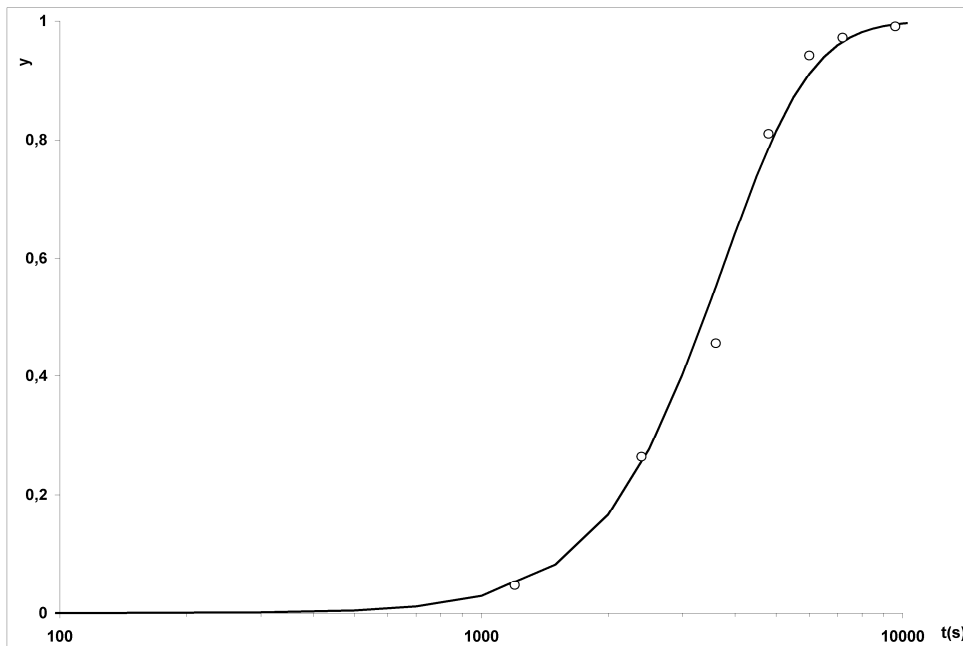


Figure VII.4 Fraction transformée en fonction de la durée de vieillissement à 400°C

L'approche de cette cinétique par l'équation de JMA sans empiètement conduit à une relation linéaire avec un coefficient de régression $R^2=0,981$.

Pour le cas de l'équation de JMA modifiée en introduisant l'empiètement « c » conduit à une meilleure approche de la cinétique le coefficient de régression $R^2=0,9907$ pour $c=0,33$ (voire figure VII.5), la relation JMA modifiée par le coefficient d'empiètement c est sous la forme suivante :

$$y = 1 - \left[\frac{1}{1 + c (KT)^n} \right]^{\frac{1}{c}}$$

La relation de la vitesse est donnée sous cette forme : $\frac{dy}{dt} = Kn(Kt)^{n-1} (1-y)^{c+1}$

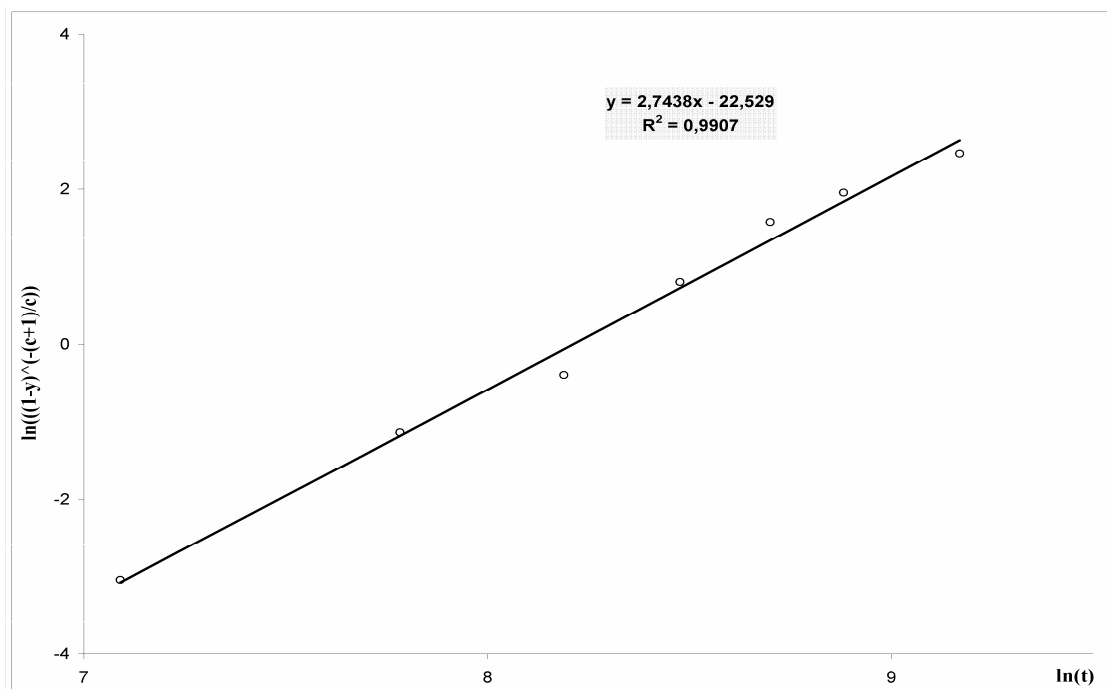


Figure VII.5 Fraction transformée pour un modèle de JMA modifié avec un coefficient d'empiètement c = 0,33 à 400°C

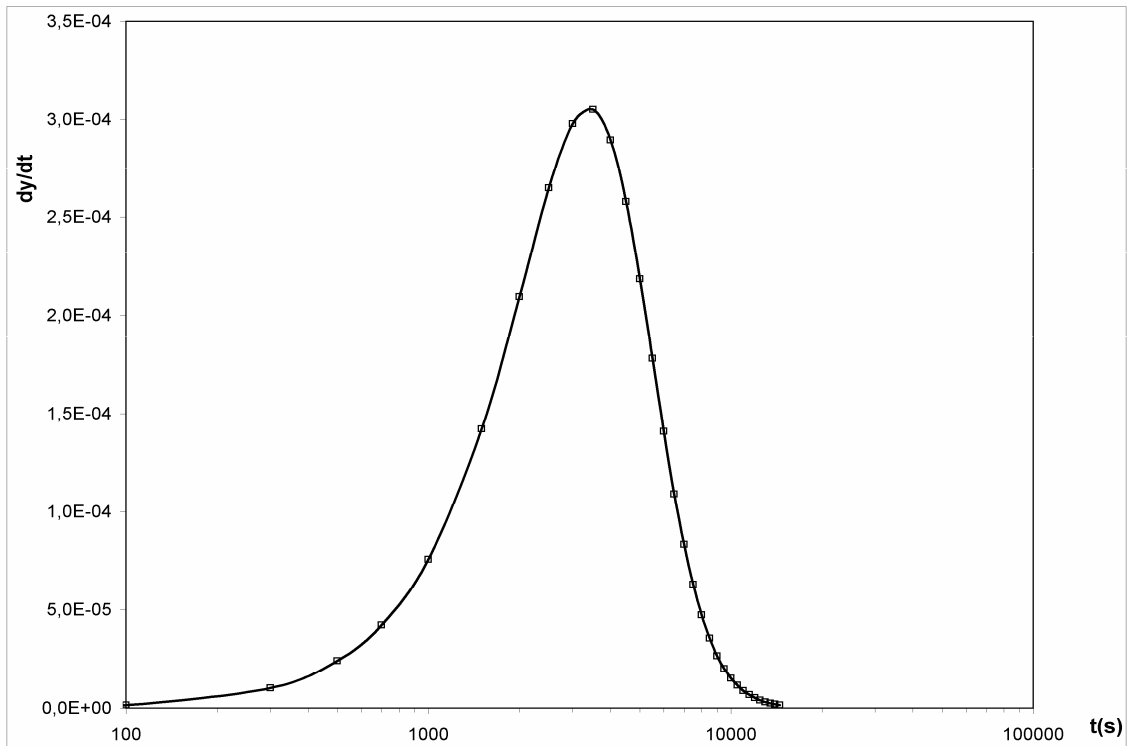


Figure VII.6 : Vitesse de la réaction de précipitation à 400°C.

La vitesse de précipitation atteint une valeur maximale à 400°C à 60 min de maintien isotherme (figure VII.6).

La cinétique est rapide dans les 100 premières minutes, où les colonies trouvent de l'espace pour croître rapidement. Un ralentissement entre 100 et 200 min succède à la première étape qui représente l'achèvement du vieillissement. Ce changement de vitesse de réaction s'explique par la compétition entre les cellules biphasiques qui ralentissent l'évolution en formant des fronts de croissance entre les colonies.

Cette allure est caractéristique du phénomène d'empiètement déjà énoncé dans les approximations de JMA modifié, en effet nous avons montré que cet empiètement est sensible dans le calcul des paramètres de la cinétique de vieillissement isotherme.

VII.3 Cinétique du vieillissement isotherme à 425°C

Le traitement de vieillissement isotherme consiste à porter chaque échantillon à 425°C dans l'appareil de DSC pendant des durée varient de 02 à 140 min. Le choix du temps maximal est fixé compte tenu qu'à 400°C le vieillissement est terminé après 300min. Chaque échantillon est préparé pour l'observation métallographique, le taux transformé de chaque durée de maintien est reporté sur la figure VII.7.

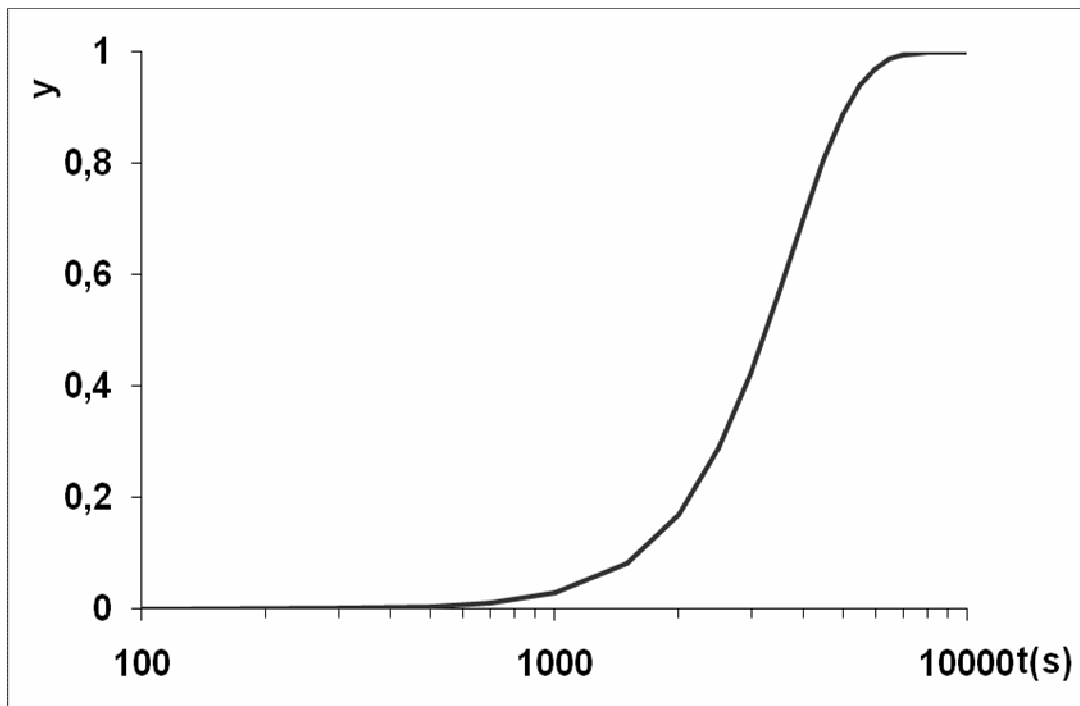


Figure VII.7 Fraction transformée en fonction de la durée de vieillissement à 425°C

L'approche de cette cinétique par l'équation de JMA sans empiètement conduit à une relation linéaire avec un coefficient de régression $R^2=0,9831$.

Pour le cas de l'équation de JMA modifiée, l'introduction de l'empiètement « c » conduit à une meilleure approche de la cinétique le coefficient de régression $R^2=0,983$ pour $c=0$ (voir figure VII.8), la relation JMA modifiée est sous la forme suivante :

$$n \ln k + n \ln t = \ln \ln \frac{1}{1-y} \quad c = 0$$

La relation est donnée sous cette forme :

$$\frac{dy}{dt} = Kn(1-y)(kt)^{n-1}$$

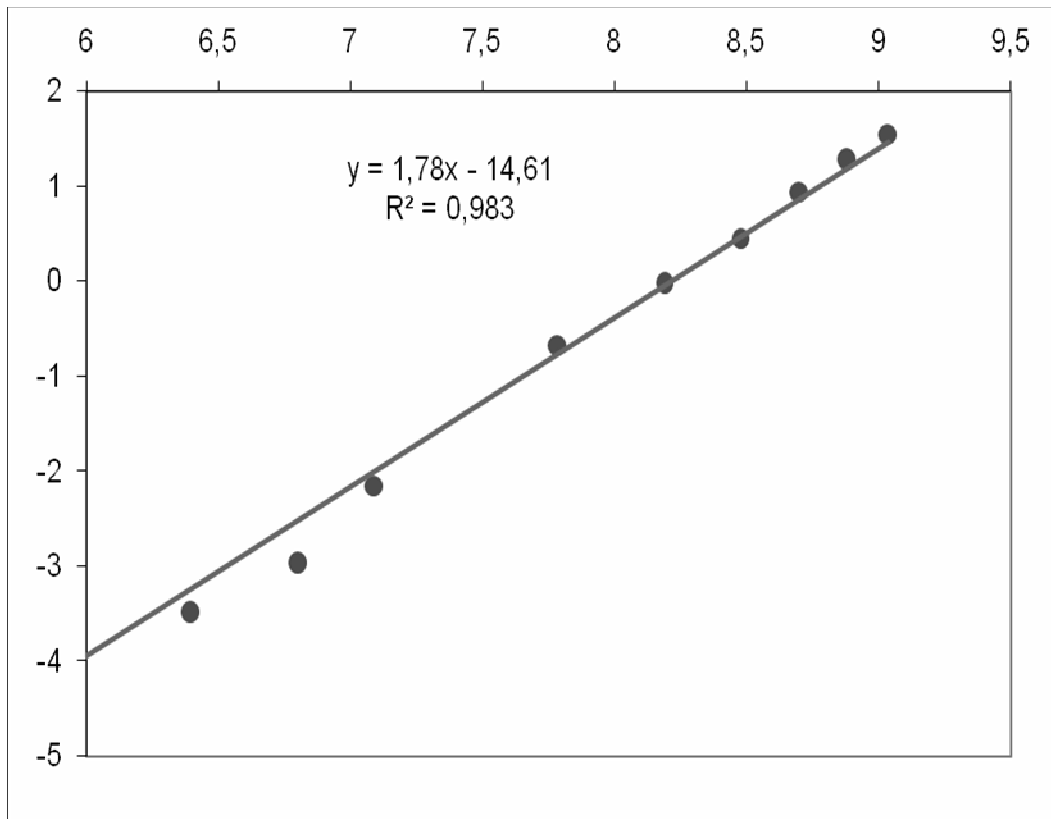


Figure VII.8 Fraction transformée pour un modèle de JMA modifié avec un facteur d'empiètement $c = 0$ à 425°C .

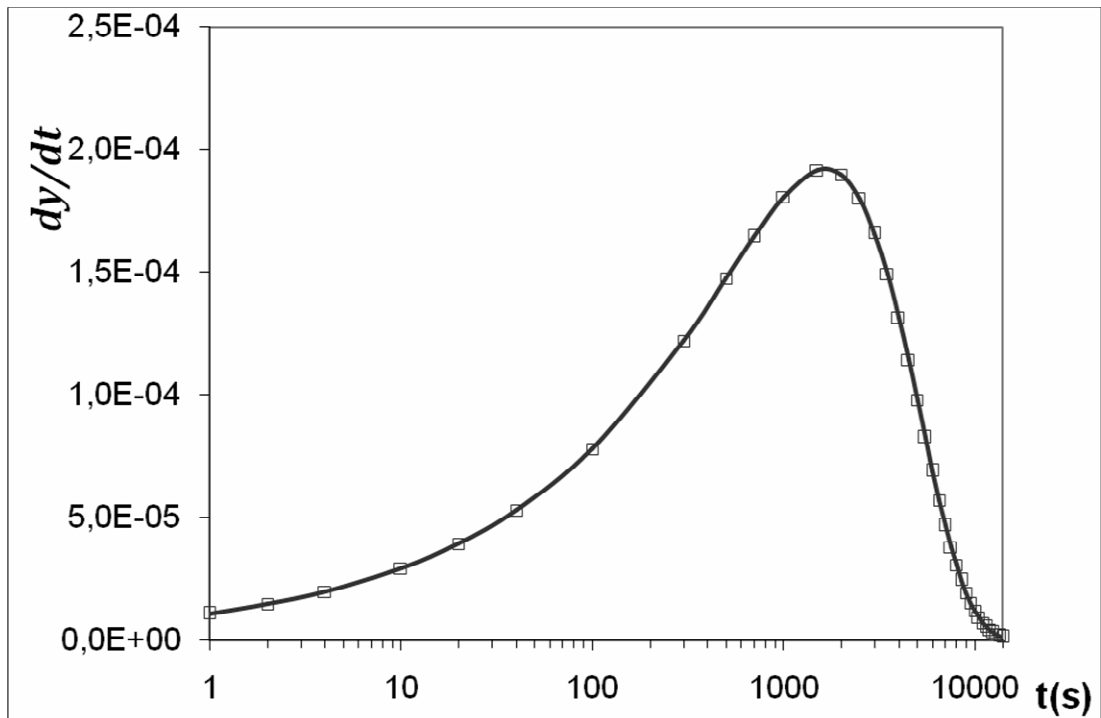


Figure VII.9 Vitesse de la réaction de précipitation à 425°C.

La vitesse de précipitation atteint une valeur maximale à 425°C à 35 min de maintien isotherme (figure VII.9).

La cinétique est rapide dans les 60 premières minutes, où les colonies trouvent de l'espace pour croître rapidement. Un ralentissement entre 60 et 100 min succède à la première étape qui représente l'achèvement du vieillissement. Ce changement de vitesse de réaction s'explique par la compétition entre les cellules biphasiques qui ralentissent l'évolution en formant des fronts de croissance entre les colonies.

Cette allure est caractéristique du phénomène d'empiétement déjà observé dans le cas du vieillissement à 380°C.

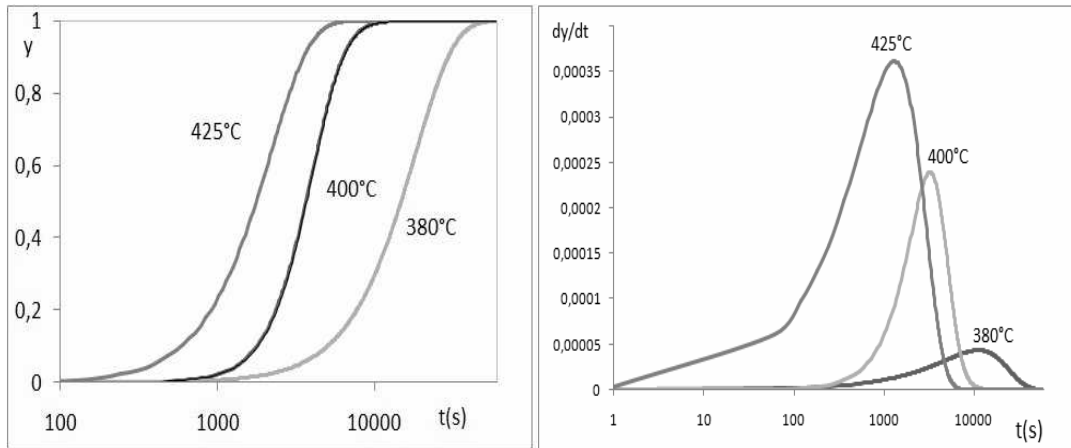


Figure VII.10 cinétiques de vieillissement isotherme aux différentes températures

VII.4 Paramètres de cinétique de vieillissement à différentes températures

Au cours de traitements de vieillissement réalisés à différentes températures (380, 400 et 425°C), nous avons calculé les indices d'Avrami « n » les constantes de vitesse « k » et les coefficients d'empiétement « c » s'il y a lieu. Le tableau VII.1 montre les différents paramètres de la cinétique de vieillissement calculés à partir des données expérimentales.

Nous remarquons que l'exposant « n » de la cinétique de vieillissement à 400°C est entre 2 et 3 donc il s'agit d'une cinétique qui est sous contrôle mixte : réaction à l'interface et la diffusion. En fait nous avons montré dans le chapitre VI qu'il y a un vieillissement qui présente deux modes de précipitation ; cellulaire et continu d'où cette cinétique avec deux phénomènes se déroulant pratiquement en même temps.

La cinétique de vieillissement à 380°C est très lente devant celles rencontrées à 400 et 425°C, en effet à ce niveau de température, nous nous trouvons près de la limite inférieure de l'évolution B (350 à 450°C).

La morphologie et le mode de précipitation à cette température nous permettent de confirmer le contrôle par diffusion de cette cinétique.

Tableau VII.1 paramètres de la cinétique de vieillissement

Température (°C)	n	k	c	observations
380	1,75	$5,5 \cdot 10^{-5}$	0	Cinétique contrôlée par la diffusion
400	2,74	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,33	Cinétique sous Contrôle combiné : interface+ diffusion
425	1,72	$4,6 \cdot 10^{-4}$	0	Cinétique Contrôlée par la diffusion

La cinétique de vieillissement à 425°C est sous contrôle de diffusion $n < 2$, et une vitesse de transformation équivalente à celle observée à 400°C.

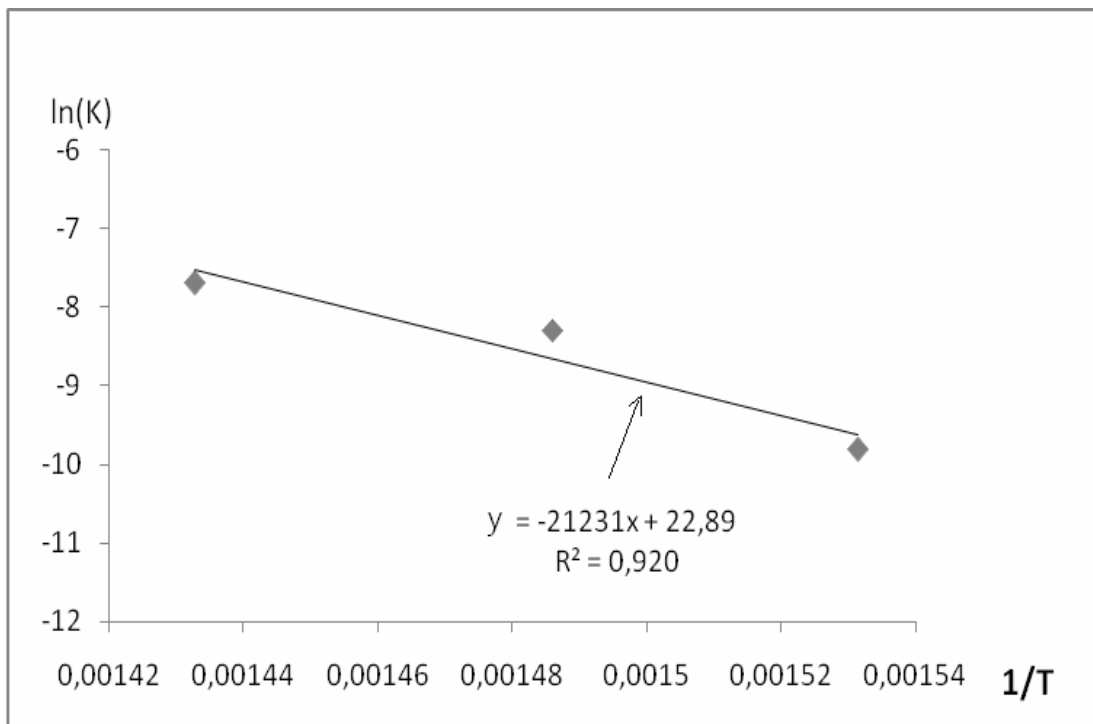


Figure VII.11 Energie d'activation de la précipitation isotherme

l'énergie d'activation de la précipitation est calculée graphiquement de la courbe $\ln(k)=f(1/T)$, où la pente de la droite ainsi construite est égale à « - Q/R » d'après la relation d'Arrhenius :

$K = K_0 \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right)$ d'où $\ln(k)=-Q/RT+\ln(k_0)$ est approché par la courbe linéaire $y=-21231/T + 22,89$. La pente $-Q/R$ de cette droite nous donne la valeur de l'énergie d'activation $Q=21231 \times 8,32= 176641,92$ J/mol.

Conclusion générale

Ce travail de caractérisation thermodynamique et microstructurales du vieillissement d'un alliage à mémoire de forme a été divisé en deux volets. Le premier volet concerne l'étude du vieillissement de l'alliage en conditions de chauffage continu, et ceci en évaluant les points de transformation ainsi que les énergies qui contribuent dans ce phénomène de vieillissement.

Le second volet de l'étude concerne le vieillissement de notre alliage dans les conditions isothermes à différentes températures.

Les différents cycles de traitements thermiques de chauffage-refroidissement effectués en DSC sur l'alliage à mémoire de forme de type eutectoïde trempé à la vitesse de 2°C/min de la température ambiante à 650 °C, ont montré l'existence des évolutions A,B,C,D et E ; A étant la réversion exothermique de la martensite au chauffage, B étant la formation des précipités semi cohérents de type γ_2 , C constitue une transformation endothermique susceptible de dissoudre les précipités semi cohérents forme au cours de l'évolution B, alors que D représente le retour irréversible vers l'état d'équilibre de l'alliage qui conduit à la formation des phases α et γ_2 .

L'étude du vieillissement en chauffage continu montre que plus la température maximale est élevée et plus les points de transformation martensitique sont déplacés vers les hautes températures, de plus l'enthalpie de la transformation martensitique décroît à mesure que la température maximale du traitement augmente.

Un chauffage plus lent (0,5°C/min) entre 450 et 480°C se traduit par un pic exothermique révélant la précipitation des constituants d'équilibre à savoir les phases α et γ_2 le refroidissement qui succède à ce chauffage lent qui ne présente aucune transformation décelable par DSC.

Le vieillissement isotherme présente un intérêt évident, qui est la possibilité de suivre dans le temps le phénomène de précipitation qui est à l'origine du vieillissement. En effet, en fixant une température de traitement on a pu voir l'évolution structurale et thermodynamique de notre alliage ; à 400°C on a mis en évidence l'existence de deux modes de précipitation qui se déroulent simultanément. Le premier mode est discontinu, c'est un mode cellulaire c'est-à-dire que la précipitation se passe par intermittence et forme des cellules biphasiques α et γ_2 , les cellules évoluent dans le temps pour envahir la totalité de la structure mère.

Le second mode de précipitation est continu et se déroule en même temps que le mode discontinu. Ce mode consiste à débarrasser la phase α de l'aluminium excédent le taux d'équilibre. La phase α qui apparaît entre les lamelles de la phase γ_2 est sursaturée en aluminium ce qui se traduit par une précipitation continue de type globulaire et uniforme de la phase γ_2 dans les lamelles de la phase α .

L'étude de la cinétique de vieillissement isotherme nous a permis de comparer les vitesses de précipitation à différentes températures, le vieillissement à 425°C est terminé au bout de 140min, à 400°C il est terminé après 300min de maintien tandis que la durée est de plus de 800 min pour une température de 380°C ceci suggère que le vieillissement à plus basses températures nécessite quelques jours voire quelques mois pour être achevé.

En perspective, il serait judicieux de compléter l'étude de la cinétique de précipitation discontinue et la détermination des paramètres cinétiques et éventuellement les énergies d'activation. Il y'a lieu également d'étudier le vieillissement sous contrainte et ainsi établir les liens entre les paramètres cinétiques et les températures de vieillissement.

Références bibliographiques

[ARN78] Arnberg (L), Westman (S). Acta cryst. A34, (1978), pp.399-404.

[AUS66] Austin (A. E.), Richard (N), Wood (A), Van (E)., J. Appl. Phys. 37 (1966) 3650.

[BEL90] Belkahla (S). Thèse de doctorat: Inst. Nat. Sc. Appl., Lyon, (1990), 132p.

[BEL91] Belkahla (S), Guenin (G). J. de Phys. IV. Colloque C-4, (1991), pp.145-150.

[BOU98] Bouabdallah (M), Cizeron (G). Eur. Phys. J. AP 1, 163-172, (1998).

[BOU02] Bouabdallah (M), Cizeron (G). Vol.68 (3), (2002), pp.951-956.

[BOU03] Bouabdallah (M), Cizeron (G). Ann. Chim. Sci. Mat.28 (2003), 31-39.

[BOU04] Bouabdallah (M), Cheniti (H), Achour (N) et Cizeron (G). J. Phys. IV. France 122, (2004), pp.97-101.

[BOU07] Bouabdallah (M), Baghenane (G), Chentouf (S.M.), Cheniti (H). The Arab Congress on Materials Science (ACMS). Gabes-Tunisie, octobre (2007).

[CHE08] Cheniti (H), Bouabdallah (M), Patoor (E), Journal of alloys and compounds, (2008), doi:10.1016/j.jallcom.2008.09.003

[CHR75] Christian (J.W). 2nd ed., Part 1 (Pergamon Press, Oxford, UK, 1975).

[DAG03] Dagdelen (F), Gokhan (T), Aydogdu (A), Aydogdu (Y), Adigüzel. Materials Letters 57, (2003), 1079-1085.

[DEW85] Dewa (N), Adnyana. Metallography, (1985), Vol.18, pp.187-196.

[GON02] GONZALES(C,H). Thèse de doctorat: Inst. Nat. Sc. Appl., Lyon, (2002), 178p.

[GUE79] GUENIN (G) et al. *Scripta. Met.*, 1979, Vol.13, p.286.

[KAU56] Kaufman (L), Cohen (M). Trans.Aime, October (1956), pp.1393-1401.

[KUS04] Kustov (S), Pons (J), Cesari (E), Morin (M), Van Humbeeck (J). Materials Science and Engineering A 373, (2004), 328-338.

[LEC72] F. Lacroisey and A. Pineau: Met. Trans. **3** (1972) 387.

[LIU03] Liu (Y), Colin (F), Skeldon (P), Thompson (G.E.), Zhou (X), Habazaki (H), Shimizu (K). Corros.Sci.45, (2003), 1539-1544.

[MA03] Ma (Y.Q.), Jiang (C.B.), Feng (G), Xu (H.B.). Scripta Mater, (2003); 48:365.

[MAN70] P. L. Manganon and G. Thomas: Met. Trans. **1** (1970) 1577.

[MOR92] Morris (M.A.), Gunter (S). Scripta. Met. Et Materialia, (1992), Vol.26, pp.1663-1668.

[MUR86] Murray (J.L.). Thaddeus B. Massaki (Ed) Ohio: American Society for metals, metals park, (U.S.A.), (1986), Tome 1, pp.103-108.

[OLS75] G. B. Olson and M. Cohen: Metall. and Mat. Trans. **6A** (1975) 791.

[ORT88] Ortin (J), Planes (A). Acta Metallurgica, (1988), over view n°68, Vol.36, n°8, pp.1873-1889.

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

[PEL04] Pelosin (V), Rivière (A). Materials Science and Engineering A 370, (2004), pp.477-480.

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

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

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

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

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

[POP64] Pops (H), Massalski (T.B.). Trans.of the Met. Soc.of AIME, (1964), Vol.230, pp. 1662-1668.

- [POP70] Pops (H). *Met. Trans.*, (1970), Vol.1, pp.251-258.
33. G. B. Olson and M. Cohen: *Metall. and Mat. Trans.* **6A** (1975) 791.
- [RAP75] Rapacioli (R), Chandrasekaran (M), Delaey (L). New York: Plenum Press, (1975), pp. 365-378.
- [REC03] Recarte (V), Pérez-Landazábal (J.I.), Campo (J), Pérez-Sáez (R.B.), Nó (M.L.), San Juan (J). *J. Phys.* IV 112, (2003), 605.
- [REC04] Recarte (V), Pérez-Landazábal (J.I.), Ibarra (A), Nó (M.L.), San Juan (J). *Mater. Sci.Eng. A* 378, (2004), 238.
- [ROD89] Rodriguez (P). Thèse de doctorat : Inst. Nat. Sc. Appl. Lyon, (1989), 197p.
- [SAL79] Salzbrenner (R.J.), Cohen (M), *Acta Metallurgica*, Vol. 27, (1979), pp. 739-748.
- [SCA82] Scarsbrook (G), Cook (J.M.) and Stobbs (W.M.).*Proc.of ICOMAT-82*, Leuven, Belgium, (1982), pp.703-709.
- [SCA84] Scarsbrook (G), Cook (J.M.) and Stobbs (W.M.). *Metal.Trans.A*, (1984), Vol.15A, pp.1977-1986.
- [SUN90] Sun (Y.S.), Lorimer (G.W.) and Ridley (N). *Metal. Trans. A*, (1990), Vol.21A, pp.575-588.
- [SUR 07] N. Suresh, U. Ramamurty / *Materials Science and Engineering A* 454–455 (2007) 492–499
- [TAN86] Tan (S.S), Gao (X.J.), Huang (J.C.). *Proceeding of the International Conference on Martensitic Transformations*, Nara-Japan, The Institute of Metals, (1986), pp.844-847.
- [VEN64] J. A. Venables: *Phil. Mag.* **7** (1964) 35.

[VAS82] Vasilenko (A.Y.), Sal'nikov (V.A.), Kosilov (A.T.). Phys.Metals, (1982), Vol.4, T.4, pp.694-701.

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

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

[ZHO88] Zhongguo (W), Dazhi (Y). Scripta Met, (1988), Vol.22, pp.1245-1249.

[ZEN49] C. Zenner, Journal of Applied Physics, 1949, 20, 950