

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique**

**Université SAAD DAHLEB –BLIDA**

**Faculté des Sciences**

**DEPARTEMET DE PHYSIQUE**  
**Spécialité : Matériaux et Composants**

**N-E-A- 56-06/ Nase-Eddine ACHOUR**

**Thème**

**ETUDE DE LA PRECIPITATION DES PHASES D'EQUILIBRE DANS UN ALLIAGE  
AMF A BASE DE  $\text{CuAlNi}$**

**Devant le Jury composé de :**

<b>M. Hadji</b>	<b>Professeur</b>	<b>Président du Jury</b>
<b>M. Bouabdallah</b>	<b>Professeur ENP</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>N. Bouzroua</b>	<b>Maître de Conférences USTHB</b>	<b>Examineur</b>
<b>ME. Djeghlal</b>	<b>Maître de Conférences ENP</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. Derbal</b>	<b>Chargé de Cours USDB</b>	<b>Co-rapporteur</b>

**Blida Mars 2008**

## RESUME

Dans le présent travail nous présentons les résultats d'une étude du comportement au vieillissement d'un alliage à mémoire de forme à base de cuivre Cu-Al-Ni.

Les divers traitements de vieillissement appliqués sont de deux types :

- Chauffage continue suivi de refroidissement.
- Maintiens isothermes.

Tous les traitements ont été réalisés dans un appareil de DSC. Le suivi du phénomène de précipitation des phases d'équilibre a été effectué par métallographie. Le dépouillement des diagrammes DSC nous a permis d'évaluer le comportement de la thermoélasticité de la transformation martensitique de notre alliage. Ainsi, nous avons pu montrer que la cinétique de vieillissement dépend du domaine de température de traitement.

### ملخص

في هذا العمل نقدم نتائج دراسة سلوك البلاوة لخليط معدني ذي خواص استعاد الشكل من نوع  $CuAlNi$

مختلف العلاجات الحرارية المطبقة هي من نوعين :

- تسخين تدريجي متبوع بتبريد ايضا تدريجي
- تسخين الى درجة حرارة مستقرة لمدة معينة.

كل المعالجات الحرارية انجزت في جهاز DSC . ان متابعة ظاهرة البلاوة التي يتسبب فيها ظهور ترسبات ضمن جسم الخليط قد تمت بواسطة المجهر البصري.

ان فرز مخططات جهاز DSC قد سمح لنا بتقييم ساوك المرونة الحرارية للتحويل المرتسبي للخليط المعدني المدروس. استطعنا ايضا ان نبين ان سرعة البلاوة تتعلق بمجالات درجة الحرارة التي طبقت على المزيج المعدني.

### ABSTRACT

We present the results of an ageing behavior study of a shape memory alloy CuAlNi base.

There are two types of the various applied ageing treatments:

- continued heating followed by cooling.
- Isothermal maintenancies.

All the treatments have been completed in differential scanning calorimetry apparatus.

The follow-up of the equilibrium structures precipitation have been carried out by metallographic method. The examination of the DSC diagrams have enabled us to evaluate the martensitic transformation thermoelasticity behavior of the studied alloy. Thereby, we have been able to show that the precipitation kinetic depends essentially on the treatment temperature domain.

## REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon promoteur le Professeur M. Bouabdallah de l'E.N.P. d'EL Harrach, pour toute la confiance et l'aide précieuse qu'il m'a apportées tout au long de ce travail.

Mes remerciements sont adressés au co-promoteur Mr. M. Derbal, Chargé de cours à l'université Saad DAHLEB de Blida, pour son aide bibliographique et ses conseils au laboratoire LASICOM.

Je remercie Monsieur le Professeur M. Hadji qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs : Dr N. BOUZROURA, Maître de Conférences à l'USTHB, Dr M.E. DJEGHLAL, Maître de Conférences à l'E.N.P. d'EL Harrache, pour avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Qu'il me soit permis de rendre hommage à tous les membres de mon laboratoire "LASICOM" pour l'aide qu'ils m'ont donnée de façon efficace et amicale.

J'adresse mes remerciements au personnel du laboratoire " Centre de Soudure et de Contrôle" de Cheraga, pour la réalisation des photos micrographiques.

Nous n'oublierons pas de remercier Mr. N. NABIL, pour les analyses enthalpiques différentielles au laboratoire des Analyses Chimiques au sein de l'université Saad DAHLEB, Blida.

Enfin, je remercie tout particulièrement mon épouse pour sa patience, l'encouragement et le soutien qu'elle m'a apporté.

## DEDICACES

Je dédie ce mémoire :

A ma très chère famille, à ma mère en particulier,

à mes chers amis, Ali Derbala et Mohamed El Bouziri

et à mon cher Professeur M. Bouabdallah.

## TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	2
TABLE DES MATIERES	3
LISTE DES GRAPHIQUES ET TABLEAUX	6
INTRODUCTION	9
1. GENERALITES SUR LES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME	11
1.1. Notions sur les alliages à mémoire de forme.	11
1.2. Transformation martensitique thermoélastique.	12
1.2.1. La martensite.	13
1.2.1.1. Caractéristique géométrique de la martensite.	15
1.2.1.2. Explication du processus de formation d'une martensite.	17
1.2.2. Réversibilité de la transformation martensitique.	18
1.2.2.1. Les phases d'équilibre des diagrammes binaires des alliages.	21
1.2.2.2. Les phases hors-équilibre d'un alliage CuAl.	24
1.2.2.3. Influence d'une addition de nickel dans l'alliage CuAl.	25
1.2.3. Thermodynamique de la transformation.	26
1.2.4. La martensite sous-contrainte.	29
1.3. Propriétés remarquables des AMF.	30
1.3.1. Effet mémoire simple( EMS).	30
1.3.2. Effet mémoire double sens assisté.	31
1.3.3. Effet caoutchoutique.	32
1.3.4. Effet superélasticité.	33
1.3.5. Effet amortissant.	34
1.4. Caractéristiques des différentes familles d' AMF.	36
1.5. Phénomènes de vieillissement des AMF.	37
1.5.1. Vieillissement en phase martensitique.	37
1.5.2. Vieillissement en phase austénitique.	37

2. PARTIE EXPERIMENTALE	38
2.1. Analyse enthalpique différentielle ( Differentiel Scanning Calorimetrie DSC ) des échantillons.	38
2.1.1. Principe de fonctionnement de l'appareil DSC.	38
2.1.2. Exploitation d'une courbe DSC et méthode de détermination des points de transformation.	40
2.2. Préparation des échantillons.	42
2.2.1. Préparation des éprouvettes DSC.	42
2.2.2. Observation metalloraphique.	42
2.2.3. Enrobage.	43
2.2.4. Polissage.	43
-Dégrossissage	
-Finissage	
2.2.5. Attaque chimique.	44
2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X.	45
3. ETUDE DE LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE AU COURS DE CYCLES DE TRAITEMENTS THERMIQUES.	46
3.1. Martensite obtenue à l'issue d'un traitement de trempe.	46
3.1.1. Trempe à l'eau.	46
3.1.2. Trempe à l'air.	47
3.2. Caractérisation par DSC des évolutions structurales.	47
3.2.1. Influence d'un chauffage continu jusqu'au domaine monophasé $\beta$ .	47
3.2.2. Effets d'un traitement thermique à 220 °C (programme 1).	49
3.2.3. Effets d'un traitement thermique à 350 °C (programme 2).	51
3.2.4. Effets d'un traitement thermique à 450 °C (programme 3).	53
3.2.5. Influence d'un chauffage lent entre 350 et 450 °C (programme 4).	54
3.2.6. Influence d'un chauffage lent entre 450 et 550 °C (programme 5).	56
3.3. Conclusion partielle.	58
4. CARACTERISATION METALLOGRAPHIQUE DE LA CINETIQUE DE PRECIPITATION.	59
4.1. Introduction.	59
4.2. Traitement thermique de chauffage-refroidissement jusqu'à 900 °C (traitement 1).	59

4.3. Influence de la durée de maintien à 400 °C.	62
4.3.1. Traitement thermique avec temps de maintien nulle (traitement n°2).	62
4.3.2. Traitement thermique de 10 min à 400 °C (traitement n°3).	65
4.3.3. Traitement thermique de 100 min à 400 °C (traitement n°4).	67
4.3.4. Traitement thermique de 500 min à 400 °C (traitement n°5).	70
4.3.5. Traitement thermique de 800 min à 400 °C (traitement n°6).	72
4.4. Traitement par cyclage.	75
4.4.1. Cyclage à la vitesse de 5 °C/min (traitement n°7).	75
4.4.2. Cyclage à la vitesse de 2 °C/min (traitement n°8).	79
4.5. Conclusion partielle.	83
CONCLUSION	84
APPENDICE	
A. Liste des symboles et des abréviations.	86
REFERENCES.	87

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 Classification de la famille des alliages à base de cuivre.	12
Figure 1.2. Mailles élémentaires des structures $\alpha'_1, \beta'_1, \gamma'_1$	15
Figure 1.3. Vue schématique du cisaillement de la phase mère $\gamma$ lors de la formation de la martensite $\alpha'$	16
Figure 1.4. Variantes autoaccomodantes: à deux dimensions (a) et trois dimensions (b).	17
Figure 1.5. Diagramme de variation d'enthalpie en fonction de la température (diagramme DSC) de la transformation martensitique (refroidissement) et de la transformation martensitique inverse (chauffage).	18
Figure 1.6. Diagrammes binaires des phases d'équilibre des systèmes : a)CuZn b)CuAl c)CuSn.	22
Figure 1.7. Représentation atomique des structures.	23
Figure 1.8. Diagramme métastable superposé au diagramme d'équilibre partiel du système CuAl.	24
Figure 1.9. Coupe verticale du diagramme d'équilibre du système CuAlNi (3% Ni).	25
Figure 1.10. Courbes G(T) d'une phase martensitique et d'une phase mère.	26
Figure 1.11. Variation de la fraction volumique de martensite en fonction de T (cas de deux phases indépendantes).	27
Figure 1.12. Variation de fraction volumique de la martensite.	28
Figure 1.13. Loi de Clausius-Clapeyron : (1) à température constante et à contrainte croissante. (2) à contrainte constante et à température décroissante.	29
Figure 1.14. Effet mémoire de forme simple sens	30
Figure 1.15. Effet mémoire double sens assisté.	31
Figure 1.16. Effet caoutchoutique.	32
Figure 1.17. Effet superélastique.	33
Figure 1.18. Diminution de l'amplitude d'une oscillation mécanique due au frottement interne dans un solide.	34
Figure 1.19(a). Diagramme d'état pour la transformation Austénite $\leftrightarrow$ Martensite.	35
Figure 1.19(b). Variation du frottement interne en fonction de l'état du matériau.	35
Figure 2.1 Installation des essais thermiques.	39

Figure 2.2 Coupe transversale de la cellule de mesure d'un appareil NETZCH.	39
Figure 2.3 Diagramme DSC relatif à une transformation de phases.	40
Figure 2.4 Courbe de fraction de martensite transformée en fonction de la température.	41
Figure 2.5 Procédé de détermination des points caractéristiques. Méthode <i>onset</i> .	42
Figure 2.6 Photographie du microscope Netzch.	43
Figure 2.7 Illustration de la machine polisseuse.	44
Figure 3.1 Diffractogramme de l'alliage utilisé préalablement trempé à l'eau.	46
Figure 3.2 Diffractogramme de l'alliage préalablement trempé à l'air.	47
Figure 3.3. Mise en évidence des évolutions structurales lors d'un chauffage, à vitesse lente, depuis la température ambiante jusqu'au domaine monophasé.	48
Figure 3.4 Superposition des deux diagrammes DSC ( chauffage-refroidissement ) du programme 1.	51
Figure 3.5 Superposition des deux diagrammes DSC ( chauffage –refroidissement ) du programme 2.	52
Figure 3.6 Superposition des deux diagrammes DSC ( chauffage-refroidissement ) réalisés au cours du programme 3.	54
Figure 3.7 Superposition des deux courbes DSC( chauffage –refroidissement ) réalisés au cours du programme 4.	55
Figure 3.8 Superposition des deux courbes DSC ( chauffage-refroidissement ) réalisées au cours du programme 5.	57
Figure 4.1 Courbes DSC de l'échantillon soumis au traitement n° 1 (chauffage-refroidissement).	60
Figure 4.2 Micrographie optique 1 de l'échantillon ayant subi le traitement n°1.	61
Figure 4.3. Micrographie optique 2 de l'échantillon ayant subi le traitement n°1.	62
Figure 4.4 Courbes DSC de l'échantillon soumis au traitement n°2.	63
Figure 4.5 Micrographie optique 1 de l'échantillon ayant subi le traitement n°2.	64
Figure 4.6 Micrographie optique 2 de l'échantillon ayant subi le traitement n°2.	64
Figure 4.7 Courbe DSC chauffage-refroidissement de l'échantillon soumis au traitement n°3.	66
Figure 4.8 (a). Micrographie optique 1 de l'échantillon ayant subi le traitement n°3.	66
Figure 4.8 (b). Micrographie optique 2 de l'échantillon ayant subi le traitement n°3.	67
Figure 4.9. Courbes DSC chauffage-refroidissement de l'échantillon soumis au traitement n°4.	68
Figure 4.10 (a). Micrographie optique 1 de l'échantillon ayant subi le traitement n°4.	69

Figure 4.10 (b). Micrographie optique 2 de l'échantillon ayant subi le traitement n°4.	69
Figure 4.11 Courbes DSC de l'échantillon soumis au traitement n°5.	71
Figure 4.12 (a). Micrographie optique 1 de l'échantillon ayant subi le traitement n°5.	71
Figure 4.12 (b). Micrographie optique 2 de l'échantillon ayant subi le traitement n° 5.	72
Figure 4.13. Courbes DSC de l'échantillon soumis au traitement n°6.	73
Figure 4.14 (a). Micrographie optique 1 de la structure de l'échantillon ayant subi le traitement n°6.	74
Figure 4.14 (b). Micrographie optique 2 de la structure de l'échantillon ayant subi le traitement n°6.	74
Figure 4.15(a). Courbes DSC du traitement n° 7 (1 <sup>er</sup> cycle chauffage-refroidissement).	76
Figure 4.15(b). Courbes DSC du traitement 7(2 <sup>ième</sup> cycle chauffage-refroidissement).	77
Figure 4.15(c). Courbes DSC du traitement 7(3 <sup>ième</sup> cycle chauffage-refroidissement).	77
Figure 4.16 (a). Micrographie optique 1 de la structure de l'échantillon ayant subi le traitement n°7.	78
Figure 4.16 (b). Micrographie optique 2 de la structure de l'échantillon ayant subi le traitement n°7.	78
Figure 4.17 (a). Courbes DSC du traitement 8 (1 <sup>er</sup> cycle chauffage-refroidissement).	80
Figure 4.17 (b). Courbes DSC du traitement 8 ( 2 <sup>ième</sup> cycle chauffage-refroidissement).	80
Figure 4.17 (c). Courbes DSC du traitement 8 ( 3 <sup>ième</sup> cycle chauffage-refroidissement).	81
Figure 4.18 (a). Micrographie optique 1 de la structure de l'échantillon ayant subi le traitement n°8.	82
Figure 4.18 (b). Micrographie optique 2 de la structure de l'échantillon ayant subi le traitement n°8.	82
Figure 4.19. Micrographie de la structure de l'échantillon à l'état de trempe à l'eau.	83
Tableau 1.1 Exemples d'alliages possédant une transformation martensitique.	13
Tableau 1.2. Caractéristiques des martensites des alliages à base de cuivre.	14
Tableau 1.3. Propriétés liées à la transformation martensitique.	36
Tableau 3.1. Caractéristiques de la transformation martensitique directe et inverse au cours des différentes séquences réalisées.	49

## APPENDICE A

### LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

C.C. : cubique centré

C.F.C. : cubique faces centrées

Exo : exothermique

Fig. : figure

H.C. : hexagonale compacte

T : température

mW : milliwatt

$\sigma$  : contrainte

$\varepsilon$  : déformation

$2\theta$  : angle de diffraction des rayons X

## INTRODUCTION

Les Alliages à Mémoire de Forme (AMF) à base de cuivre, en particulier le système CuAlNi, est capable de former après trempe depuis le domaine monophasé stable à haute température une martensite dont les propriétés thermoélastiques sont favorables pour exhiber un bon comportement de mémoire de forme. Au cours de leurs utilisations, les AMF sont généralement sollicités par des variations de température, de pressions ou même par les deux à la fois. A termes, ces alliages vieillissent. D'où l'importance d'une garantie de durée de vie. La martensite thermoélastique présente une structure hors-équilibre et son vieillissement provoque alors une dégradation progressive des caractéristiques thermoélastiques responsables de « l'effet mémoire ».

La dégradation de cette thermoélasticité est due à une décomposition de la phase mère au lors d'une surchauffe accidentelle durant l'utilisation. Ce cas se présente lorsque le dispositif en AMF est sollicité par des cycles de chauffages au dessus de la température de fin de transformation martensite - austénitique. En conséquence, lorsque la durée de séjour du matériau à haute température est excessive, une précipitation des constituants d'équilibre apparaît au sein de la matrice modifiant irréversiblement la structure de la phase mère. De ce fait, il est important de connaître parfaitement le domaine de températures où la perte de mémoire devient trop et rapide.

En utilisant plusieurs techniques expérimentales telles que la microcalorimétrie différentielle (DSC), la résistivité électrique, la microscopie électronique, la diffraction des rayons X et le pouvoir thermoélectrique, de nombreux travaux ont été réalisés pour étudier le comportement au vieillissement des AMF à base de cuivre et identifier les précipités formés.

Dans le présent travail, nous avons étudié le comportement thermoélastique de la transformation martensitique à l'issue de divers traitements à haute température. Nous avons également pu mettre en évidence les précipités d'équilibre formés durant le traitement de vieillissement. les différentes investigations nous ont montré que les

cinétiques de formation des phases d'équilibre dans la matrice austénitique dépendaient à la fois de la température maximale atteinte et de la durée de séjour à cette température.

Dans le cas de nos travaux et pour une série d'échantillons de l'alliage étudié, la technique adoptée pour suivre son comportement au cours du vieillissement est la DSC. La caractérisation de la microstructure obtenue au terme de divers traitements, a été réalisée par métallographie et par diffraction des RX.

Le premier chapitre est consacré à la présentation des AMF en général. Dans cette partie, les transformations thermoélastiques, les propriétés remarquables des AMF et les phénomènes de vieillissement de ces alliages sont citées.

Dans un deuxième chapitre, nous présentons le matériau, objet de notre étude, ainsi qu'une description détaillée de l'appareil de DSC utilisé, soit pour réaliser les traitements thermiques, soit pour déterminer les caractéristiques de la transformation martensitique au chauffage et au refroidissement. La pratique de la métallographie et la diffractométrie adoptées dans cette étude sont également présentées.

Au chapitre trois, nous présentons la caractérisation et l'influence d'un chauffage continu jusqu'au domaine monophasé  $\beta$  sur la structure finale de la martensite obtenue par trempe. La structure trempée est ensuite sollicitée par des traitements de chauffage – refroidissement à vitesses lentes dans un intervalle de température compris entre 220 et 550 °C. Ainsi, l'appareil de DSC nous a permis de caractériser le comportement thermoélastique de la martensite au refroidissement et aussi, de mettre en évidence les cinétiques de précipitation durant un chauffage très lent (proche de l'équilibre).

Le chapitre quatre est consacré à la caractérisation métallographique à l'issue de traitements isothermes à 400 °C appliqués dans un appareil de DSC, et également l'influence d'un cyclage thermique à différentes vitesses.

Une conclusion générale de nos travaux est présentée à la fin de ce mémoire.

## CHAPITRE 1

### GENERALITES SUR LES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME

Dans cette première partie, nous présentons quelques notions sur les alliages à mémoire de forme et sur la transformation martensitique. Les propriétés remarquables, les caractéristiques des différentes familles, le phénomène de vieillissement des AMF sont abordés.

#### 1.1. Notions sur les alliages à mémoire de forme.

Certains alliages métalliques possèdent la propriété de mémoriser la forme qui leur a été préalablement donnée et de reprendre cette forme après déformation par simple changement de température. Ils sont dit *alliages à mémoire de forme* notés AMF.

Leur structure cristalline se transforme en *martensite* lorsqu'on les refroidit rapidement à partir d'un domaine monophasé. Ce refroidissement rapide est appelé une *trempe*.

Dès 1962, l'effet de mémorisation a été découvert sur l'alliage Nitinol composé de 50% de nickel Ni et de 50% de titane Ti. Les propriétés de mémoire de forme peuvent apparaître dans les alliages à structures cristallographiques diverses.

Une solution solide est un mélange d'au moins deux éléments chimiques à l'état solide.

On appelle phase une solution solide à structure donnée et a sa propre composition chimique.

A haute température, une phase est dite *phase austénitique* et est appelée *phase martensitique* si elle est trempée à basse température. Les alliages sont classés selon la nature des leurs phases austénitiques et martensitiques. Des exemples de tels alliages sont donnés ci-dessous.

A composés intermétalliques de structure austénitique  $\beta$  cubique centré, des métaux et alliages présentant des formes allotropiques. C'est le cas du cobalt Co et ses alliages, le titane Ti, le platine ferrique  $Fe_3Pt$  et les alliages à transition de la structure cubique à celle tétragonal. Ces derniers sont à base d'indium In et de manganèse cuivreux MnCu [36].

Le premier groupe de ces alliages sont les plus utilisés dans les applications technologiques et présentent les meilleures performances en terme de propriétés thermoélastiques.

En fonction de leur composition chimique, ils sont divisés en familles. Celle à base de cuivre Cu, de fer Fe, de cadmium-or Au-Cd, de cadmium-argent Ag-Cd et de nitinol NiTi. Les alliages à base de cuivre présentent un principal avantage d'ordre économique. Leur rapport « coût / bénéfice » les rend très compétitif pour des applications industrielles de l'effet mémoire de forme.

Dans la figure 1.1, nous présentons une classification de la famille des alliages à mémoire de forme à base de cuivre les plus utilisés jusqu'à présent.

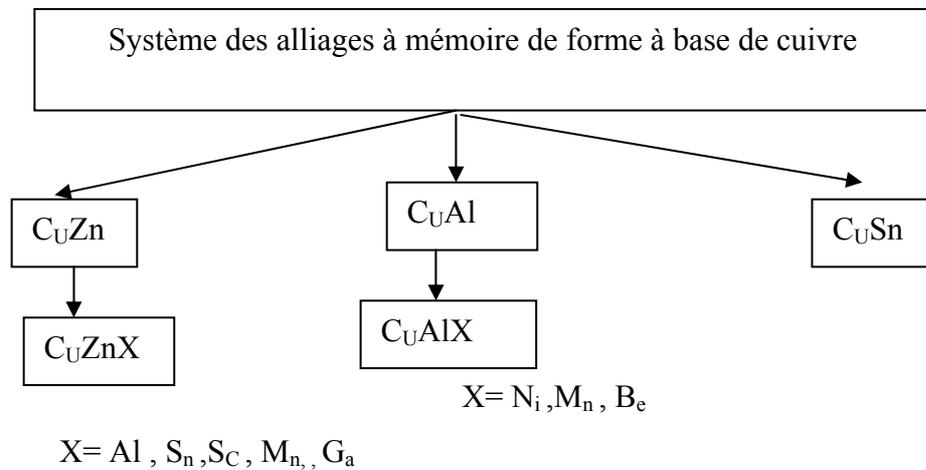


Fig. 1.1. Classification de la famille des alliages à base de cuivre.

Dans le diagramme ci-dessus l'élément X représente l'élément additionnelle.

Les AMF possèdent un état élastique en fonction de la température. D'où le nom de transformation martensitique thermoélastique.

### 1.2. Transformation martensitique thermoélastique : [1], [2], [3]

Pour mieux l'appréhender, nous définissons la martensite et ses caractéristiques géométriques. La réversibilité de la transformation martensitique, les phases d'équilibre et hors équilibre des diagrammes binaires des alliages à base de cuivre, sa thermodynamique, la phase austénitique, la martensite sous contrainte seront développés dans ce qui suit.

### 1. 2.1. La martensite :

Initialement, le terme « martensite », d'après son inventeur le physicien Martens désignait le produit de la trempe de l'acier à une haute température dans un liquide à température ambiante. Les phases haute température et basse température sont appelées respectivement « Austénite » et « Martensite ». Par la suite, pour certains alliages métalliques et même certains matériaux non métalliques, le terme martensite est généralisé aux produits obtenus par des mécanismes analogues.

Tableau 1.1. Exemples d'alliages possédant une transformation martensitique [4],[5],[6]

Bases Cu (CuZnAL, CuAlNi)-----	$\beta$ (C.C.) $\rightarrow$ 3R, $\beta'$ (9R)	Structures compactes
BasesTiNi-----	$\beta$ (C.C.) $\rightarrow$ 9R,A $\beta$	empilements compactes
FeMnSi-----	$\gamma$ (C.F.C.) $\rightarrow$ $\epsilon$ (H.C.)	
FeC-----	$\gamma$ (C.F.C.) $\rightarrow$ $\alpha'$ (C.C.ou tétragonale centré )	
MnCu-----	C.F.C.	
AuCd-----	$\beta_2$ (CsCl) $\rightarrow$ $\beta'$ ( orthorhombique)	
ZnO <sub>2</sub> -----	tétragonale $\rightarrow$ monoclinique	

La transformation martensitique est un changement de phase à l'état solide. C'est une transformation qui s'effectue sans diffusion, les déplacements atomiques sont faibles par rapport aux dimensions de la maille et se produisent par des corrélés d'atomes, contrairement aux déformations par diffusion qui procèdent par des mouvements aléatoires.

Cette transformation sans diffusion se propage, presque indépendante du temps, par un déplacement des interfaces entre les deux phases. La vitesse de déplacement est uniquement limitée par la vitesse du son dans les matériaux. Elle peut s'opérer, sans modification de la composition chimique, à toute température et à des vitesses de chauffage ou de refroidissement qui peuvent être très rapides.

En effet, la martensite hérite de l'ordre et de la composition chimique de la phase mère.

On dit que c'est une transformation " displacive" . On dit aussi que c'est une transformation du *premier ordre*. Durant la transformation il y a coexistence des deux phases haute et basse température, séparés par une interface nette.

La transformation martensitique s'opère par cisaillement. La déformation macroscopique est le résultat d'une déformation homogène du réseau nommée *déformation de Bain* et d'une déformation à réseau invariant. La phase martensitique des alliages à base de cuivre peut se présenter sous des formes structurales variées selon la composition chimique et l'état ordonné hérité de la phase austénitique. Toutes les structures des martensites des alliages à bases de cuivre et TiNi peuvent être représentées par un empilement de plans compacts de type cubique à faces centrées. Le type d'empilement de la martensite dépend de la concentration d'électrons par atome ( $c/a$ ), et le nombre de plans denses de la maille dépend de l'ordre hérité de la phase mère. Les différents types de martensites sont classifiés en :  $\alpha'$ ,  $\beta'$  et  $\gamma'$ . Les représentations structurales des types de martensites sont représentées sur la figure 2 et leurs principales caractéristiques sont indiquées dans le tableau 1.2. La nomenclature de Ramsdell classe les martensites en fonction de la structure et de la périodicité des plans compacts par exemple 3R ou 9R etc... Lorsque la martensite est transformée à partir de la phase  $\beta$  ordonnée  $DO_3$  ou  $L_{21}$ , la périodicité des fautes d'empilements des différentes martensites sont doublées par exemple 6R ou 18R. De plus, les martensites  $\alpha'$ ,  $\gamma'$  présentent une microstructure maclée intérieurement. Les structures  $\beta'$  peuvent aussi présenter une distorsion orthorhombique de quelques degrés, c'est à dire monoclinique. Donc elles sont identifiées par M9R ou M18R [37].

Tableau 1.2 . Caractéristiques des martensites des alliages à base de cuivre .

Type de martensite	Composition e/a	Structure	Phase mère	Nomenclature	
		Empilement		Conv.	Ramsdell
$\alpha'$	< 1,42	C.F.C.	B2	$\alpha'$	3R
		ABC	$DO_3$	$\alpha'$	6R
			$L_{21}$	$\alpha'$	6R
$\beta'$	$1,42 < e/a < 1,5$	Orthorhombique	B2	$\beta'$	9R
		ABCBCACAB	$DO_3$	$\beta'$	18R
			$L_{21}$	$\beta'$	18R
$\gamma'$	> 1,5	Hexagonal	B2	$\gamma'$	2H
		AB	$DO_3$	$\Gamma'$	4H
			$L_{21}$	$\gamma'$	4H

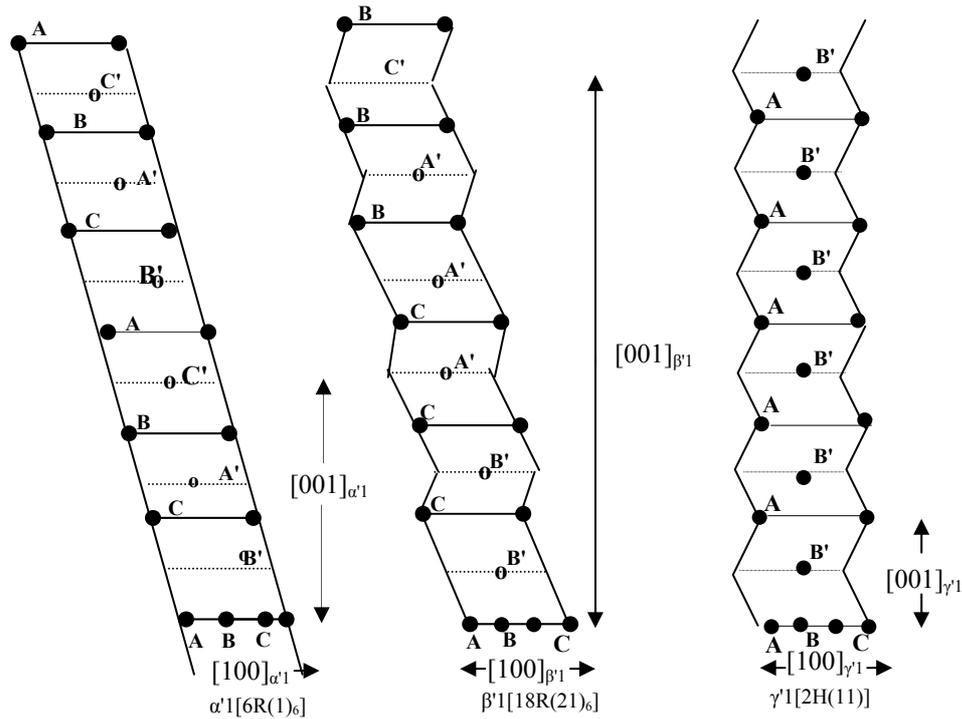


Fig. 1.2 . Mailles élémentaires des structures  $\alpha'_1$ ,  $\beta'_1$  et  $\gamma'_1$  (Ramsfeld: 6R, 18R et 2H Zhdanov  $(1)_6$ ,  $(21)_6$  et  $(11)$ ).

### 1.2.1.1. Caractéristiques géométriques de la martensite. [5, 9]

La transformation géométrique correspond donc à une transformation par cisaillement homogène, mettant en jeu deux phases distinctes séparées par une interface ceci est représenté sur la figure 1.3. Cette interface, commune aux deux phases, est un plan invariant que l'on nomme *plan d'habitat* aussi appelé plan d'accolement. Le cisaillement s'opère parallèlement à ce plan d'habitat.

La martensite croît dans l'austénite sous forme de plaquettes, appelées *variantes*. Ces variantes sont caractérisées par des plans et ayant des orientations différentes, équivalentes du point de vue cristallographique.

Dans un monocristal d'austénite, il existe 24 possibilités d'orientations de ces variantes. Au cours du refroidissement, les variantes se forment de façon à compenser les déformations. Dans ce cas on parle *d'autoaccommodation*.

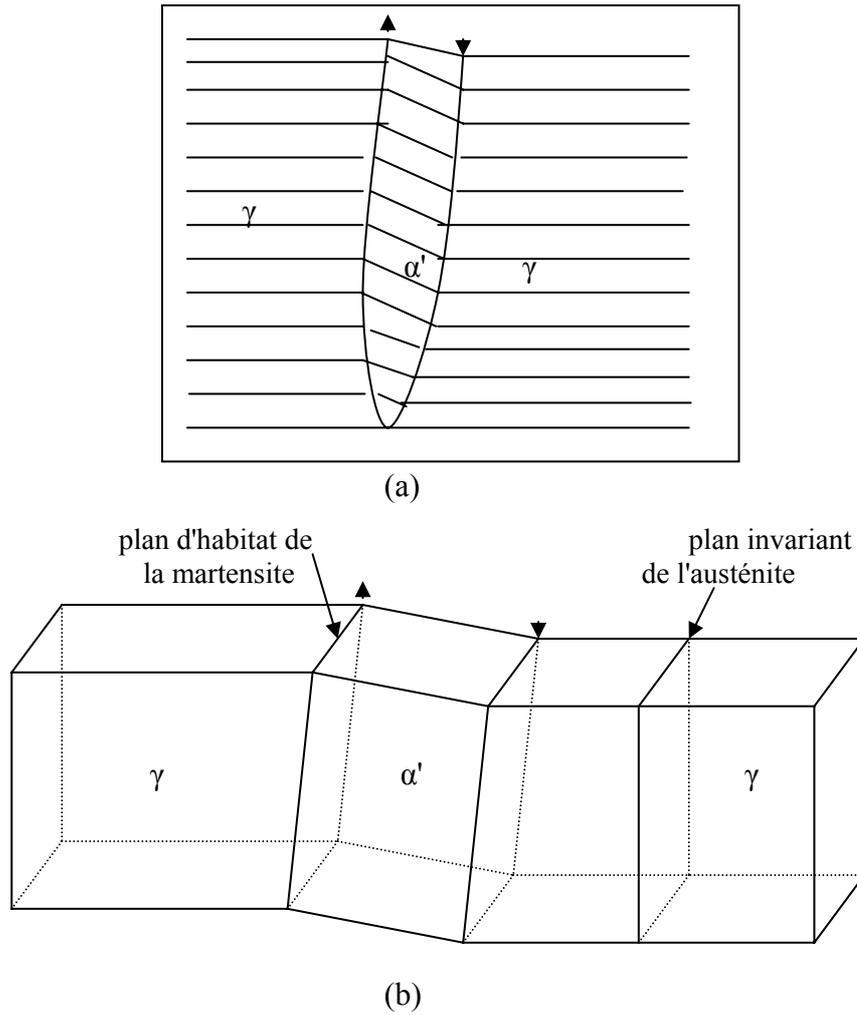
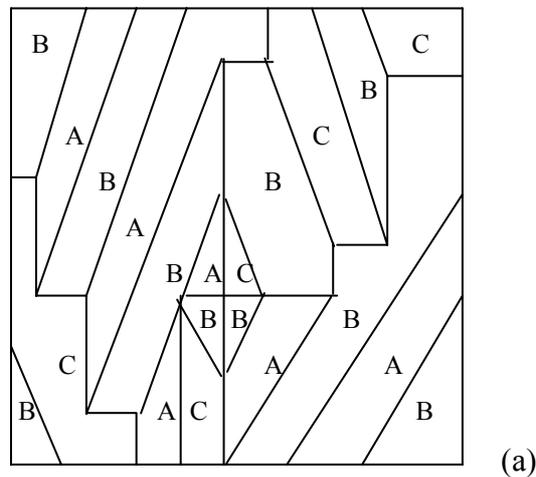


Fig. 1.3 . Vue schématique du cisaillement de la phase mère  $\gamma$  lors de la formation de la martensite  $\alpha'$

- a) déformation des rayures initialement parallèles sur la surface polie d'un échantillon trempé
- b) déformation d'un monocristal d'austénite lors de la formation d'une plaquette de martensite



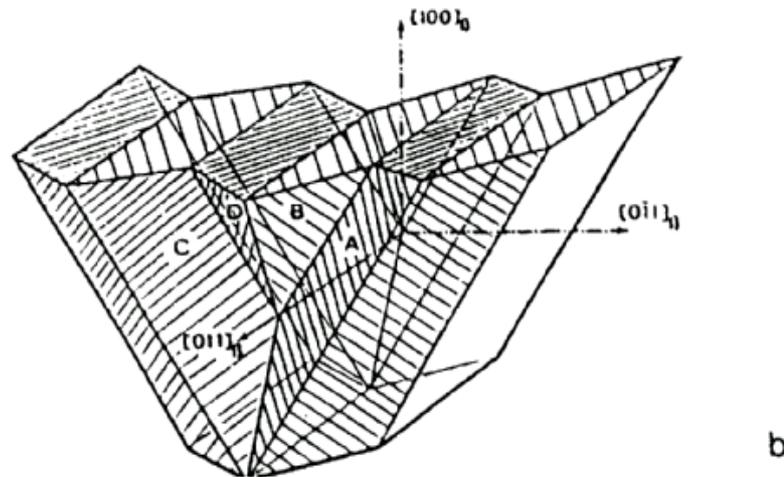


Fig. 1.4 . Variantes autoaccomodantes :à deux dimensions (a) et trois dimensions ( b).

La déformation macroscopique est décrite géométriquement par trois opérations successives :

- Une déformation homogène du réseau :  
A l'échelle microscopique, la déformation de Bain se traduit par un déplacement atomique. Les mailles cristallographiques de la phase mère et de la phase martensitique sont différentes. On déforme le réseau de façon homogène pour passer de l'une à l'autre.
- Une déformation hétérogène à réseau invariant :  
Cette déformation additionnelle est due à un glissement ou à un maclage. Il n'y a pas modification de la structure de la martensite et cette déformation minimise l'énergie de déformation et assure la compatibilité de l'interface.
- Une rotation rigide :

#### 1.2.1.2. Explication du processus de formation d'une martensite.

La structure atomique des alliages est à l'origine de ce changement de forme en fonction de la température. En refroidissant l'alliage liquide, il entre dans sa phase solide et prend sa forme naturelle qui correspond à une organisation précise des atomes, généralement de structure cubique. Cette phase est dite *austénitique*.

Lorsqu'on trempe l'alliage, la structure atomique évolue, les faces cubiques devenant alors des parallélogrammes. Leur orientation varie afin de minimiser les variations de forme, il s'agit de la phase *martensitique*. La transformation martensitique est exothermique.

## 2.2. Réversibilité de la transformation martensitique.

La transformation inverse ( martensite  $\Rightarrow$  austénite ) est endothermique, de sorte que la quantité de chaleur dégagée au refroidissement est proche de celle absorbée au réchauffage ceci est illustré sur la figure 1.5.

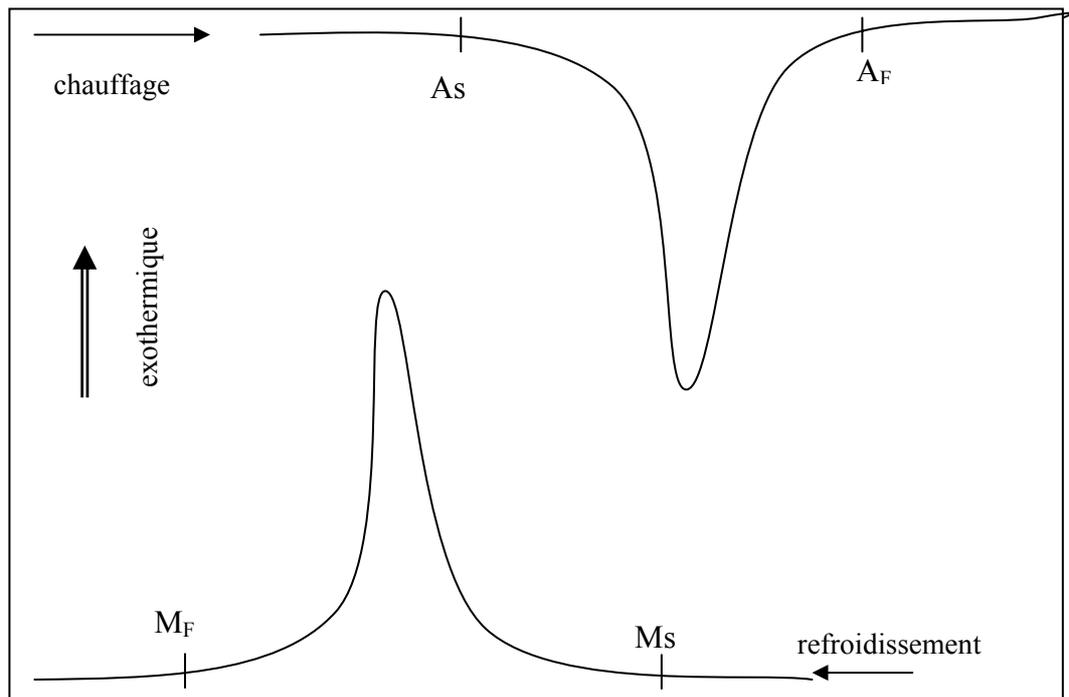


Fig. 1.5. Diagramme de variation d'enthalpie en fonction de la température ( diagramme DSC ) de la transformation martensitique ( refroidissement ) et de la transformation martensitique inverse ( chauffage )

Ms : température de début de transformation martensitique lors du refroidissement.

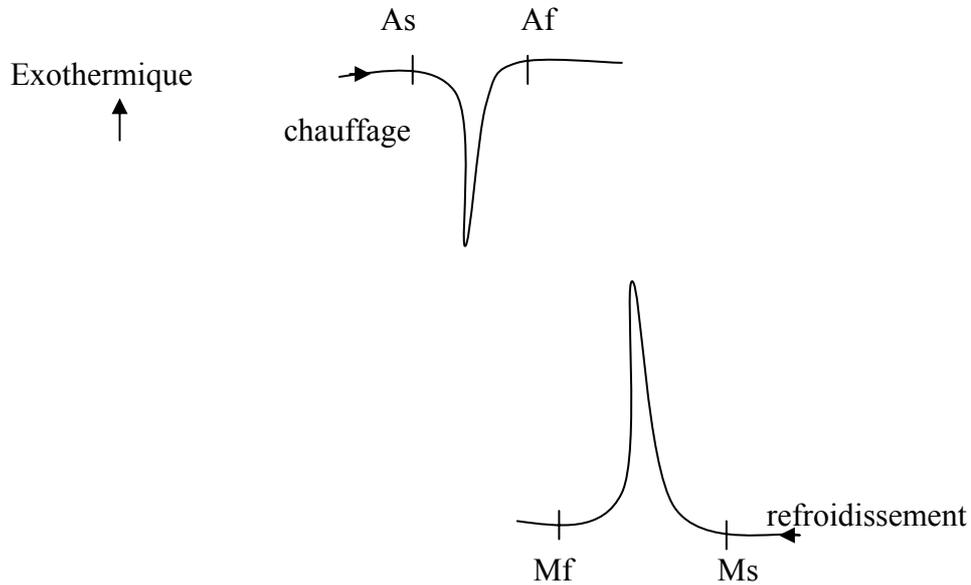
Mf : température de fin de transformation martensitique lors du refroidissement.

As : température de début de transformation austénitique lors du chauffage.

Af : température de fin de transformation austénitique lors du chauffage.

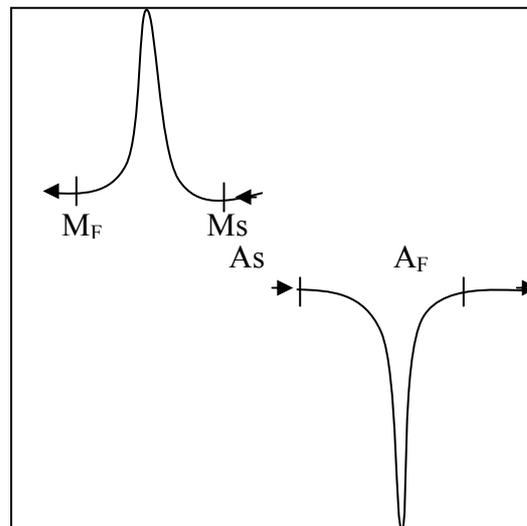
En ce qui concerne l'évolution A :

- au cours du chauffage, qui est une réaction endothermique, son début de transformation est symbolisé par  $A_s$  et  $A_f$  est le symbole de la fin de transformation.

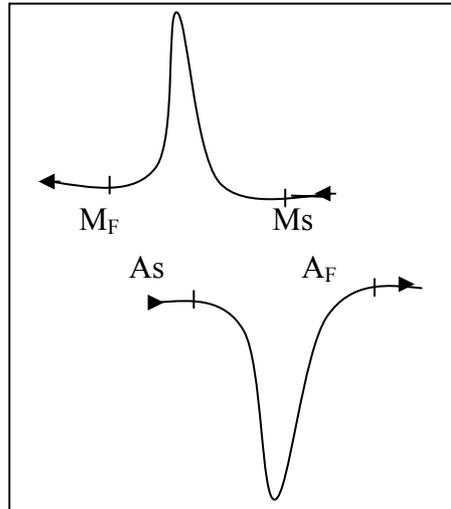


- au cours du refroidissement, qui est une réaction exothermique, le début de transformation est la température  $M_s$ . Quant à  $M_f$ , c'est le symbole de la température de fin de la transformation martensitique directe.

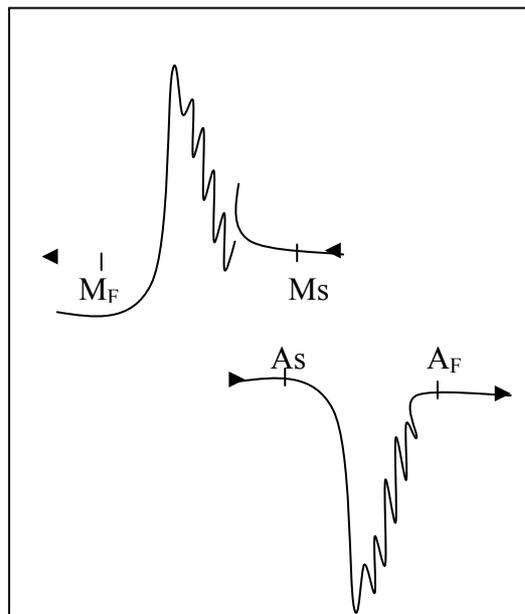
Suivant l'allure des courbes de fraction transformée en fonction de la température ainsi que les valeurs prises par l'hystérésis de transformation et l'étalement, on distingue trois grandes catégories de transformation thermoélastique. [ 30 ]



a) Transformation thermoélastique type I :  $M_f < M_s < A_s < A_f$



b) Transformation thermoélastique type II :  $M_f < A_s < M_s < A_f$

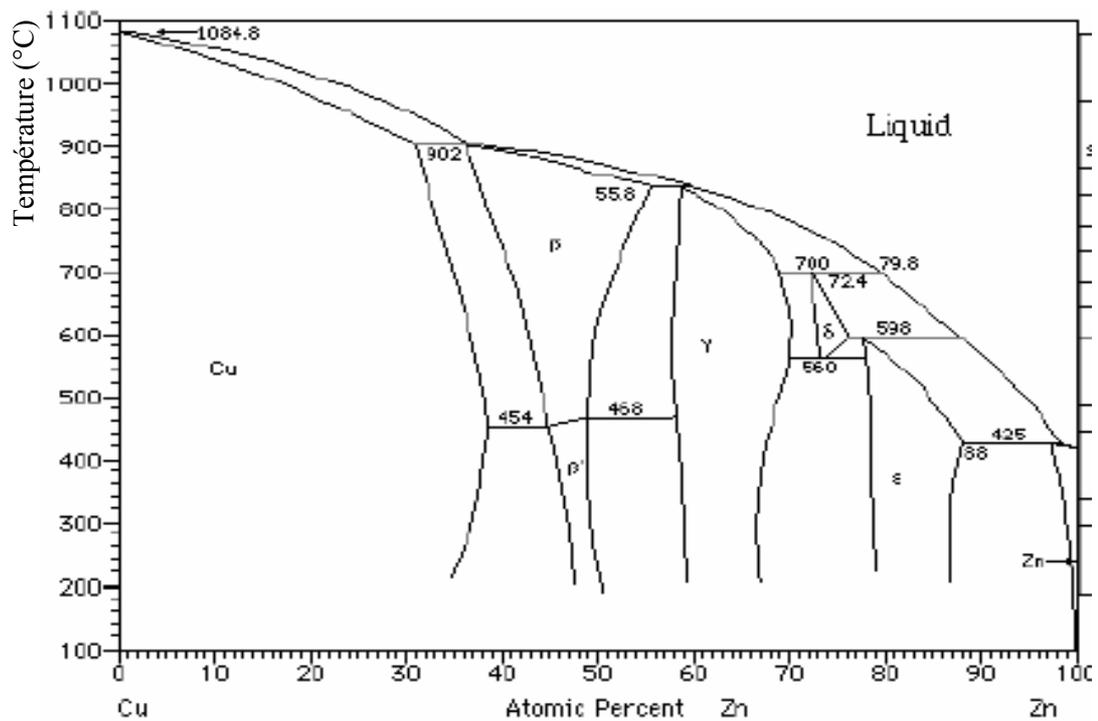


c) Transformation par "Burst" : c'est une transformation explosive où la germination et la croissance de la martensite sont quasi-instantanées. Cette transformation se caractérise par une hystérésis importante.

1.2.2.1. Les phases d'équilibre des diagrammes binaires des alliages à base de cuivre : [1, 2, 3]

Les diagrammes des phases d'équilibre binaires sont montrés sur la figure 1.6. Dans certains domaines de composition, ces systèmes présentent une phase  $\beta$  à haute température aussi appelée phase de Hume-Rothery, avec une concentration d'électrons par atome d'environ 1,5..

- La phase  $\beta$  à haute température a une structure cubique centrée désordonnée, de structure de type  $A_2$ , avec une composition stœchiométrique  $\text{Cu}_3\text{Al}$  et  $\text{CuZn}$  respectivement pour les alliages  $\text{CuAl}$  et  $\text{CuZn}$ . Cette phase peut se décomposer en deux autres phases d'équilibre  $\alpha$  et  $\gamma$  au cours d'un refroidissement lent. Ce genre de décomposition représente ce qu'on appelle une transformation du type eutectoïde, schématisé comme suit :  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$



( a )

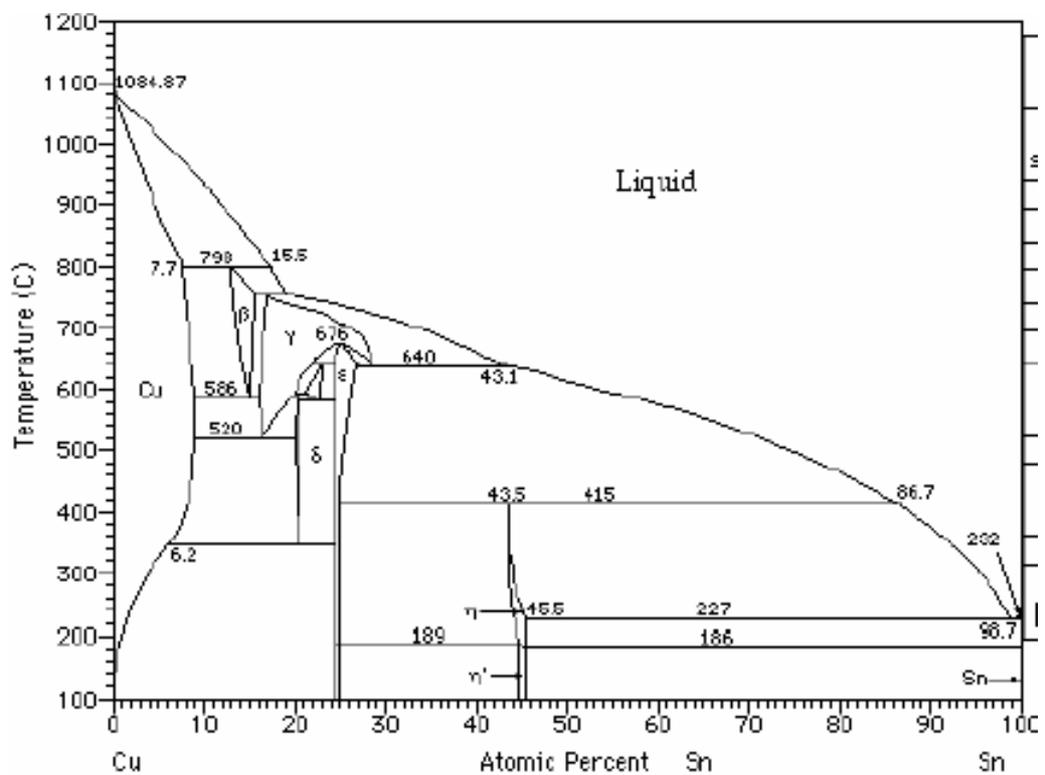
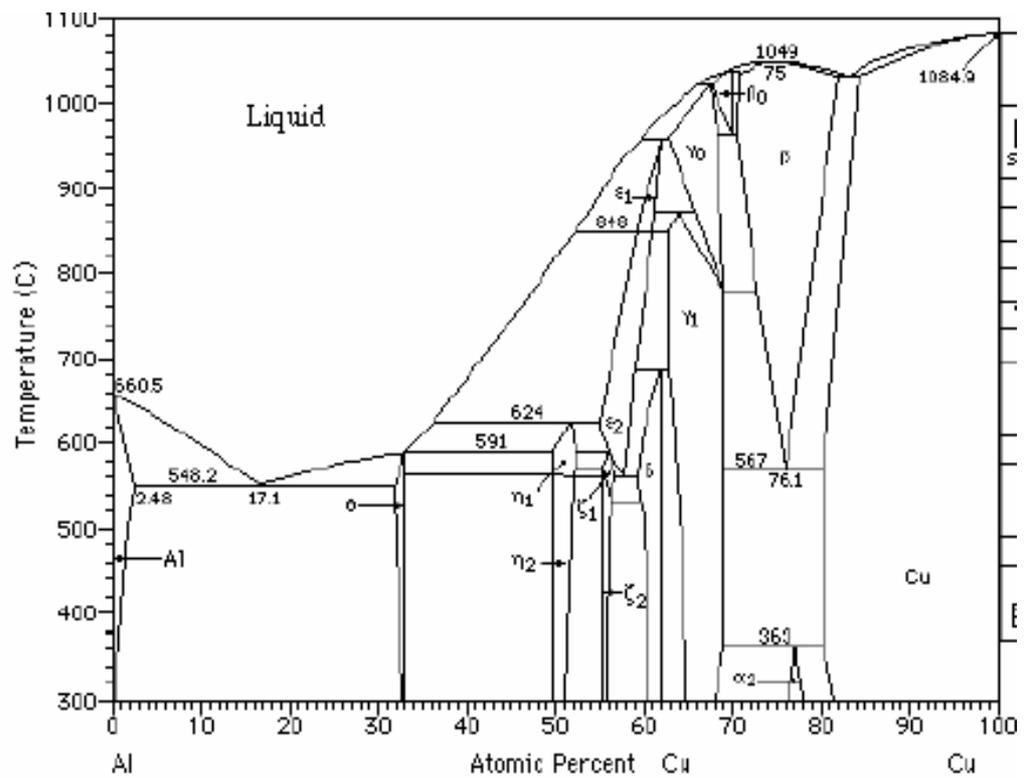


Fig.1.6. Digrammes binaires des phases d'équilibre des systèmes : a)CuZn b)CuAL c)CuSn. [Hansen].

La phase  $\beta$ , lors d'un refroidissement suffisamment rapide pour éviter les réactions de précipitations, présente une ou plusieurs transitions de mise en ordre. La figure 1.7 présente les configurations atomiques des structures ordonnées à partir de la phase mère  $\beta$  de structure  $A_2$  pouvant donner les structures  $B_2$  de type CsCl, ou  $DO_3$  de type  $Fe_3Al$ , ou  $L2_1$  de type  $Cu_2AlMn$ .

\* La phase  $\alpha$  a une structure c.f.c.. Elle se forme soit à partir de la phase liquide, soit par décomposition de la phase  $\beta$ . La morphologie de la phase  $\alpha$  est aciculaire lorsqu'elle se forme à haute température et à basse température elle est sous forme de lamelles. Cette phase est très malléable et sa résistance mécanique augmente avec la concentration en aluminium. Pour l'alliage CuAl, la phase  $\alpha$  est une solution solide de substitution de formule CuAl.

\* La phase  $\gamma$  a une structure ordonnée complexe à cubique centrée et avec une composition stœchiométrique  $Cu_9Al_4$  notée  $\gamma_2$  et  $Cu_5Zn_8$  respectivement pour les alliages CuAl et CuZn. Elle a une morphologie nodulaire qui peut progresser sous forme de rosettes par précipitation à partir de la phase  $\beta$  ou en forme de lamelles en présence de la phase  $\alpha$ . Cette phase est dure et très fragile.

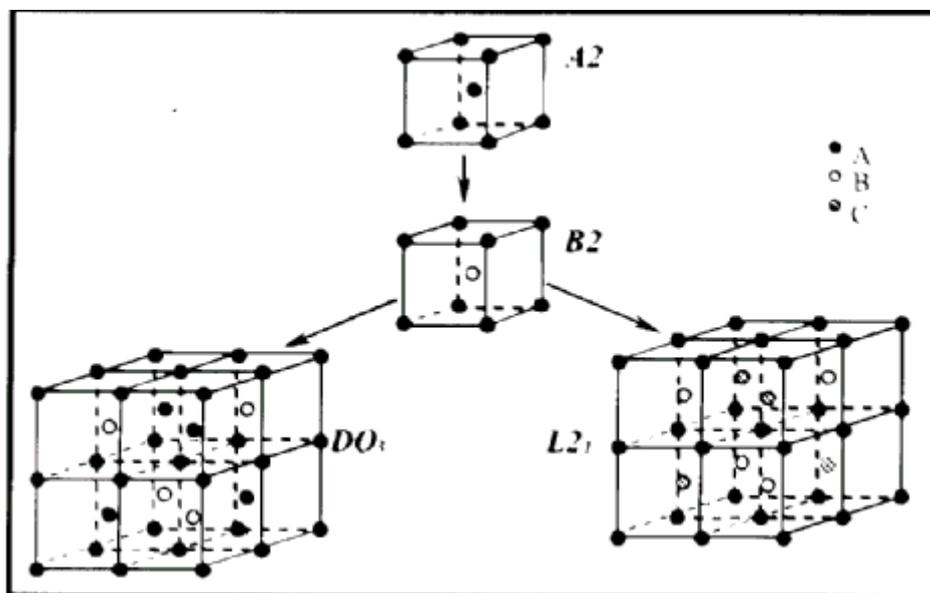


Fig.1.7 Représentation atomique des structures ordonnées  $DO_3$  et  $L2_1$ .

La formation de ces différentes structures dépend de la composition chimique de l'échantillon et des énergies d'échange entre les espèces d'atomes. Chaque espèce d'atome occupe un type de site du réseau cristallin. Indem a déduit les diagrammes des configurations atomiques les plus stables à partir de l'approximation de Bragg-Williams-Gorski (BWG) [ 24 , 25 ] .

Dans un alliage de composition stœchiométrique, chaque espèce d'atomes se place sur un site précis du réseau cristallin. Ce réseau est divisé en sous- réseaux de façon que chaque atome soit entouré préférentiellement d'atomes de l'autre espèce. L'alliage est dit ordonné à grande distance si les atomes de la même espèce sont placés sur un même sous réseau.

Les alliages ternaires possèdent normalement une structure du type DO3 de formule par  $[AC]_3 B$ . Lorsque les atomes peuvent être distingués, la structure la plus représentative est celle d'Heusler notée par la formule  $A_2 BC$ . Cette configuration est admise par exemple pour les alliages CuZnAl, CuZnAu et CuAlNi .

#### 1.2-2-2. Les phases hors-équilibres de l'alliage CuAl.

Une trempe à partir de la phase  $\beta$  permet d'obtenir une ou deux phases métastables à basse température. La température de transformation  $M_s$  et le ou les types de martensite obtenues dépendent de la composition chimique des alliages, comme l'illustre la figure 1.8. Cette température  $M_s$  peut-être modifiée avec l'addition d'un troisième élément.

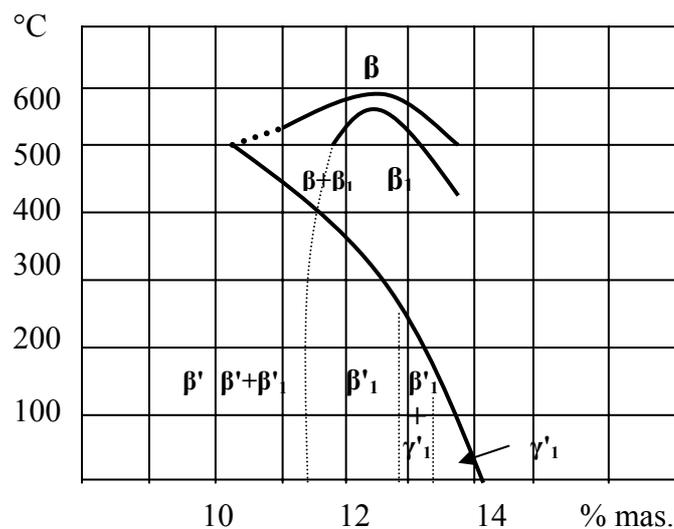


Fig. 1.8 Diagramme métastable superposé au diagramme d'équilibre partiel du système CuAl. [ 53].

### 1.2-2-3. Influence d'une addition de nickel dans l'alliage CuAl.

Le nickel, ajouté en petite quantité inférieure à 5% mass., influe sur la composition de l'eutectoïde. Cette dernière croît en fonction de la teneur en aluminium à mesure que l'on augmente la quantité de nickel 5. [ 49 ]

Cet élément chimique Ni donne quelques modifications tout en favorisant la formation d'une nouvelle phase très stable de désignation  $\beta'_2$ , selon certains auteurs [50,51]. Aussi, une addition de nickel à l'alliage CuAl entraîne une transformation eutectoïde supplémentaire. Ce nouveau composé eutectoïde, noté  $\alpha + \beta'_2$ , est très similaire à celle de l'eutectoïde ( $\alpha + \gamma_2$ ). La figure 1.9 illustre une coupe verticale du diagramme d'équilibre du système CuAlNi avec un pourcentage massique de 3% de nickel.

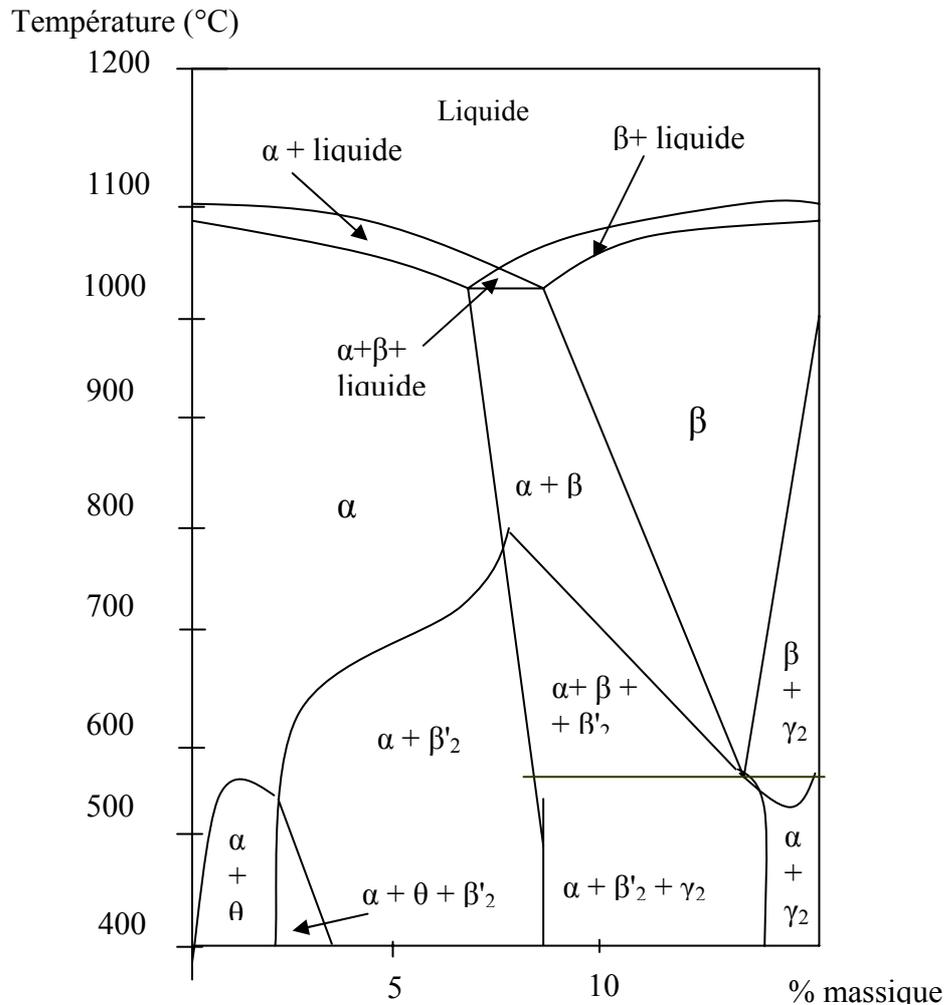


Fig. 1.9 Coupe verticale du diagramme d'équilibre du système CuAlNi (pour 3% Ni)



### 1.2.3. Thermodynamique de la transformation [5, 9]

Des équations simples de la thermodynamique montrent qu'il existe un comportement linéaire entre les énergies libres de la phase mère et de la phase martensitique.

Alors  $G_A = H_A - TS_A$  pour la phase mère

$G_M = H_M - TS_M$  pour la phase martensitique

où  $G$  : l'énergie libre       $H$  : l'enthalpie       $S$  : l'entropie

L'énergie libre de transformation s'écrit alors :

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

D'après la figure 1.10, on voit que les deux courbes se coupent en  $T_0$  (température d'équilibre).

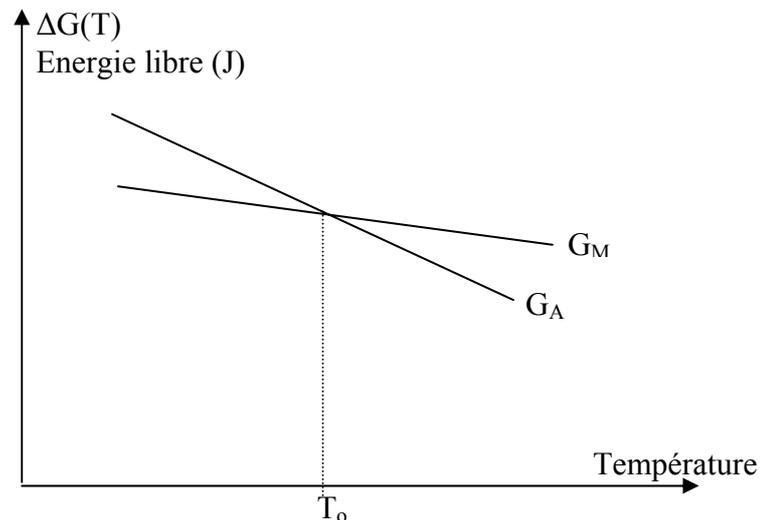


Fig. 1.10 : Courbes  $\Delta G(T)$  d'une phase martensitique et d'une phase mère.

Dans le cas où la température est supérieure à  $T_0$ ,  $\Delta G_{A \rightarrow M}$  est donc négatif et la phase austénitique est stable. Dans le cas inverse, où la température est inférieure à  $T_0$ ,  $\Delta G_{A \rightarrow M}$  est positif et c'est la martensite qui est stable.

- Si on considère dans un premier temps que les deux phases soient indépendantes (cas théorique), alors  $\Delta G_{A \rightarrow M}$  s'annule à  $T_0$  et à cette température que la transformation s'effectue, ceci est illustré sur la figure 1.11.

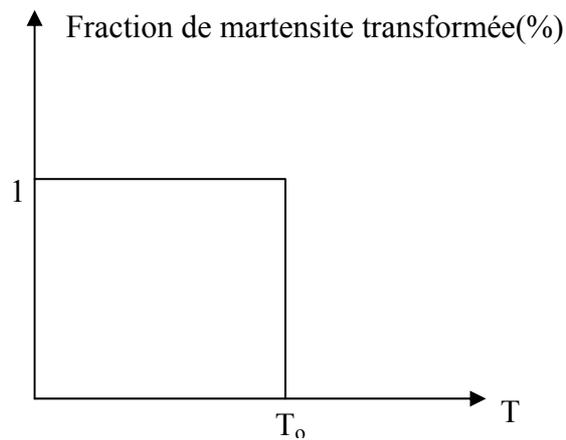


Fig. 1.11 : Variation de la fraction volumique de la martensite en fonction de  $T$  ( cas de deux phases indépendantes )

\* Dans le cas réel, la transformation martensitique s'effectue par un processus de nucléation et de croissance, c'est à dire que les deux phases ne sont donc pas indépendantes l'un de l'autre et qu'une interface les sépare et l'énergie nécessaire au déplacement de cette interface s'ajoute au bilan énergétique. Elle constitue une barrière énergétique et conduit à un étalement de la transformation. La formation des variantes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie de déformation [12 ].

L'énergie libre est donc la somme d'une énergie chimique, d'une énergie motrice et d'une énergie non chimique (élastique et dissipative ) qui tend à s'opposer à la transformation martensitique [13, 14 ]

$$\Delta G_{\text{tot}} = \Delta G_{\text{chim}} + \Delta G_{\text{élas}} + \delta G_{\text{dissi.}}$$

En l'absence de relaxation de la déformation élastique, une condition d'équilibre thermoélastique est établie, alors dans ce cas, une plaquette de martensite peut se déplacer de façon continue. Comme il n'y a pas de diffusion, la morphologie et la microstructure ( position et orientation ) des nouveaux domaines de plan martensitique sont gouvernés par la nécessité de diminuer la déformation élastique à chaque étape de la transformation.

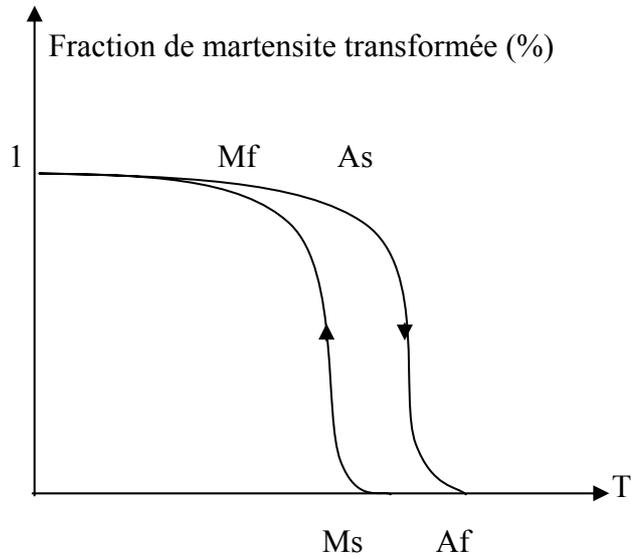


Fig. 1.12 : Variation de fraction volumique de la martensite

L'énergie dissipée pendant les deux transformations est proportionnelle à la surface du cycle d'hystérésis.

Il existe deux types de transformations :

- Pour le cas d'une transformation par "burst", la nucléation de la martensite s'avère difficile et la croissance se produit dans un processus d'avalanche, ainsi la martensite croît rapidement jusqu'à ce qu'elle soit arrêtée par une autre aiguille de martensite ou par un joint de grain et elle entraîne la formation d'autres aiguilles par effet catalytique. La propagation des plaquettes de martensites entraîne souvent une déformation plastique de la matrice d'où l'existence d'un problème de réversibilité.

La transformation par burst implique une force motrice importante supérieur à la force non chimique, ce qui est la cause de la présence d'une forte hystérésis [ 15 , 16 ] .

- Le deuxième cas est la transformation thermoélastique, il en existe deux sortes :

- Transformation de type I, qui est faiblement étalée et dans ce cas  $A_s > M_s$ .
- Transformation de type II , fortement étalée.

Cette transformation s'opère par mouvement des interfaces, lors d'une variation de température. Le mouvement des interfaces procède par une succession de position d'équilibre. Il s'agit, à chaque température, d'un compromis énergétique entre énergie motrice et énergie résistive [ 18 ]. La transformation thermoélastique est caractérisée par une faible hystérésis, due à sa faible énergie motrice qui est inférieur à l'énergie non chimique.

#### 1.2.4. La martensite sous contrainte.

La martensite peut-être obtenue par voie thermique ou par l'application d'une contrainte. Dans le cas de la contrainte, la martensite apparaît à partir d'une certaine contrainte critique  $\sigma_c$  . Cette contrainte  $\sigma_c$  varie de façon linéaire selon la loi du type Clausius-Clapeyron [ 19 ] :

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{\rho \Delta H}{\epsilon_0 T_0} \quad \text{où} \quad T_0 : \text{température d'équilibre de transformation}$$

$\epsilon_0$  : la déformation de transformation

$\sigma$  : la contrainte appliquée

$\rho$  : la masse volumique

$\Delta H$  : l'enthalpie de la transformation .

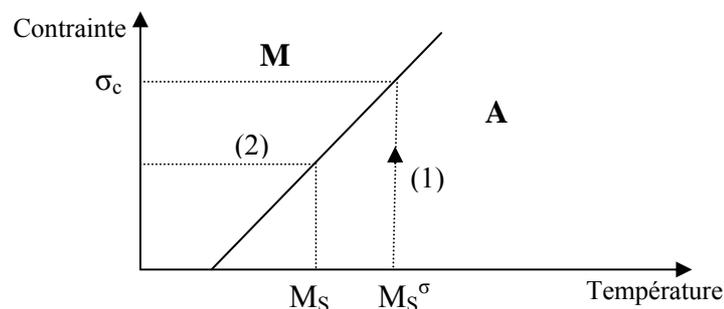


Fig. 1.13 Loi de Clausius-Clapeyron :

( 1 ) à température constante et à contrainte croissante.

( 2 ) à contrainte constante et à température décroissante.

### 1.3. Propriétés remarquables des AMF:

#### 1.3.1 Effet mémoire simple ( E.M.S. )

Le chauffage d'un échantillon, déformé préalablement à basse température, nous permet de retrouver sa forme haute température. C'est l'effet mémoire simple sens schématisé dans la figure 1.14.

Cet effet s'effectue en quatre étapes :

- Première étape (1) :

En refroidissant l'échantillon à une température inférieure à  $M_f$ , l'autoaccommodation des variantes est telle que l'échantillon garde sa forme haute température.

- Deuxième étape (2) :

A  $T < M_f$ , on déforme l'échantillon sous l'effet d'une contrainte, il y aura déplacement des interfaces entre variantes. La contrainte favorise la croissance d'une variante dont le cisaillement est orienté dans le sens de cette contrainte.

- Troisième étape (3) :

Le retrait de la contrainte laisse une déformation permanente.

- Quatrième étape (4) :

Puis on chauffant l'échantillon à une température  $T > A_f$ , il retrouve sa forme haute température.

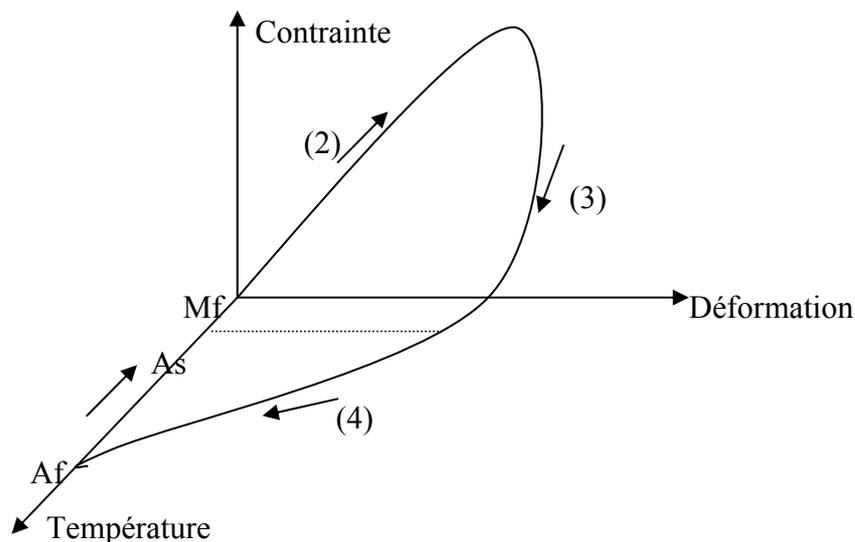


Fig. 1.14. Effet mémoire de forme simple sens.

La phase martensitique possède une symétrie beaucoup plus faible que la phase austénitique. Par conséquent, la martensite peut se former de différentes manières, mais il existe en général qu'une voie possible pour retrouver l'austénite ( apparition d'une unique variante ) [ 38 ].

### 1.3.2. Effet mémoire double sens assisté

C'est le passage réversible d'une forme haute température à une forme basse température sous contrainte, illustré en figure 1.15.

Premièrement, on applique au matériau une contrainte à haute température.

Deuxièmement, on refroidit sans contrainte à  $T < M_f$ . Dans ce cas le matériau prend une forme " basse température ".

Troisièmement, on chauffe toujours sans contrainte jusqu'à  $T > A_f$ . Alors l'échantillon reprend sa forme haute température.

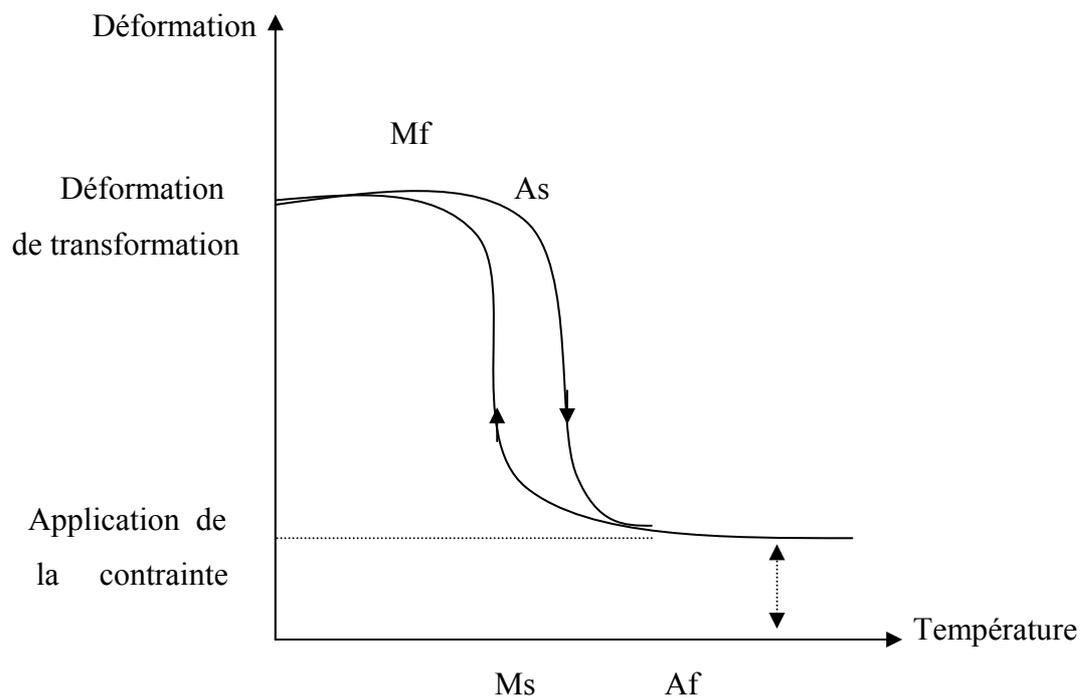


Fig. 1.15. Effet mémoire double sens assisté.

Après un cycle, la déformation maximale n'est pas totalement recouverte et il reste une déformation résiduelle  $\epsilon_r$ , associée à des changements de l'état interne (martensite résiduelle, augmentation de la densité des dislocations, ...).

Après plusieurs cycles, la déformation résiduelle augmente et se sature, on dit qu'il y a *éducation*. On parle alors d'*effet mémoire double sens*.

### 1.3.3. Effet caoutchoutique .

Le refroidissement à une température inférieure à  $M_s$  conduit à l'apparition de variantes autoaccommodantes, comme on l'a vu pour l'effet mémoire double sens. Quand le matériau se trouve en phase martensitique, l'application d'une contrainte subit une déformation  $\epsilon$ . Lors du retrait de la contrainte, cette déformation se scinde en deux parties : une partie réversible et une partie résiduelle, comme l'indique la figure 1.16.

C'est ce que l'on appelle l'effet caoutchoutique.

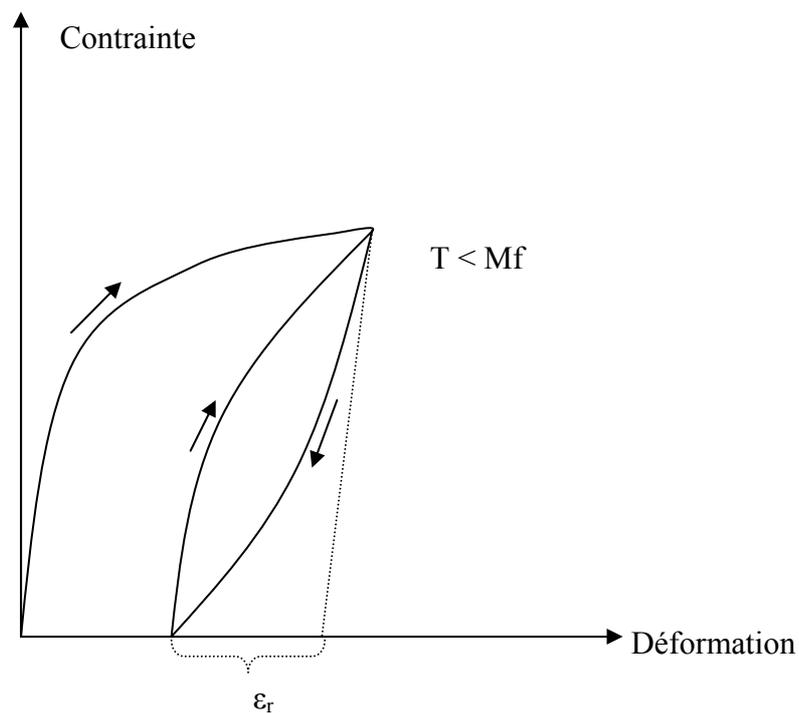


Fig. 1.16. Courbe Contrainte =  $f$ (Déformation) illustrant l'effet caoutchoutique

#### 1.3.4. Effet superélasticité :

L'élasticité représente la capacité d'un matériau à reprendre sa forme initiale après déformation sous contrainte. Si celle-ci dépasse un certain seuil, appelé limite d'élasticité, le matériau demeure déformé. Alors dans ce cas, il est devenu plastique.

Les alliages à mémoire de forme ont une limite d'élasticité environ cent fois supérieure à celle des alliages classiques et ils se comportent alors comme s'il s'agissait d'une variation de température, c'est-à-dire un échange de chaleur. Une fois la contrainte relâchée, l'alliage reprend donc la forme mémorisée.

Parmi les applications expérimentales de cette superélasticité, on peut citer la fabrication de montures de lunettes.

La superélasticité n'est pas en fait un phénomène de mémoire, elle est constatée dans une gamme de température au-dessus de  $A_f$ . L'effet superélastique est lié à l'induction de martensites par l'application d'une contrainte et la martensite apparaît à partir d'une contrainte critique  $\sigma_c$ .

L'application d'une contrainte entraîne un déplacement des interfaces et favorise la croissance de certaines variantes, entraînant une déformation du matériau pouvant aller jusqu'à dix pour cent (10 %) pour des monocristaux.

Au cours de la décharge, la martensite précédemment induite se retransforme en austénite et l'échantillon retrouve sa forme initiale, ce qui est illustré sur la figure 1.17.

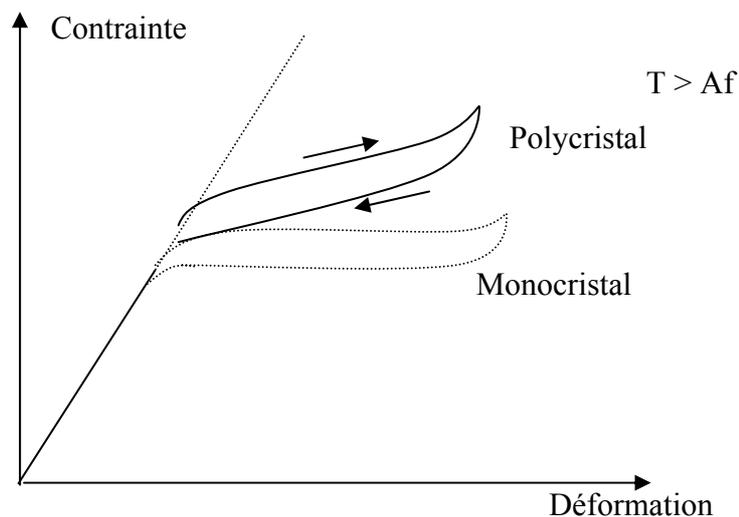


Fig. 1.17. Courbe Contrainte =  $f$ (Déformation) illustrant l' effet superélastique.

### 1.3.5. Effet amortissant:

Les alliages à mémoire de forme sont capables d'amortir des chocs ou d'atténuer des vibrations mécaniques.

Cet effet est aussi appelé frottement interne. Il s'observe par exemple lors d'oscillations mécaniques libres. Il s'effectue, par conséquent, une diminution de ces oscillations en fonction du temps, comme indiqué dans la figure 1.18.

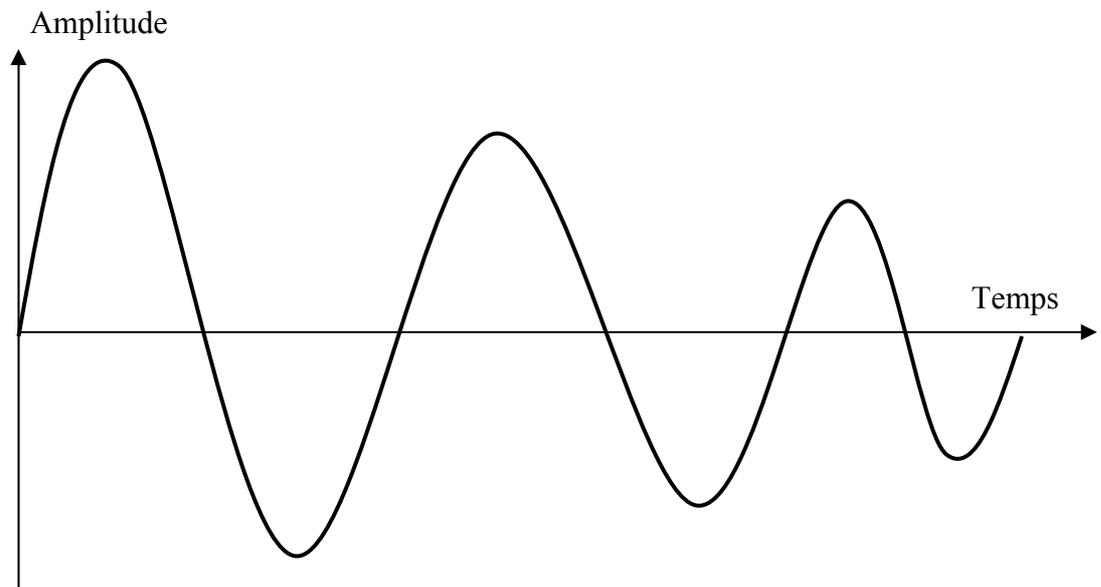


Fig. 1.18 Diminution de l'amplitude d'une oscillation mécanique due au frottement interne dans un solide

REMARQUE : Ce frottement est souvent caractérisé par le facteur de qualité  $Q$  ou encore pouvoir amortissant.

Pour les AMF, selon l'état du matériau et la déformation, nous avons trois domaines où le frottement intérieur prend des valeurs différentes, ceci est schématisé sur les figures 1.19.

D'abord sur la figure 19(a), on illustre un diagramme d'état pour la transformation Austénite  $\longleftrightarrow$  Martensite. Car les AMF ont un comportement différent des matériaux usuels. Un matériau à mémoire de forme est caractérisé par un diagramme d'état Contrainte-Température. Il nous permet de voir, selon les valeurs de la contrainte ( $\sigma$ ) et de la

température(T), si nous nous trouvons dans le domaine austénite, martensite ou bien dans la zone de mélange.

- Dans l'état austénitique (3), le frottement intérieur est faible et cela est dû au mouvement réversible des dislocations et défauts ponctuels.
- Dans l'état martensitique (1), le frottement intérieur est associé au mouvement réversible des interfaces entre variantes de martensites.
- Durant la transformation de phase (2), le frottement est le plus important, cela est dû au mouvement des interfaces entre austénite et martensite.

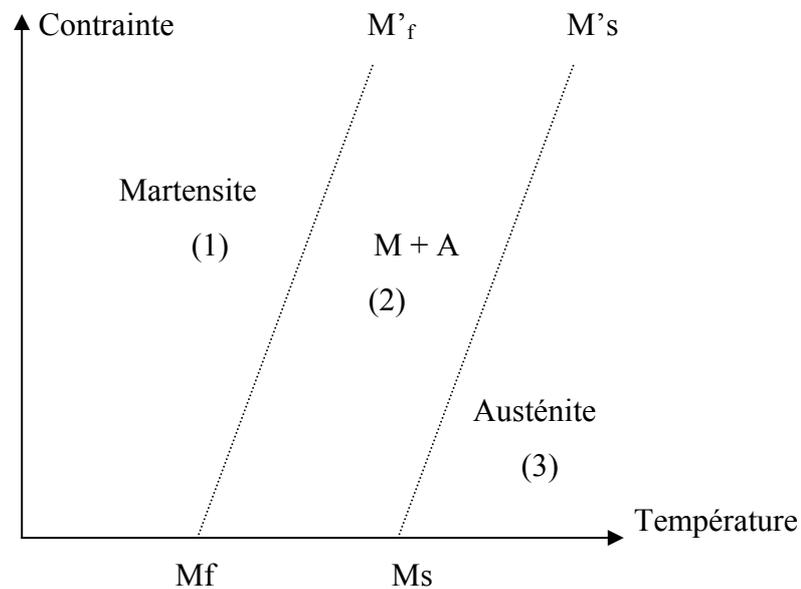


Fig.1.19(a). Diagramme d'état pour la transformation Austénite ↔ Martensite.

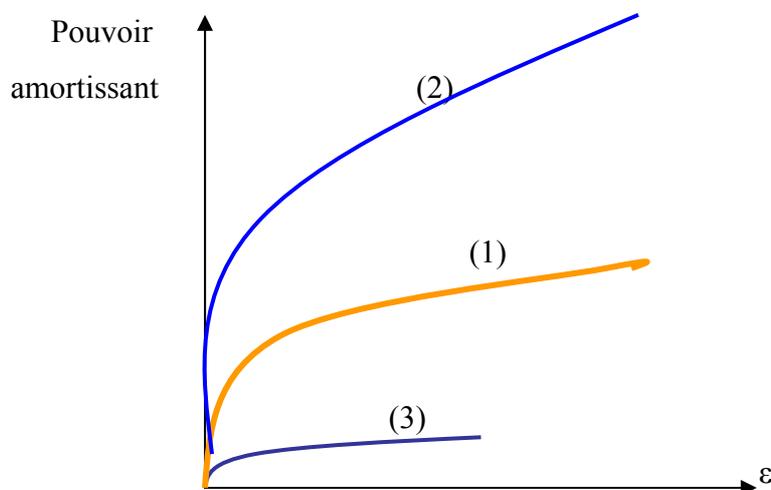


Fig.1.19(b). Variation du frottement interne en fonction de l'état du matériau.

#### 1.4. Caractéristiques des différentes familles d'AMF:

*L'alliage NiTi*, il se caractérise par :

- une élongation relative maximale de 8 % .
- une bonne résistance à la fatigue.
- un coût élevé.

*L'alliage CuAlZn* se caractérise par :

- une élongation relative maximale de 4 % pour un polycristal, de 10 % pour un monocristal.
- une sensibilité au vieillissement.
- un coût moins élevé que les alliages NiTi.

*L'alliage CuAlNi*, il se caractérise par :

- une élongation relative maximale de 4 % pour un polycristal et de 10 % pour un monocristal.
- une sensibilité au vieillissement.
- une sensibilité à la fatigue.
- un coût moins élevé que les alliages NiTi.

Dans le tableau 3 nous représentons quelques propriétés relatives à la transformation martensitique.

Tableau 1.3. Propriétés liées à la transformation martensitique

		CuZnAl	CuAlNi	NiTi
Température de transformation	°C	-200/130	-200/200	-200/120
Etalement de la transformation	°C	15 à 30	15 à 30	20à 40
Déformation maximale pour un effet mémoire simple sens	%	3 à 6	3 à 6	8
Déformation maximale pour E.M.D.S.	%	1 à 2	1 à 2	6
Température maximale d'utilisation	°C	140	250	300
$\Delta H$ (Chaleur de formation)	J/Kg	-8000	-8000	-2500

### 1.5. Phénomène de vieillissement des AMF: [ 39, 40]

Les microstructures des métaux et alliages sont très sensibles à l'histoire thermomécanique. Les traitements thermiques agissent directement sur les propriétés métallurgiques, physiques et mécaniques des AMF.

Le vieillissement d'une structure hors équilibre conduit, en général, à la formation graduelle de précipités d'équilibre.

Le vieillissement influe sur les températures caractéristiques de transformation, l'étalement et l'hystérésis de la transformation. Ces phénomènes sont différents selon que le vieillissement est effectué en phase martensitique ou en phase austénitique.

#### 1.5.1. Vieillissement en phase martensitique:

Il conduit à une stabilisation de la martensite [41, 42 ] qui se traduit par le fait que :

- La transformation inverse est décalée vers des températures plus élevées et s'opère par burst.
- Il a été observé que si la stabilisation de la martensite est totale, on ne détecte aucune transformation et la martensite persiste même à une température très élevée par rapport à  $M_s$ .

#### 1.5.2. Vieillissement en phase austénitique:

Dans le cas d'une transformation isotherme à une température suffisamment élevée , il a été observé des phénomènes de diffusion conduisant à la formation des phases d'équilibre. Pour un chauffage lent , nettement supérieur à  $A_f$  , le vieillissement conduit à l'apparition des phases d'équilibres  $\gamma_2$  (  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  ) et  $\alpha$  dans l'alliage CuAlNi.

## **CHAPITRE 2**

### **PARTIE EXPERIMENTAL**

Dans ce chapitre, on cite les différentes étapes expérimentales réalisées pour aboutir à l'acquisition des courbes DSC et photos micrographiques. Sont abordés aussi quelques illustrations des appareils utilisés et méthode de détermination des points caractéristiques.

#### 2.1- Analyse enthalpique différentielle (Differential Scanning Calorimétrie DSC) des échantillons:

L'analyse enthalpique différentielle est une méthode calorimétrique d'une grande sensibilité (mW). Cette méthode permet de mesurer directement la chaleur dégagée ou absorbée par un échantillon d'alliage au cours d'une transformation de phases exothermiques ou endothermiques occasionnées par une montée ou une descente en température à vitesse imposée ou par un palier isotherme contrôlé. Egalement, la méthode D S C permet de mesurer avec précision les températures de transformation de phases, ainsi que les variations d'enthalpies associées. De ce fait, la DSC apporte de multiples informations nécessaires à la connaissance du comportement du matériau soumis à un cycle thermique.

##### 2.1.1. Principe de fonctionnement de l'appareil DSC:

Le dispositif expérimental est composée de trois (3 ) parties :

- a) l'appareil DSC avec sa canne DSC, muni d'un dispositif de refroidissement et d'un four pré-réglable .
- b) Le gaz de balayage :

Pour les besoins de la manipulation, un gaz de balayage peut-être utilisé, soit pour protéger l'échantillon vis-à-vis de l'opération (il est recommandé de l'Argon), soit pour étudier une réaction avec le gaz de balayage.

c) L'informatique :

Un logiciel d'analyse thermique est utilisé pour l'exploitation du four qui est guidé par ce logiciel.

Dans la figure 2.1 nous représentons un schéma synoptique du dispositif de l'installation, et dans la figure 2.2 une coupe transversale d'une cellule de mesure d'un appareil NETZCH.

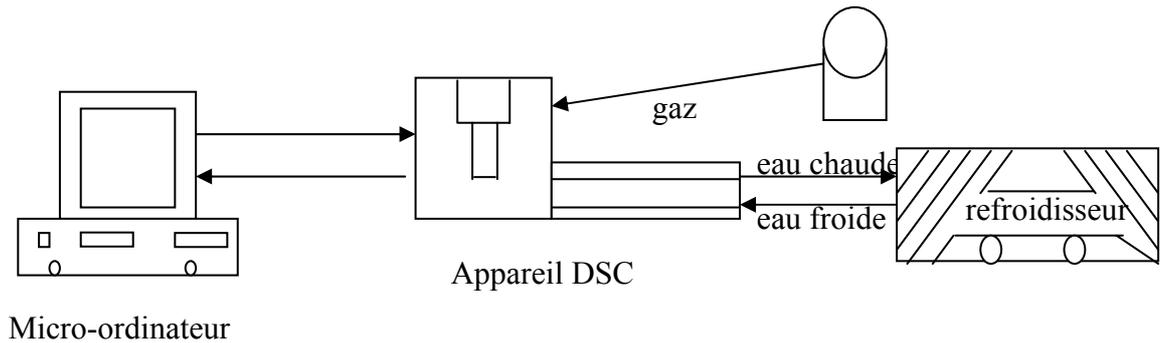


Fig. 2.1. Installation des essais thermiques

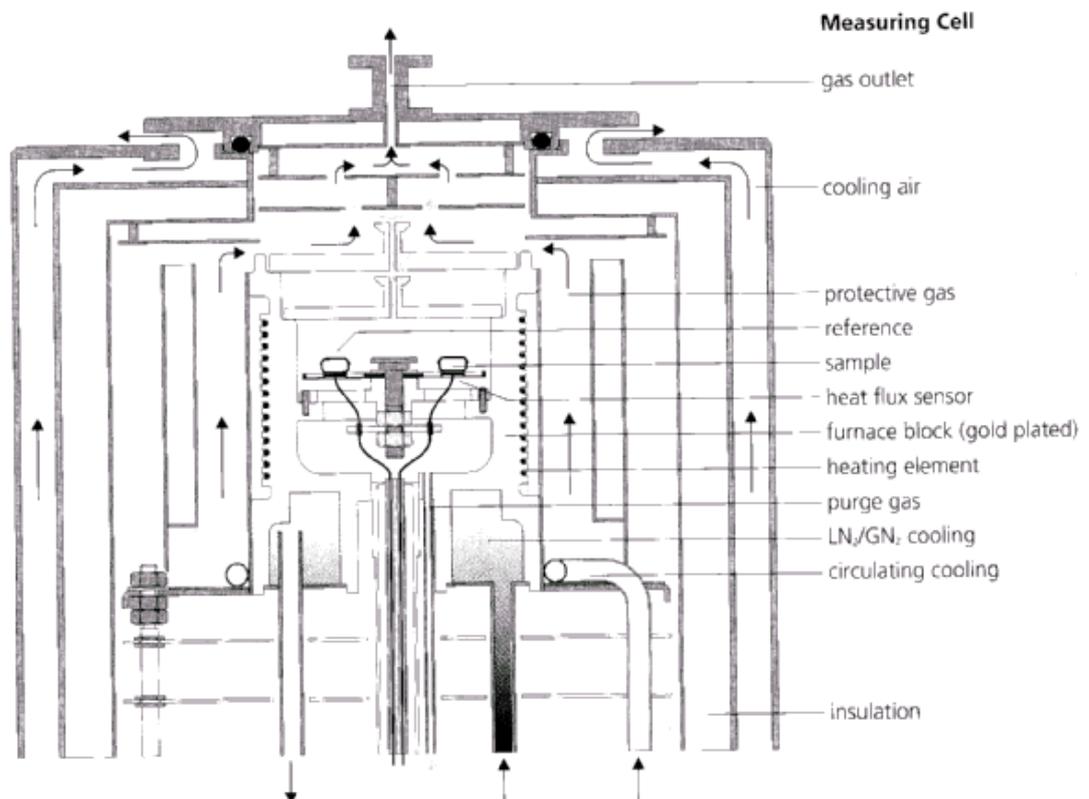


Fig. 2.2. Coupe transversale de la cellule de mesure d'un appareil NETZCH [48]

D'abord, l'échantillon préparé est placé dans le *creuset échantillon*, qui ce dernier est placé à côté d'un creuset référence laissé vide. Puis on programme à l'aide du logiciel relatif à l'appareil DSC, la vitesse du traitement thermique, les températures de départ et finale, la température et la durée de maintien. Après, au cours du traitement thermique, c'est-à-dire chauffage avec ou sans maintien isotherme puis refroidissement, la différence de température entre les deux creusets est transformée en différence de potentiel à l'aide d'un thermocouple placé sur les deux creusets utilisés. Si la différence de potentiel est nulle, au cours du traitement, cela veut dire que l'échantillon n'a subi aucune transformation de phases. Cela s'interprète sur la courbe DSC par une ligne presque horizontale, nommée *ligne de base*. Dans le cas contraire, c'est-à-dire pour une différence de potentiel non nulle, ça s'interprète par un pic sur la courbe DSC et cela signifie qu'une réaction physico-chimique ou changement de phases, s'est établi. Lorsque le pic est dirigé vers le haut, cela veut dire que la transformation de phase est exothermique, qui dégage de l'énergie. Dans le cas contraire, la réaction physico-chimique est endothermique, c'est-à-dire absorbe de l'énergie. A chaque instant, toutes les différences de potentiel, transmis au micro-ordinateur, contribuent à la formation d'une courbe DSC.

### 2.1.2. Exploitation d'une courbe DSC et méthodes de détermination des points de transformations :

Un exemple de courbe DSC est donné sur la figure 2.3 dans laquelle est représenté une variation d'enthalpie en fonction de la température.

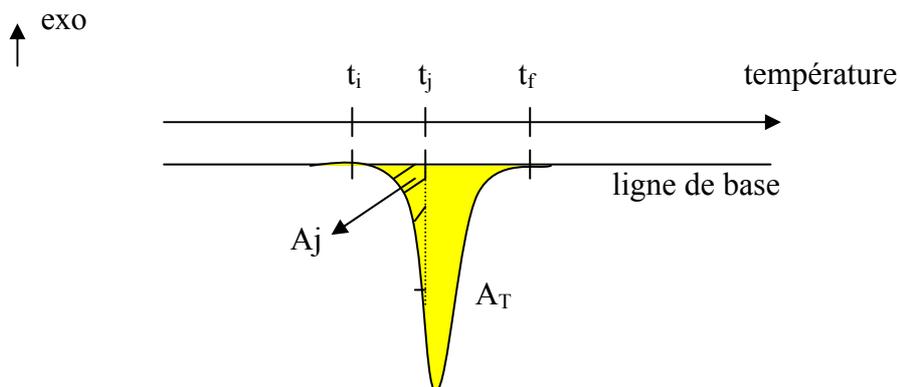


Fig. 2.3. Diagramme DSC relatif à une transformation de phases

$A_T$  : représente la variation d'enthalpie  $\Delta H$  correspondant à la transformation de phases. ( C'est l'aire comprise entre la ligne de base et la courbe )

$$A_T = \Delta H = \int_{t_i}^{t_f} ( \frac{dh}{dt} ) dt$$

$t_i$  et  $t_f$  représentent respectivement :

- $M_s$  et  $M_f$  pour une transformation martensitique
- $A_s$  et  $A_f$  pour une transformation martensitique inverse.

Les points de transformation sont déterminés :

\* Soit à partir de la courbe de la transformée  $y(t)$  ( où  $y_i = \underline{A_i}$  )

$A_T$

et les points de transformation sont déterminés à 5% et 95% de l'évolution de la fraction transformée, comme indiqué sur la figure 2.4.

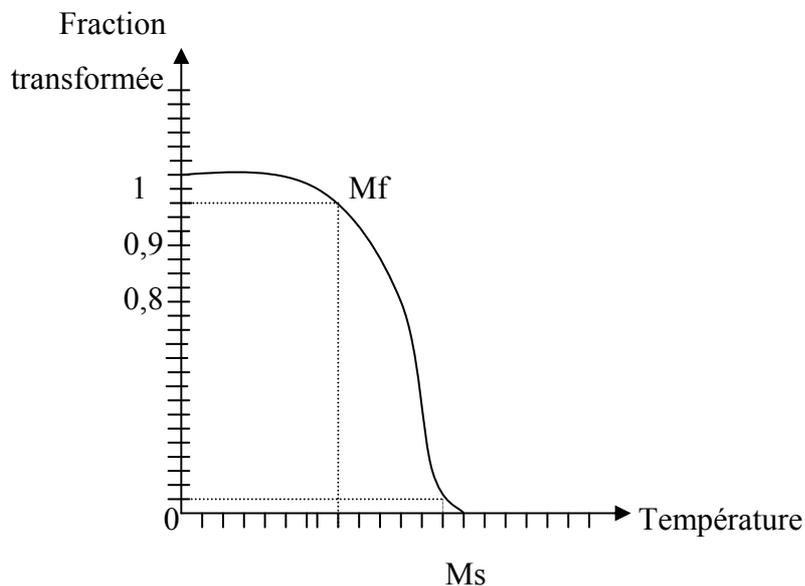


Fig. 2.4. Courbe de fraction de martensite transformée en fonction de la température.

\*Soit en utilisant la courbe dérivée, dite méthode *onset*. C'est à dire par l'intersection des tangentes menées des points d'inflexions du pic avec le prolongement de la ligne de base. Et la courbe dérivée permet de mieux, la fixation des points d'inflexion du pic, comme indiqué sur la figure 2.5.

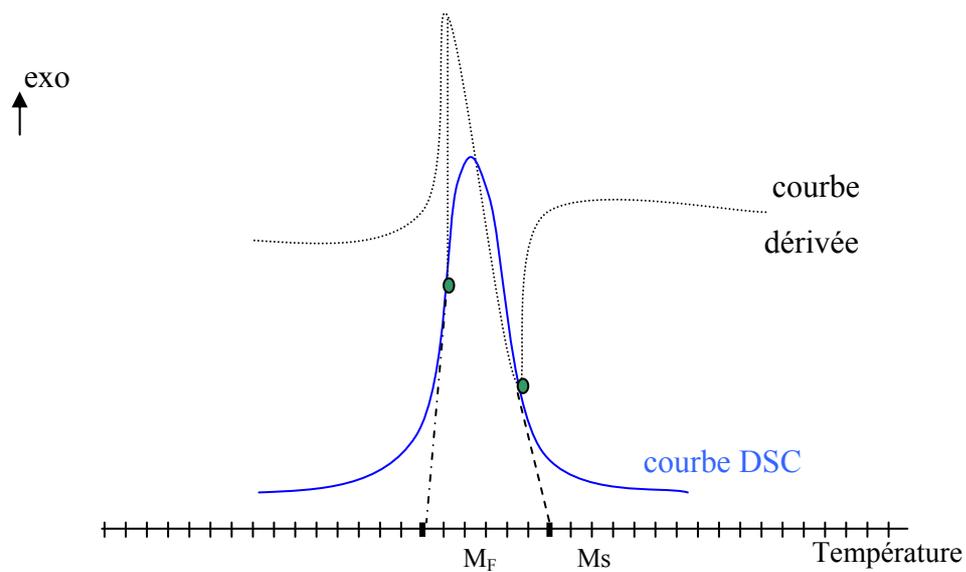


Fig. 2.5. Procédé de détermination des points caractéristiques. Méthode *onset*.

## 2.2. Préparation des échantillons:

### 2.2.1. Préparation des éprouvettes DSC:

Les échantillons ont été décomposés en petits morceaux, à l'aide d'une micro-scie, afin de les faire pénétrer dans le ' creuset échantillon ' de l'appareil DSC. La micro-scie est équipée d'un jet d'eau pour ne pas altérer le matériaux au cours du sciage.

### 2.2.2. Observation métallographique:

L'examen de la microstructure a comme objectif de vérifier les effets des traitements thermiques, du comportement des interfaces ou joints de grains pendant la transformation de phases. Les échantillons ont été observés au moyen d'un microscope optique de marque ZEISS.

Cet appareil est équipé d'une camera numérique, laquelle est reliée à un micro-ordinateur pour la saisie des micrographies, sous un grossissement convenable. Ces prises de photos ont été réalisées au centre de soudure et de contrôle (C.S.C. ) de Cheraga.

Dans la figure 2.6 est présentée la photographie du microscope optique Netzch utilisé.

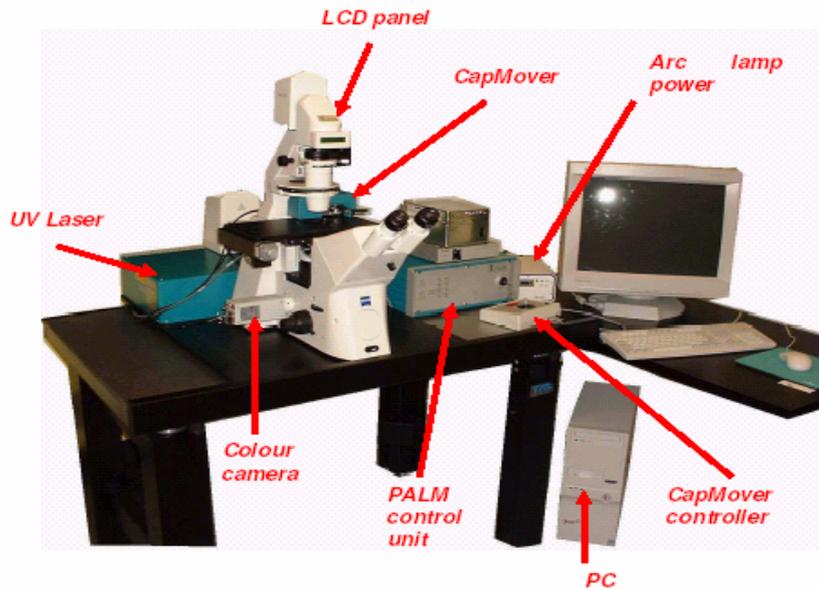


Fig. 2.6. Photographie du microscope Netzch

### 2.2.3. Enrobage.

Pour pouvoir maintenir les échantillons traités thermiquement et afin de les faire polir à l'aide d'un appareil polisseur, on doit enrober les échantillons, traités thermiquement, dans une résine. Cette résine doit durcir à froid pour ne pas altérer l'échantillon.

### 2.2.4. Polissage:

Le polissage consiste à rendre la surface plane et brillante de l'échantillon traité thermiquement et de façon à ce qu'elle ne présente aucune rayure susceptible de gêner l'examen métallographique ultérieur. Pour ce faire, on a frotté chaque échantillon traité thermiquement, sur des papiers abrasifs. Ces derniers sont placés dans l'appareil polisseur de type PROLAB. L'échantillon doit être fixé et de telle façon que sa surface à polir soit parallèle et posée convenablement sur le papier abrasif utilisé. Pour prendre soin d'éviter l'échauffement de l'échantillon, la machine de polissage est équipée d'un robinet automatique à jet d'eau. Le jet d'eau permet, aussi, d'éliminer les particules détachées du papier abrasif.

Ce polissage comporte deux étapes :

- a) *Dégrossissage :*

Il s'opère à l'aide d'une série de papiers émeris ou abrasifs de plus en plus fins, numérotés comme suit : 200, 500, 800, 1000 puis 1200. Le papier émeris est placé sur un disque rotatif de la polisseuse et scellé sur le bord de ce disque. On doit croiser l'échantillon à polir, lors du passage d'un papier abrasif à l'autre, afin de ne pas laisser de traces de rayures dues aux papiers abrasifs précédents.

b) *Finissage* :

Cette étape est la plus difficile et la plus délicate à réaliser. L'échantillon ayant subi un polissage de dégrossissage doit être, par la suite, soumis à un polissage fin sur un papier feutre. Ce dernier est collé sur son propre disque rotatif et imbibé d'abrasif convenable. L'abrasif utilisé, dans notre expérience, est un mélange d'eau et d'alumine. On aurait pu utiliser une patte diamantée de dimension adéquate et qui fait défaut dans notre laboratoire.

A la fin du polissage, chaque échantillon est rincé à l'eau distillée. Puis séché à l'air chaud et nettoyé au moyen de l'acétone afin d'éliminer toute trace de grains des produits abrasifs.

Nous illustrons dans la figure 2.7 le schéma de la polisseuse de type PROLAB.

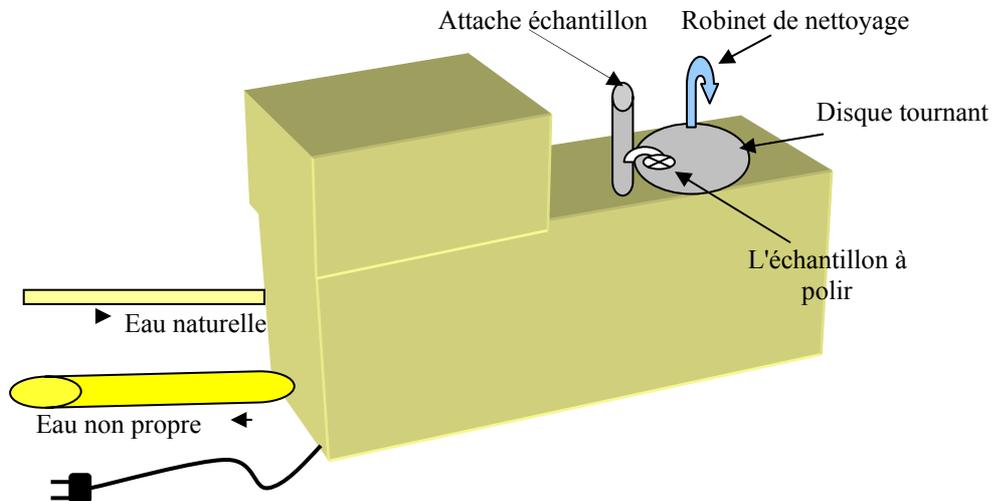


Fig.2.7. Illustration de la polisseuse.

2.2.5. Attaque chimique:

L'attaque chimique a pour but de révéler les joints des cristaux et de différencier les constituants de l'échantillon fini au polissage, lors de son analyse au microscope.

Ainsi on révèle la structure micrographique et ça nous permet de mettre en évidence les détails recherchés, c'est-à-dire les joints de grains, les précipités ...

La méthode consiste à faire tremper la face polie et finie, dans un réactif convenable à l'alliage de l'éprouvette utilisée. Pour une bonne attaque chimique, il faudra choisir la durée d'attaque chimique pour chaque échantillon. Pour ce faire, on chronomètre cette durée pour chaque essai et on choisit la plus optimale.

Le réactif utilisé, dans notre manipulation, est une solution alcoolique de chlorure ferrique  $\text{FeCl}_3$ . Dans ce réactif, chaque échantillon est immergé sa face polie pendant un certain temps puis lavé à l'eau distillée et enfin séchée à l'air chaud. Ainsi l'échantillon est prêt pour l'observation métallographique.

Si à la fin on détecte des rayures de polissage, cela implique un repolissage fin et une nouvelle attaque chimique. Ça sera le même cas pour une attaque chimique trop poussée.

### 2.3. Caractérisation par diffraction des rayons x.

Pour obtenir le diffractogramme de la structure de l'échantillon trempé, nous avons utilisé un diffractomètre de type Philips PW 1770. Il est constitué d'un axe central où est disposé une face plane de l'échantillon. Autour de cet axe tourne le bras d'un goniomètre comportant un détecteur de rayons X. L'échantillon tourne à une vitesse angulaire uniforme et le bras du goniomètre à une vitesse double de la vitesse angulaire afin de maintenir les conditions de focalisation.

Les rayons X produits par le tube ( $K\alpha_1$  - Cu) sont diffractés par l'échantillon et détectés par un compteur qui nous permet de tracer le diffractogramme point par point.

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogramme ou spectres à l'aide d'un logiciel basé sur des fiches ASTM, faisant correspondre les distances interréticulaires aux angles  $2\theta$  enregistrés.

### CHAPITRE 3

## EVOLUTION DE LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE AU COURS DE CYCLES DE TRAITEMENTS THERMIQUES.

Ce chapitre présente d'abord une méthode de caractérisation de la martensite en exploitant les diagrammes de diffraction des rayons x. Puis nous étudions l'évolution de la transformation martensitique pour chaque traitement thermique réalisé.

#### 3.1. Martensite obtenue à l'issue d'un traitement de trempe.

##### 3.1.1. Trempe à l'eau.

Sur la figure 3.1 nous présentons le diffractogramme de la structure  $\beta'_1$  de la martensite obtenue après trempe à l'eau de l'alliage utilisé à partir du domaine monophasé  $\beta$ .

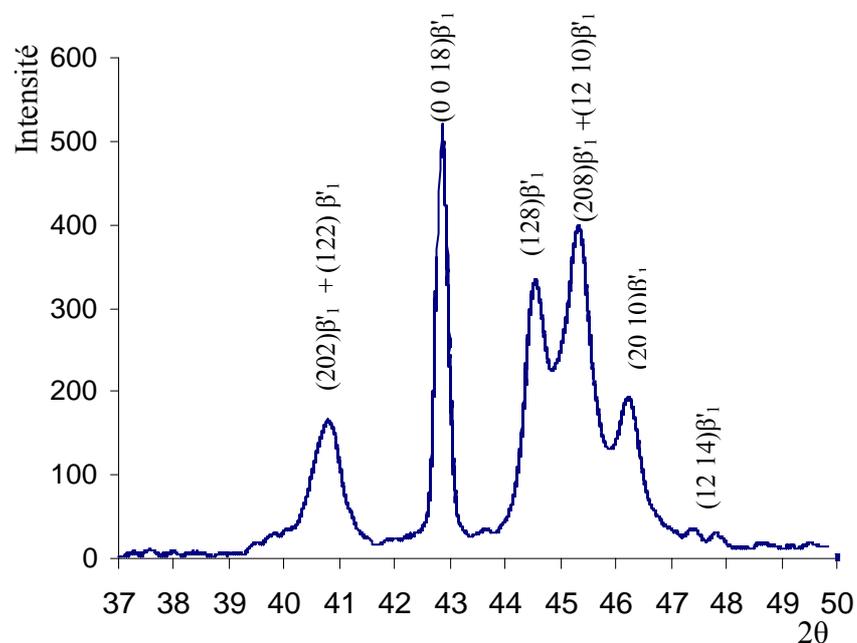


Fig. 3.1. Diffractogramme de l'alliage utilisé préalablement trempé à l'eau.

### 3.1.2. Trempe à l'air.

La figure 3.2 montre le diffractogramme de l'alliage contenant 13,3% mass. d'Al et 4,3% mass. de Ni trempé à l'air depuis le domaine monophasé  $\beta$ .

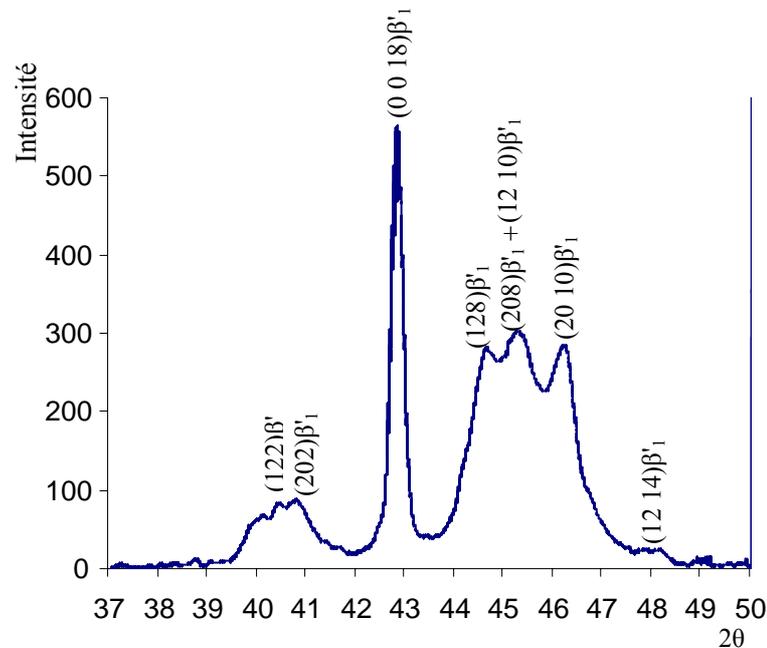


Fig. 3.2. Diffractogramme de l'alliage préalablement trempé à l'air.

## 3.2. Caractérisation par DSC des évolutions structurales.

### 3.2.1. Influence d'un chauffage continu jusqu'au domaine monophasé $\beta$ .

Les alliages à mémoire de forme sont très sensibles par les traitements thermiques.

Ces traitements peuvent modifier l'ordre atomique des phases, la concentration des lacunes ou même provoquer la précipitation des phases indésirables ( $\alpha$  et/ou  $\gamma_2$ ) dans le cas de l'alliage étudié (CuAl13,3%Ni 4,3).

Ces modifications affectent les caractéristiques des propriétés physiques et mécaniques de ces alliages. Nous pouvons citer les températures caractéristiques et l'hystérésis de la transformation lesquelles sont en relation directe avec le comportement de l'effet mémoire. Les effets dégradants du vieillissement de la martensite sont d'une grande importance pour les applications des propriétés thermoélastiques de la transformation martensitique.

Ces phénomènes constituent un obstacle au développement des alliages à mémoire de forme. Les recherches sur la précipitation des phases d'équilibre des alliages à base de cuivre ont été concentrées notamment pour les alliages CuAlNi, CuZnAl et CuAlMn.

Ce chapitre présente une étude du phénomène d'influence des traitements thermiques sur un alliage à base de cuivre (CuAl13,3%Ni4,3).

Cet alliage a été trempé à l'eau à partir du domaine monophasé  $\beta$ , pour obtenir une phase martensitique  $\beta'_1$  issue de la structure ordonnée  $L2_1$ , par un cisaillement parallèlement aux plans du type  $\{110\}_\beta$  et selon des directions du type  $\langle 111 \rangle$ .

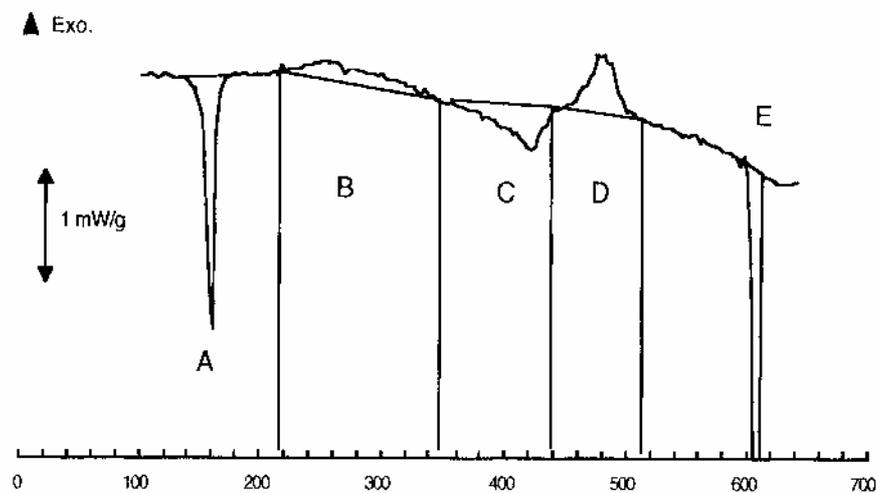


Fig. 3.3. Les évolutions structurales lors d'un chauffage lent [54].

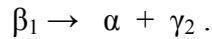
D'abord, il a été observé au chauffage cinq évolutions successives notées A, B, C, D et E, comme il a été illustré sur la figure 3.3. Cette courbe représente le diagramme DSC de ce traitement thermique à faible vitesse de chauffage dont la valeur est  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .

L'évolution A correspond à une transformation de phase  $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$ . Cette évolution est endothermique.

L'évolution B est une transformation de phase qui est relative à une formation de précipités cohérents. Ces précipités sont responsables à l'apparition des phénomènes de vieillissement du matériau AMF.

L'évolution C correspond à une transformation de phase où s'effectue une redissolution partielle de précipités formés antérieurement, car l'énergie qui lui est associée est inférieure à celle de la formation de ces précipités.

L'évolution D n'est que la disparition complète de la phase  $\beta_1$  donnant les constituants d'équilibre. Ces constituants sont au nombre de deux dans le cas de l'alliage CuAlNi et sont notés par  $\alpha$  et  $\gamma_2$ . Donc cette réaction physico-chimique D se symbolise par :



Quant à l'évolution E, c'est une transformation de phase donnant la formation de la phase mère  $\beta$ . C'est-à-dire, elle correspond à la réaction suivante :  $\alpha + \gamma_2 \rightarrow \beta$ .

Dans le tableau 3.1 on donne pour les différentes évolutions respectives des points de transformation, les températures  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$ ,  $T_M$  ( température du pic de la transformation martensitique ) et  $T_A$  ( température du pic de la transformation austénitique ) ainsi que les variations d'enthalpie des mêmes transformations (  $\Delta H^{A \rightarrow M}$  et  $\Delta H^{M \rightarrow A}$  ) subis au cours des cinq traitements thermiques réalisés.

Tableau 3.1 .Caractéristiques de la transformation martensitique directe et inverse au cours des différentes séquences réalisées.

Traitement Thermique	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)	$\Delta H^{M \rightarrow A}$ (J/g)	$M_s$ (°C)	$M_f$ (°C)	$\Delta H^{A \rightarrow M}$ (J/g)	$T_A$ (°C)	$T_M$ (°C)
(1)	153	165	-9,25	157	137	9,25	159,6	150,8
(2)	153	164	-9,2	195	183	9,15	158,9	191,9
(3)	153	164	-9,19	218	206	8,81	159,1	209
(4)	153	164	-9,2	210	200	3,9	158	204
(5)	153	164	-9,2				157	

### 3.2.2. Effets d'un traitement thermique à 220°C ( programme 1 ).

L'échantillon a été chauffé de 40°C jusqu'à 220°C à une vitesse  $V_c=5^\circ\text{C}/\text{min}$  et refroidi avec  $V_r = V_c$  jusqu'à la température 60 °C.

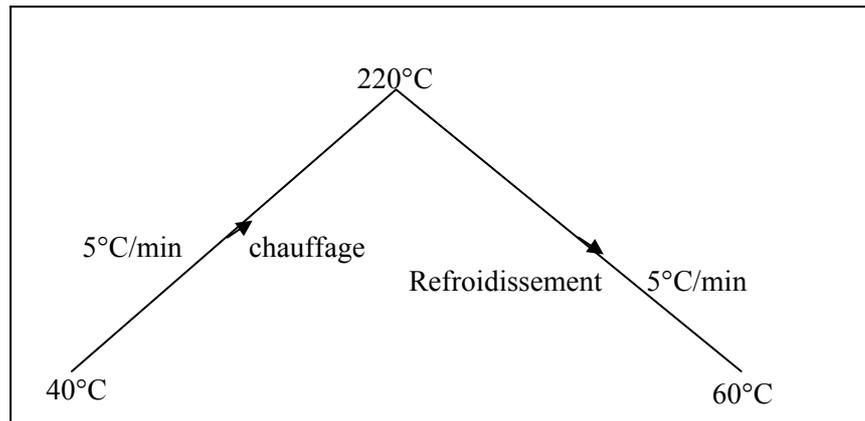


Illustration du programme 1

Dans notre expérience et pour le premier traitement ( programme 1 ), nous constatons sur le diagramme DSC de la figure 3.4, que la mesure des points  $A_s$  et  $A_f$  lors d'un chauffage, puis celles des points  $M_s$  et  $M_f$  au cours du refroidissement qui lui succède, montre que le comportement est du type thermoélastique communément appelé type II. C'est à dire qu'il correspond à la séquence suivante :  $M_f < A_s < M_s < A_f$ .

Même l'étalement en température de la transformation au chauffage i.e.  $\Delta T_C = A_s - A_f$  et de la transformation au refroidissement i.e.  $\Delta T_r = M_s - M_f$ , reste sensiblement constant. Notons par ailleurs que la variation d'enthalpie de la transformation au chauffage d'une valeur autour de 9,253 J/g (endothermique ) est sensiblement égale à celle obtenue au refroidissement de valeur 9,257 J/g (exothermique ) .

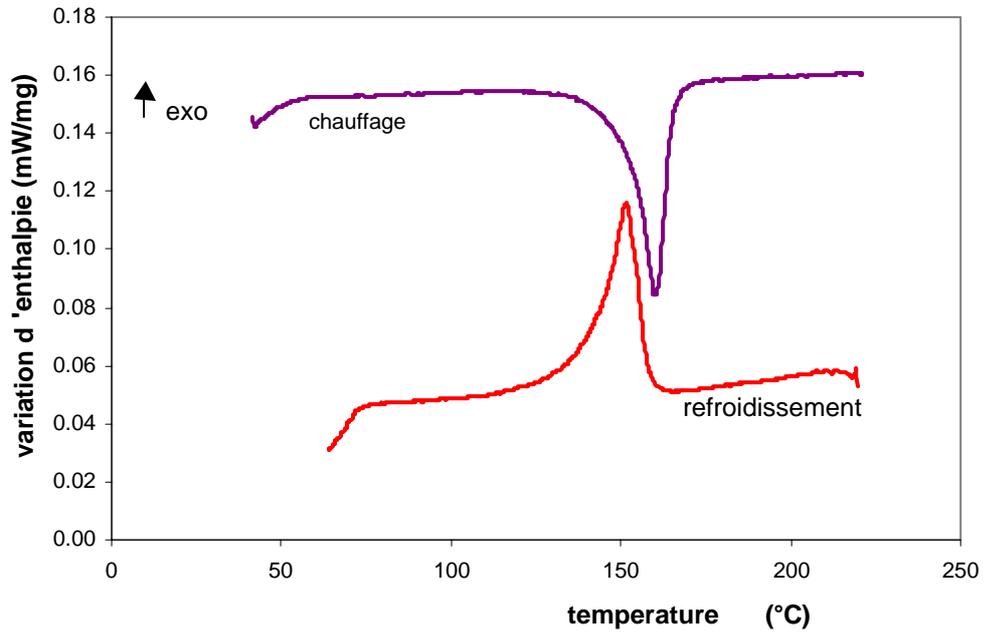


Fig. 3.4 Superposition des deux diagrammes DSC ( chauffage - refroidissement ) du programme 1 .

### 3.2.3. Effets du traitement thermique à 350°C ( programme 2 ).

L'alliage a été chauffé de 47°C jusqu'à la température 350°C avec une vitesse  $V_c=5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Puis refroidi à une vitesse  $V_r=V_c$  jusqu'à 50°C.

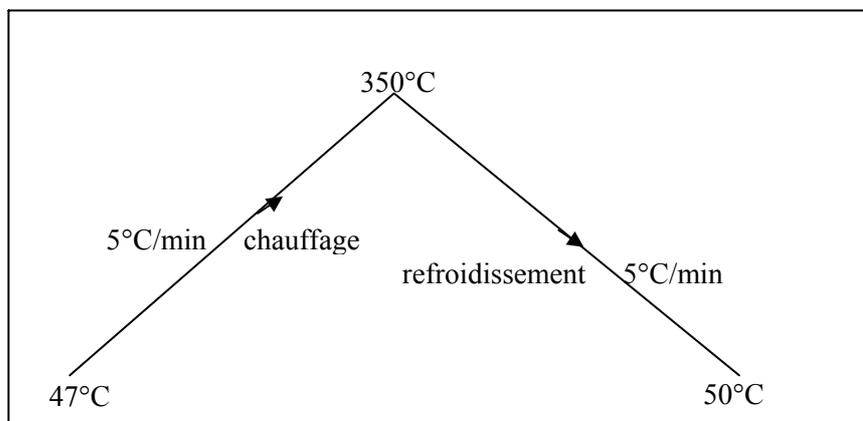


Illustration du programme

Nous remarquons, selon le diagramme DSC de la figure 3.5, que le comportement de cette transformation est aussi du type thermoélastique II.

Nous constatons aussi que, l'évolution exothermique B très étalée, qui se développe et se manifeste dès que la température de chauffage dépasse la température 220°C et qui se poursuit jusqu'à 350°C. Cette évolution B consiste en la formation de précipités riches en nickel et en aluminium.

En effet, dans ce domaine de température, on a une perte de l'effet mémoire due à la précipitation des deux phases d'équilibre  $\alpha$  et  $\gamma_2$  et ce qui provoque un durcissement important de l'alliage [31]. Cet appauvrissement de la matrice en aluminium et en nickel est responsable de l'élévation des points de transformation  $M_s$  et  $M_f$  comme il a été mentionné dans le tableau 3. Et même ceci entraîne une augmentation de l'étalement en température de la transformation. Enfin, il est à noter que ces précipités formés constituent un obstacle au déplacement des interfaces austénite / martensite pendant la réversion.

Il a été observé aussi que l'hystérésis a changé de nature. Pendant le premier traitement elle était négative tandis que pour ce deuxième traitement on la trouve positive.

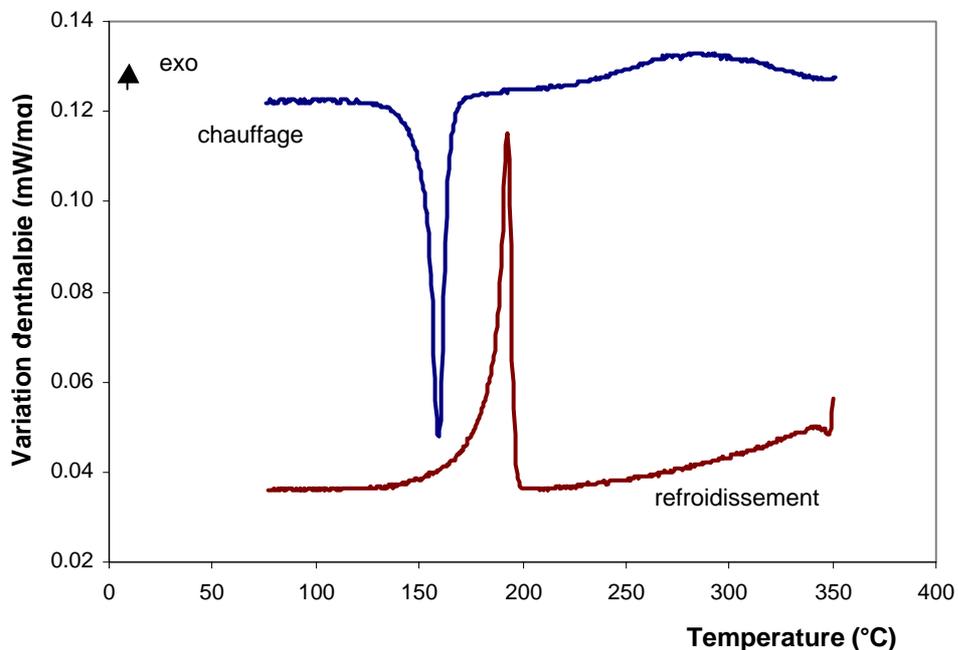


Fig. 3.5 Superposition des deux diagrammes DSC ( chauffage –refroidissement ) du programme 2 .

### 3.2.3. Etude d'un traitement thermique à 450°C ( programme 3 ).

L'alliage a été chauffé de 35°C à 450°C puis refroidi jusqu'à la température 100°C. La vitesse de chauffage  $V_c$  équivaut celle du refroidissement  $V_r$  et valant 5°C/min.

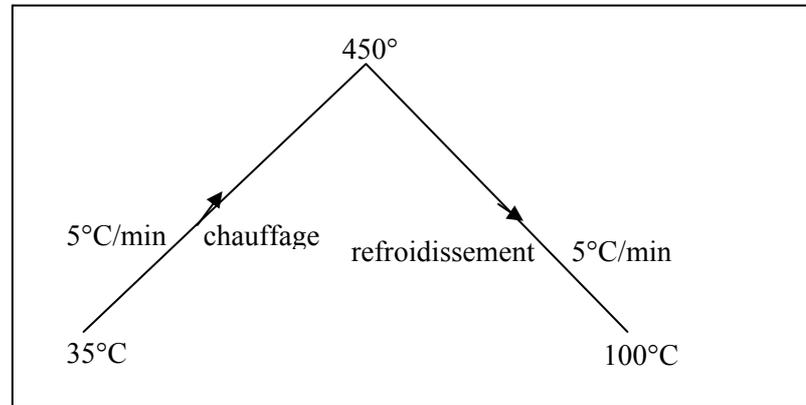


Illustration du programme 3

Nous remarquons d'abord que l'hystérésis est positive sur la courbe DSC de la figure 3.6, comme pour le deuxième traitement, mais qu'elle vaut 51°C. De plus, on trouve qu'elle est plus élargie par rapport au deuxième traitement et valant 33 °C.

Aussi le comportement de cette réaction physico-chimique est du type thermoélastique II. L'évolution B apparaît comme dans le traitement précédent, c'est à dire même début et fin de températures de transformation.

Plusieurs études ont été menées pour caractériser les phases d'équilibre ou pseudo-équilibre qui se forment aux températures comprises entre 220°C et 350°C [ 43, 44 ]. La composition chimique de la phase  $\gamma_2$  est voisine de  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  dans ce domaine. Mais la transformation est souvent incomplète.

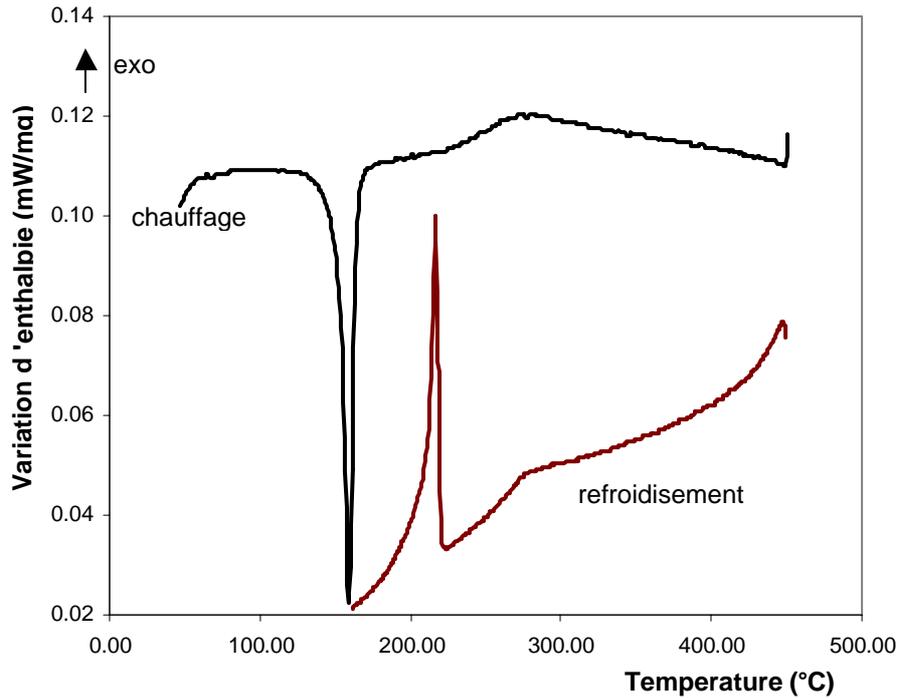


Fig. 3.6 Superposition des deux diagrammes DSC ( chauffage-refroidissement ) réalisés au cours du programme 3.

#### 3.2.4. Influence d'un chauffage lent entre 350 et 450°C ( programme 4 ).

L'échantillon a été chauffé de 25 à 350°C et à une vitesse  $V_c = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Puis le chauffage a été poursuivi jusqu'à 450°C mais à une vitesse  $V'_c = 0,5^\circ\text{C}/\text{min}$  et le refroidissement continu jusqu'à 100°C à  $V_r = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

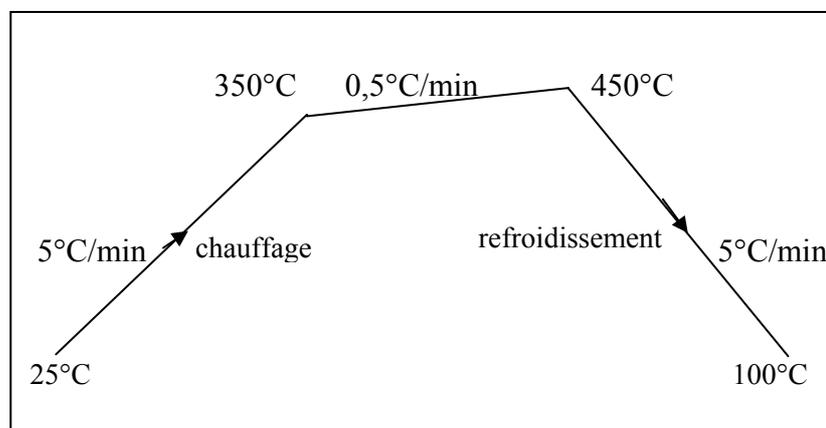


Illustration du programme 4

Sur la courbe de chauffage de la figure 3.7, l'évolution A relatif à la transformation  $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$ , se manifeste par un pic endothermique, ressemblant les traitements précédents.

On remarque que son énergie mise en jeu est identique aux trois premiers traitements et qui vaut environ  $-9,2 \text{ J/g}$ . Il est à remarquer aussi que l'évolution B, très étalée, se développe de même dès que la température dépasse  $210^\circ\text{C}$  et se poursuit jusqu'à  $350^\circ\text{C}$ . Il y a lieu de remarquer, d'après [ 45 ], que l'évolution B bien que peu énergétique, apparaît toujours, que se soit lorsque l'alliage se trouvant dans l'état martensitique dans le cas des alliages à teneur en Ni  $< 3 \%$ . Et lorsque l'alliage se trouve à l'état austénitique, notée phase  $\beta_1$  et ceci dans le cas des alliages à teneur en Ni  $> 3 \%$ .

Il est à noter que l'évolution A de transformation martensitique inverse est en étroite relation avec la composition de l'alliage. Elle peut même chevaucher avec celui de l'évolution B, cas d'un alliage Cu 13% Al 3,4Ni ou même celui de l'évolution C, c'est le cas de l'alliage Cu 12,42%Al 1,92%Ni) [ 46 ].

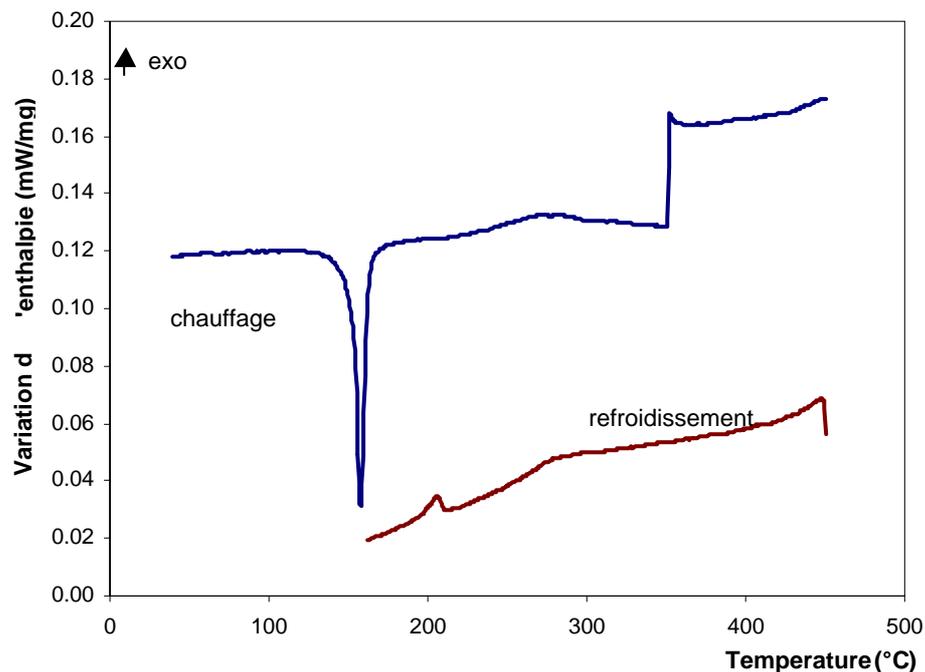


Fig. 3.7 Superposition des deux courbes DSC( chauffage –refroidissement ) réalisés au cours du programme 4.

Dans notre étude expérimentale du programme 4, lorsque la température au chauffage atteint la valeur  $350^{\circ}\text{C}$  et à partir de cette température on fait diminuer la valeur de la vitesse de chauffage de  $5$  à  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Ceci étant fait dans le but de faire une différence d'étude avec le programme précédent. Sur la courbe de chauffage de la figure 3.7 et ce jusqu'à  $450^{\circ}\text{C}$ , on observe que le début de la transformation C. En fait, au refroidissement le diagramme DSC s'écarte légèrement de la ligne de base, ce qui pourrait correspondre à la fin d'une transformation de type C.

Et durant ce refroidissement, on a pu remarquer une faible transformation baïnitique notée généralement A'.

### 3.2.5. Influence d'un chauffage lent entre $450$ et $550^{\circ}\text{C}$ ( programme 5 ).

Le chauffage a été de  $44$  à  $450^{\circ}\text{C}$  à une vitesse  $V_c = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et de  $450$  à  $550^{\circ}$  à  $V'_c = 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  puis le refroidissement continu jusqu'à  $80^{\circ}\text{C}$  à  $V_r = V_c$ .

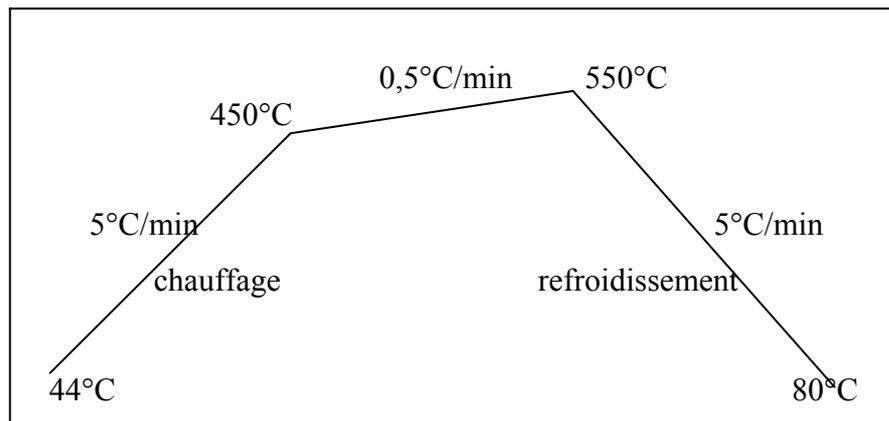


Illustration du programme 5

Nous pouvons observer sur le diagramme DSC de la figure 3.8 que les deux évolutions A et B se réalisent sur les mêmes intervalles de températures des quatre premiers traitements thermiques précédents.

Il a été trouvé que les évolutions B et C sont légèrement étalées et que la fin de ces deux transformations est déplacée vers des températures plus élevées et cela lorsque les vitesses de chauffage augmentent [ 46 ].

Dans cette expérience du programme 5, la vitesse de chauffage est fixée à  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et cela jusqu'à la température  $450^{\circ}\text{C}$ . A partir de cette température, la vitesse de chauffage est

réduite à la valeur  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et est maintenue constante jusqu'à la température de la fin de séquence de chauffage  $550^{\circ}\text{C}$ .

Nous remarquons aussi que les évolutions A et B présentent les mêmes caractéristiques que celles observées lors des quatre premières expériences et ceci au cours de la première tranche de chauffage, allant de l'ambiante jusqu'à  $450^{\circ}\text{C}$ . On observe aussi sur le diagramme DSC, au cours de la deuxième tranche du chauffage s'étalant de  $450$  à  $550^{\circ}\text{C}$ , l'apparition d'une évolution type *bainitique* et cela en raison de l'application d'une vitesse de chauffage lente. Cette transformation est exothermique et de valeur  $7,251\text{ J/g}$ .

Lors du refroidissement à vitesse constante qui vaut  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et ce depuis la température  $550^{\circ}\text{C}$  jusqu'à l'ambiante, on a noté l'existence d'un léger écartement du diagramme DSC par rapport à la ligne de base tout à fait au début du refroidissement. Nous constatons nettement une absence totale de la martensite du à la décomposition globale de la phase  $\beta_1$  et cela lors du chauffage.

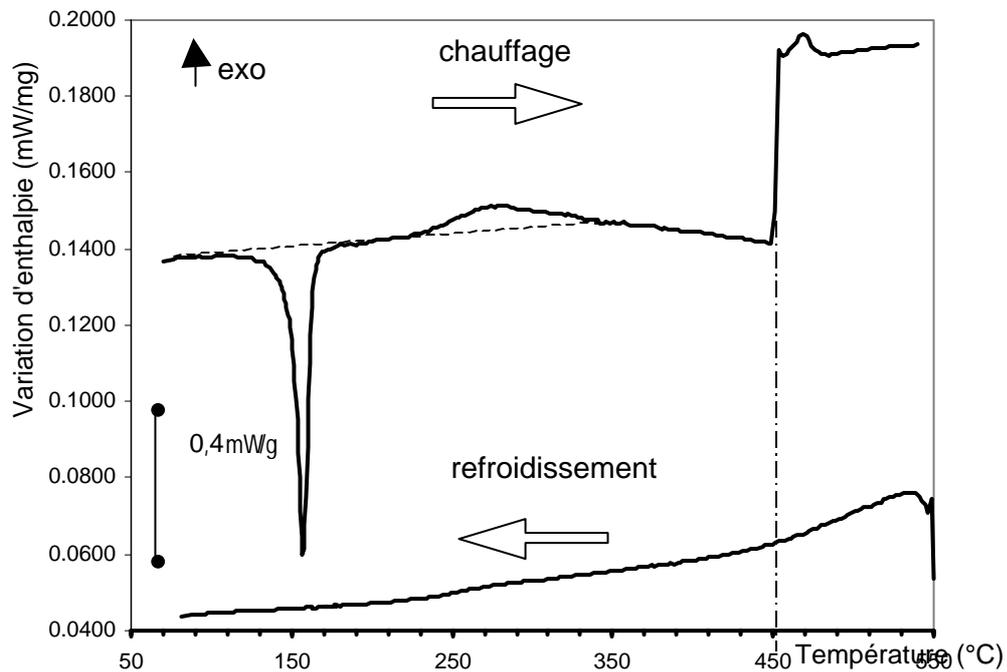


Fig. 3.8. Superposition des deux courbes DSC ( chauffage-refroidissement ) réalisées au cours du programme 5 .

### 3.3. Conclusion partielle.

A partir des traitements appliqués et à l'issue des divers résultats obtenus en analysant les séquences de transformation apparues au sein d'une matrice préalablement trempé, peuvent être résumés les points essentiels suivants :

- La transformation de la martensite au refroidissement est sensible à la température maximale atteinte.
- La transformation de la martensite est un facteur qui dépend sensiblement à la vitesse de traitement, au chauffage et au refroidissement.
- Au cours d'un chauffage à vitesse lente dans le domaine 450°C-550°C, la décomposition de la phase  $\beta_1$  en phases d'équilibres est globale. Cette vitesse a une valeur de 0,5°C/min dans notre expérience du programme5.
- Les températures caractéristiques de la transformation martensitique sont déplacées vers des températures plus hautes lorsque la température de chauffage du traitement thermique dépasse la température de début de l'évolution B.

## **CHAPITRE 4.**

### **CARACTERISATION METALLOGRAPHIQUE DE LA CINETIQUE DE PRECIPITATION**

#### 4.1. Introduction.

Dans ce chapitre nous appliquons trois (3) types de traitements thermiques:

- Le premier type concerne certains échantillons qui ont subi un cycle unique de chauffage – refroidissement.
- Le deuxième type de traitement thermique est relatif à d'autres échantillons ayant été soumis, cette fois, à un cycle de chauffage – refroidissement avec un maintien isotherme à 400°C.
- Le troisième et dernier type de traitement thermique est conçu pour la réalisation  
d'un cyclage thermique progressif sans maintien isotherme.

La caractérisation métallographique est appliquée sur des échantillons préalablement trempés à l'eau depuis le domaine monophasé  $\beta$ .

Les échantillons ont subis des traitements thermiques spécifiques dans un appareil DSC du type SETARAM (DSC 1600 ). Le choix du traitement en DSC est dans le but de réaliser des cycles de chauffage, de maintien et de refroidissement avec une meilleure précision que dans un four classique. De plus, l'appareil DSC nous fournit d'autres informations précieuses sur le comportement de l'échantillon durant le cycle thermique.

#### 4.2. Traitement thermique de chauffage – refroidissement jusqu'à 900°C (traitement n°1).

Le matériau est chauffé jusqu'à 900°C, de l'ambiante jusqu'au domaine monophasé  $\beta$  avec une vitesse de chauffage  $V_c$ . Puis il est refroidi jusqu'à l'ambiante avec une vitesse de refroidissement  $V_r = V_c$ . Ce traitement est appliqué dans le but de suivre les évolutions structurales au cours du chauffage et durant le refroidissement du matériau trempé préalablement à l'eau.

La vitesse de refroidissement appliquée, valant  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , étant relativement grande comparée à celle conduisant aux structures d'équilibre.

Les courbes DSC de la figure 4.1, nous permettent d'observer nettement les évolutions A, C, D et E, au cours du chauffage. Par contre, l'évolution B est indiscernable.

La structure obtenue au terme de ce traitement ne permet de vérifier si les structures hors équilibre pouvaient se former. Au cours du refroidissement, on remarque une transformation eutectoïde partielle ou bainitique, ainsi qu'une transformation martensitique de la phase austénitique non décomposée.

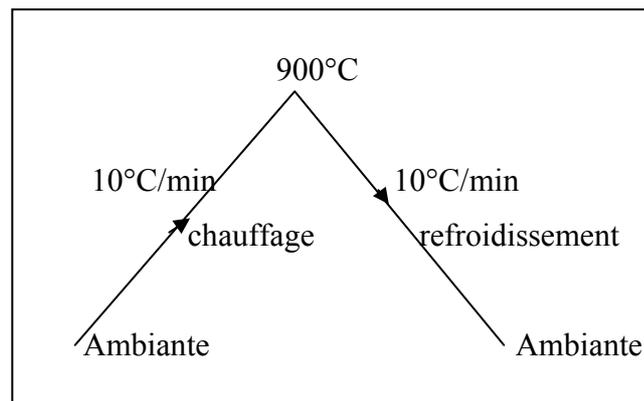


Schéma du traitement thermique n° 1 .

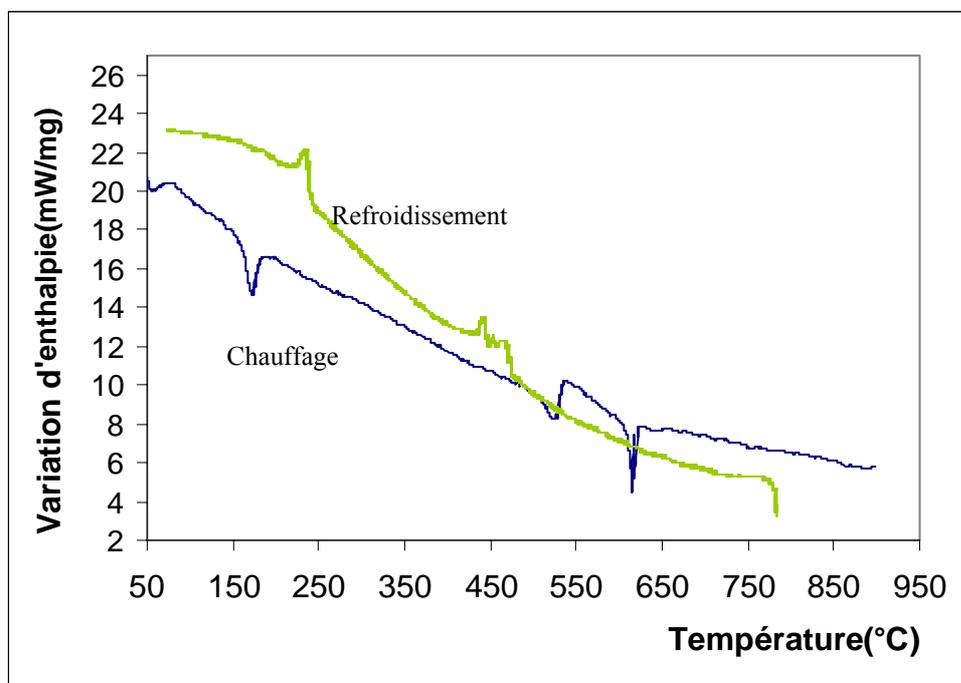


Fig. 4.1. Courbes DSC de l'échantillon soumis au traitement n°1 (chauffage - refroidissement).

Les micrographies optiques des figures 4.2 et 4.3 relatives au traitement thermique de chauffage-refroidissement à 900°C, nous révèlent les remarques suivantes :

- Existence d'un grossissement des grains.
- Apparition de la phase d'équilibre  $\gamma_2$ , d'une couleur plus claire sur la photo. Ces phases apparaissent sur les joints de grains et un peu au centre de ces derniers.
- Réapparition de quelques plaquettes de martensites et il est à rappeler que la martensite disparaissait complètement à haute température atteinte dans ce traitement, c'est à dire 900°C
- Il existe aussi des taches rouges qui ne sont autres que la phase  $\alpha$  qui est riche en cuivre.
- La phase  $\gamma_2$  apparaît sous forme de dendrites car ses faces sont cohérentes avec ceux de la phase martensitique d'où une croissance semblable à celle d'une solidification. (Les phases  $\gamma_2$  et  $\alpha$  s'identifient d'après des études antérieures).

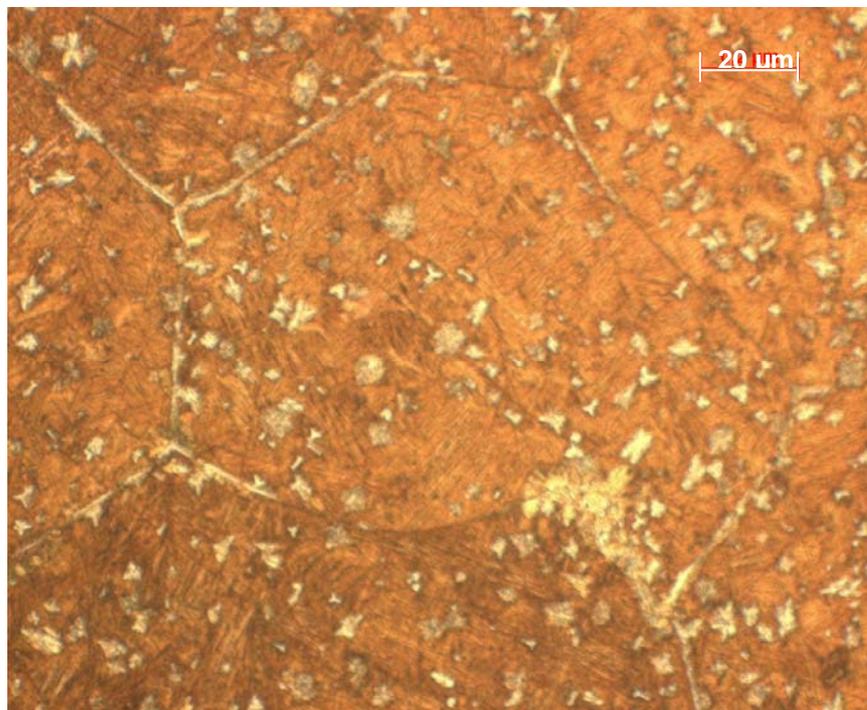


Fig. 4.2. Micrographie optique 1 de l'échantillon ayant subi le traitement n°1.

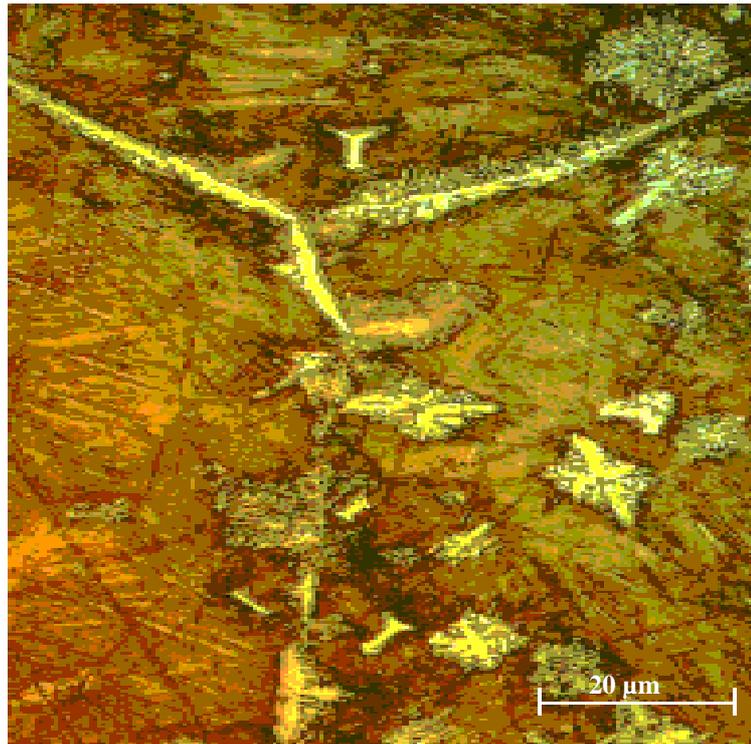


Fig. 4.3. Micrographie optique 2 de l'échantillon ayant subi le traitement n°1.

#### 4.3. Influence de la durée de maintien à 400°C.

##### 4.3.1. Traitement thermique avec temps de maintien nulle (traitement n°2).

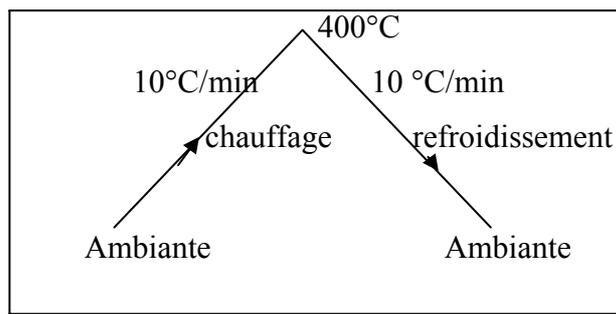


Schéma du traitement thermique n° 2.

L'échantillon qu'on a traité, a subi un chauffage – refroidissement de l'ambiante jusqu'à la température 400°C et à vitesse constante, au chauffage et au refroidissement, c'est-à-dire  $V_c = V_r = 10^\circ\text{C} / \text{min}$ , la durée programmée de maintien à 400°C est zéro. Cependant, la durée effective de séjour de l'échantillon à cette température est voisine de 03 minutes. Cette durée correspond à l'équilibre des flux thermiques dans l'appareil.

Le but de cette expérience est de comparer les résultats obtenus à ceux des traitements de durées plus longues.

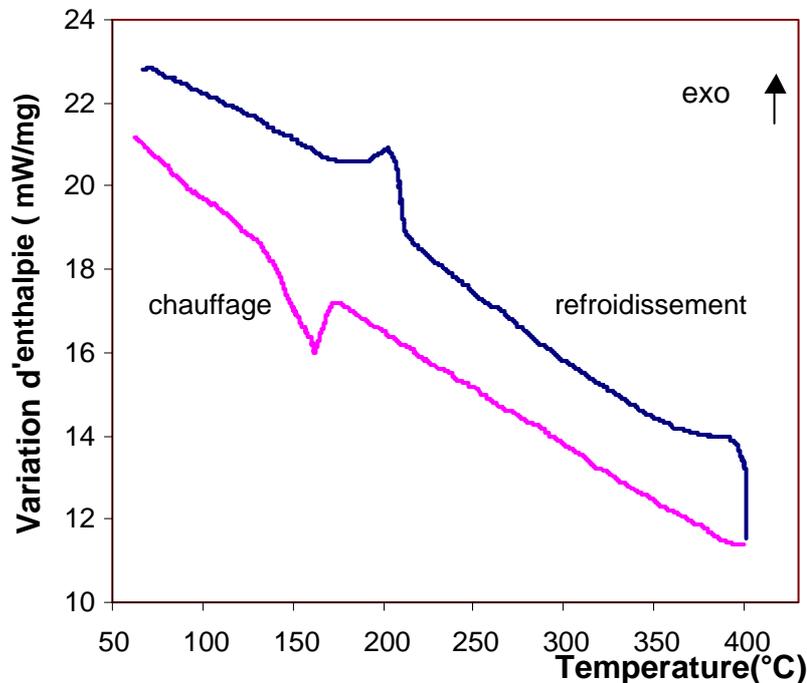


Fig. 4.4. Courbes DSC chauffage-refroidissement de l'échantillon soumis au traitement n°2.

Nous remarquons sur les courbes DSC de la figure 4.4 seulement l'apparition des évolutions A relatifs aux transformations martensite  $\leftrightarrow$  phase mère austénite, au chauffage et au refroidissement.

On peut observer, par contre, que les températures de transformation martensitique inverse sont identiques à ceux du traitement n°1. Il est à remarquer que les diagrammes DSC présentés au chapitre 3 sont plus explicités et plus faciles à interpréter.

Les micrographies présentées sur les figures 4.5 et figure 4.6, nous montrent la structure observée au terme de ce traitement thermique. On peut y observer une précipitation de la phase  $\gamma_2$  aux joints des ex-grains de la phase mère  $\beta$ .

Cette précipitation met en évidence une transformation de phases d'équilibre et qui n'est autre que l'évolution B qui s'étale généralement de 220°C à 400°C [55].



Fig. 4.5. Micrographie optique 1 de l'échantillon ayant subi le traitement n°2.

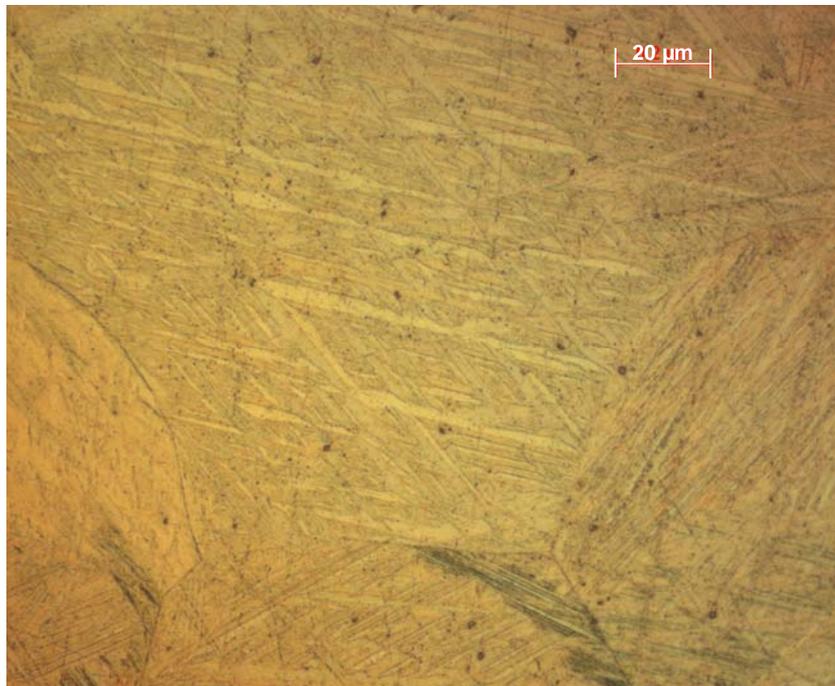


Fig. 4.6. Micrographie optique 2 de l'échantillon ayant subi le traitement n°2.

#### 4.3.2. Traitement thermique de 10 min à 400°C (traitement n°3).

L'échantillon a été chauffé de l'ambiante jusqu'à 400°C, puis il a subi un séjour de 10 minutes à cette dernière température et enfin refroidit jusqu'à l'ambiante, comme le montre le schéma suivant. La vitesse de chauffage  $V_c$  est identique à celle du refroidissement  $V_r$  et de valeur égale à 10 °C/min.

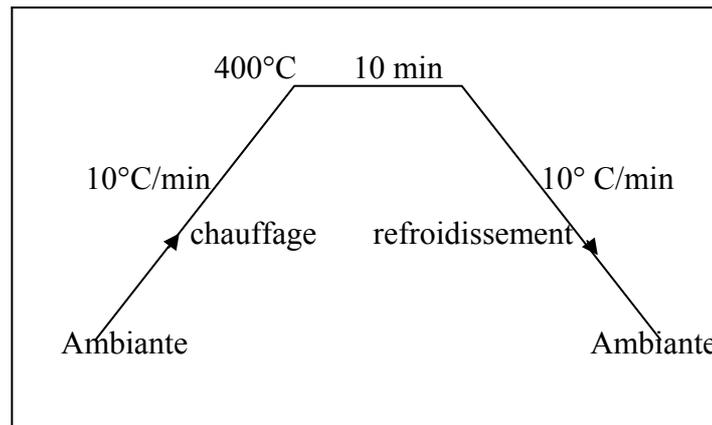


Schéma du traitement n°3.

Il est à noter qu'on a choisi cette température car elle se trouve juste au-dessus du domaine de l'évolution B et dans le but de déterminer la cinétique de précipitation ou de vieillissement. L'échantillon ayant été soumis à une vitesse de chauffage valant 10°C/min, égale à celle du refroidissement.

La figure 4.7 nous montre les courbes DSC de ce test n°3 et sur lesquelles nous remarquons aucune évolution pendant le maintien de dix (10) minutes. L'échantillon présente une hystérésis de 47°C qui est légèrement plus grande que celle du traitement précédent. Et l'étalement de la transformation vaut environ 67°C.

Les figures 4.8 nous présentent les deux (2) micrographies de la structure de l'échantillon à la fin du traitement thermique n°3. On peut observer aussi une existence d'une précipitation de phase d'équilibre ( $\gamma_2$ ) aux joints de grains.

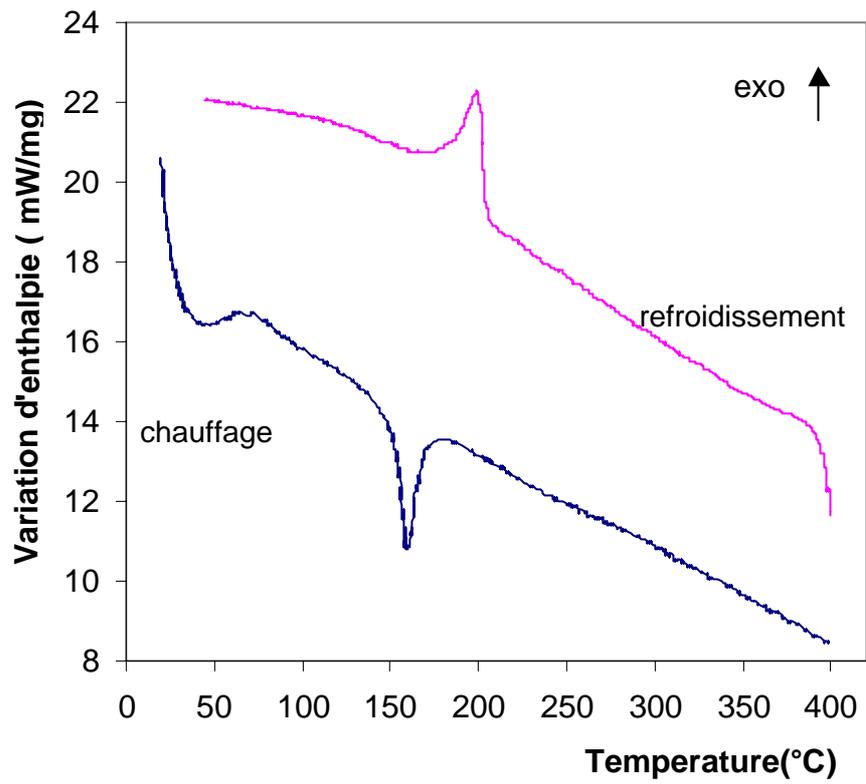


Fig. 4.7. Courbes DSC chauffage - refroidissement de l'échantillon soumis au traitement n°3.



Fig. 4.8(a) Micrographie optique 1 de l'échantillon ayant subi le traitement n°3.

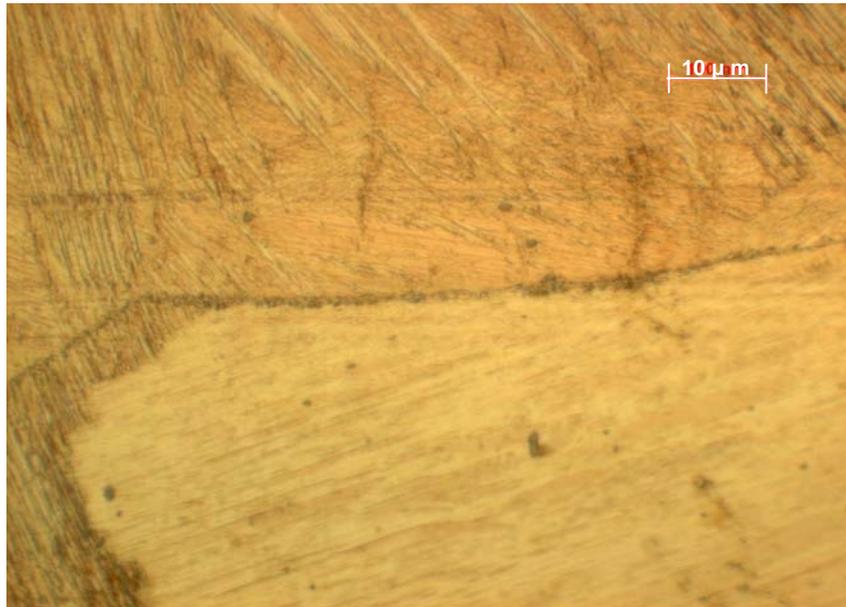


Fig. 4.8(b). Micrographie optique 2 de l'échantillon ayant subi le traitement n°3 .

#### 4.3.3. Traitement thermique de 100 min à 400°C (traitement n° 4).

Le matériau a été chauffé depuis l'ambiante jusqu'à la température 400°C, à vitesse constante de 10°C/min. Ensuite il est maintenu à cette température de 400°C pendant 100 minutes, puis refroidi jusqu'à la température ambiante à vitesse qui équivaut celle du chauffage, comme le montre le schéma suivant :

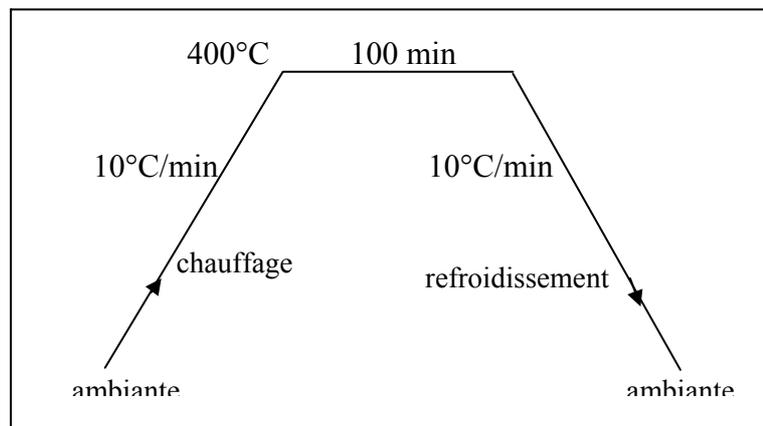


Schéma du traitement thermique n°4.

La figure 4.9 représente les courbes DSC de l'échantillon au cours du traitement thermique n°4. Cette courbe est caractérisée par une plus grande hystérésis que ceux trouvés précédemment. Elle vaut  $-53$  °C. L'étalement est de  $83$ °C et on remarque qu'il a nettement augmenté par rapport aux résultats trouvés précédemment. L'augmentation de l'hystérésis est due aux précipités d'équilibre formés dans le domaine de l'évolution B, qui apparaît toujours, que ce soit au sein de la phase martensitique ou au sein de la phase mère  $\beta_1$  [53].

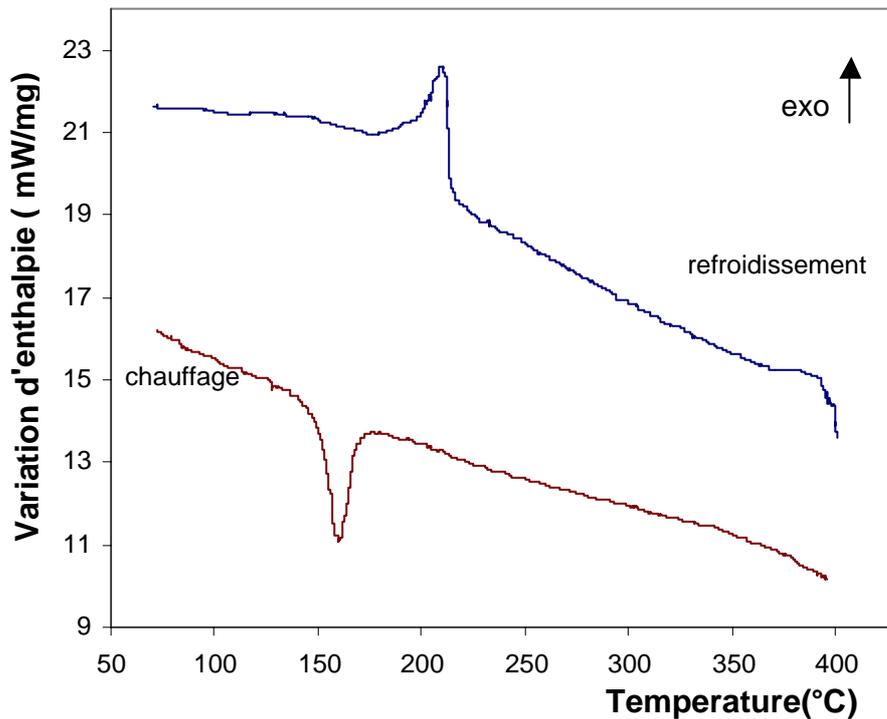


Fig. 4.9. Courbes DSC chauffage – refroidissement de l'échantillon soumis au traitement n°4 .

Les figures 4.10 ne sont autres que les deux micrographies optiques prises à la fin de ce traitement thermique n°4. Elles nous révèlent une précipitation des phases d'équilibre. On peut remarquer que ces précipités sont plus intenses que ceux observés sur les micrographies du traitement précédent n°3. On constate bien qu'un début de décomposition de la phase  $\beta_1$  s'est produit aux ex-joints de  $\beta$ .

Des précipités  $\gamma_2$  se sont formés dans ces joints, avec localement apparition de la phase  $\alpha$  et le reste la structure est constituée de martensite reformée, lors du refroidissement à partir de la structure  $\beta_1$  quelque peu appauvrit et qui persistait à 400 °C.



Fig.4.10(a) : Micrographie optique 1 de l'échantillon ayant subi le traitement n°4 .

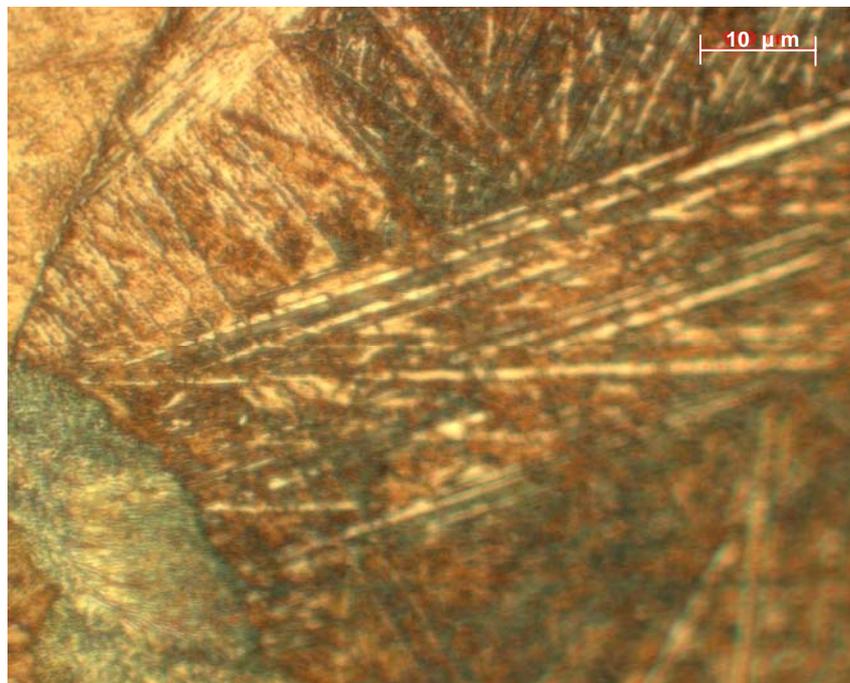


Fig. 4.10(b). Micrographie optique 2 de l'échantillon ayant subi le traitement n° 4.

#### 4.3.4. Traitement thermique de 500 min à 400 °C (traitement n°5).

Dans cette expérience, l'échantillon a été chauffé, comme auparavant, de l'ambiante à vitesse constante de 10°C/min et ce jusqu'à la température 400°C. Ensuite, a été maintenu à cette température pour une période de 500 min. Après, un refroidissement lui a été appliqué à la même vitesse de chauffage jusqu'à la température ambiante, comme l'indique le schéma suivant :

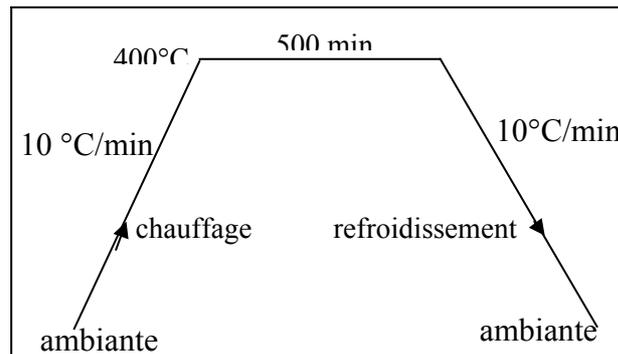


Schéma du traitement n°5

Sur la courbe DSC de la figure 4.10, on peut remarquer les mêmes caractéristiques que celles observées aux traitements précédents au cours du chauffage, car il s'agit des échantillons de même teneur. Par contre, lors du refroidissement, l'analyse par DSC montre aucune évolution d'où une décomposition complète de la phase  $\beta_1$  en phases d'équilibres  $\alpha$  et  $\gamma_2$ .

Les deux micrographies optiques de la structure de l'échantillon prises à la fin de ce traitement sont représentées sur la figure 4.11. Ces micrographies nous révèlent une disparition complète de la martensite. On peut observer facilement la phase  $\gamma_2$  qui est caractérisé par sa couleur sombre, riche en aluminium. Cette phase apparaît d'abord aux anciens joints des grains de la phase mère. Et la phase  $\alpha$  de couleur plus claire, riche en cuivre, est également remarquée.

On distingue aussi sur ces photos l'existence de quelques vestiges de martensite.

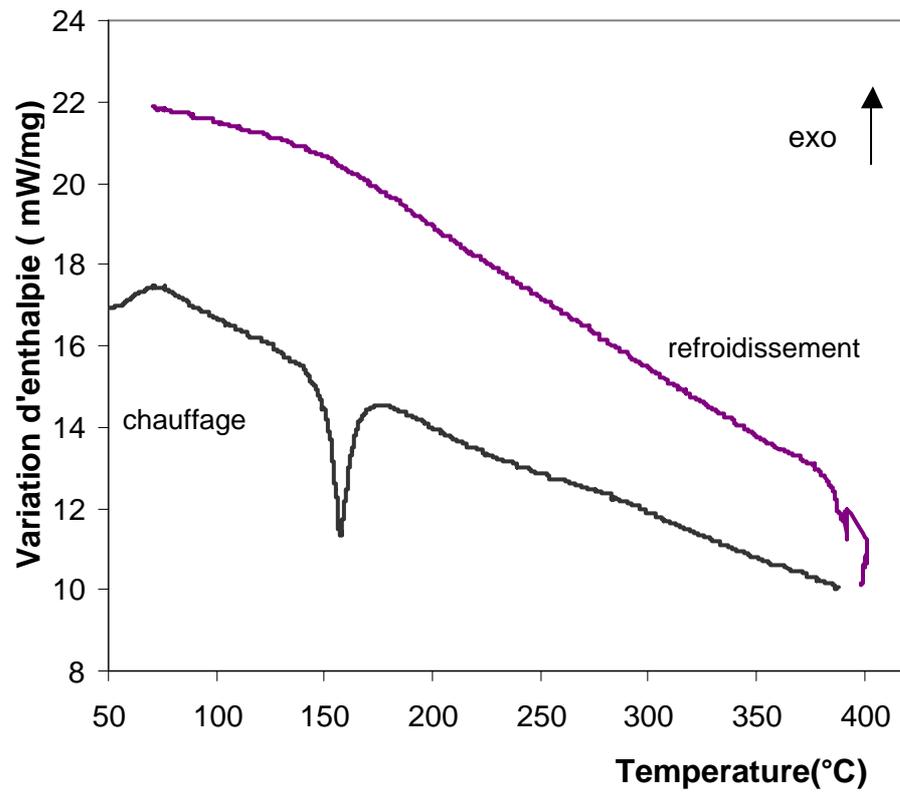


Fig 4.11. Courbes DSC de l'échantillon affecté au traitement n°5.

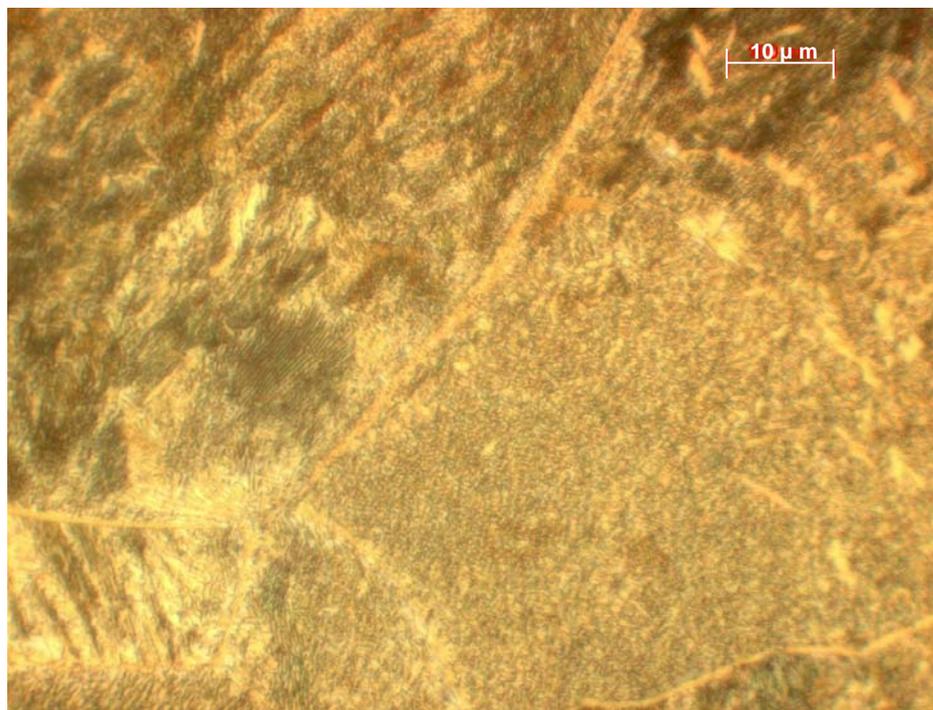


Fig. 4.12(a) : Micrographie optique 1 de l'échantillon ayant subi le traitement n°5.

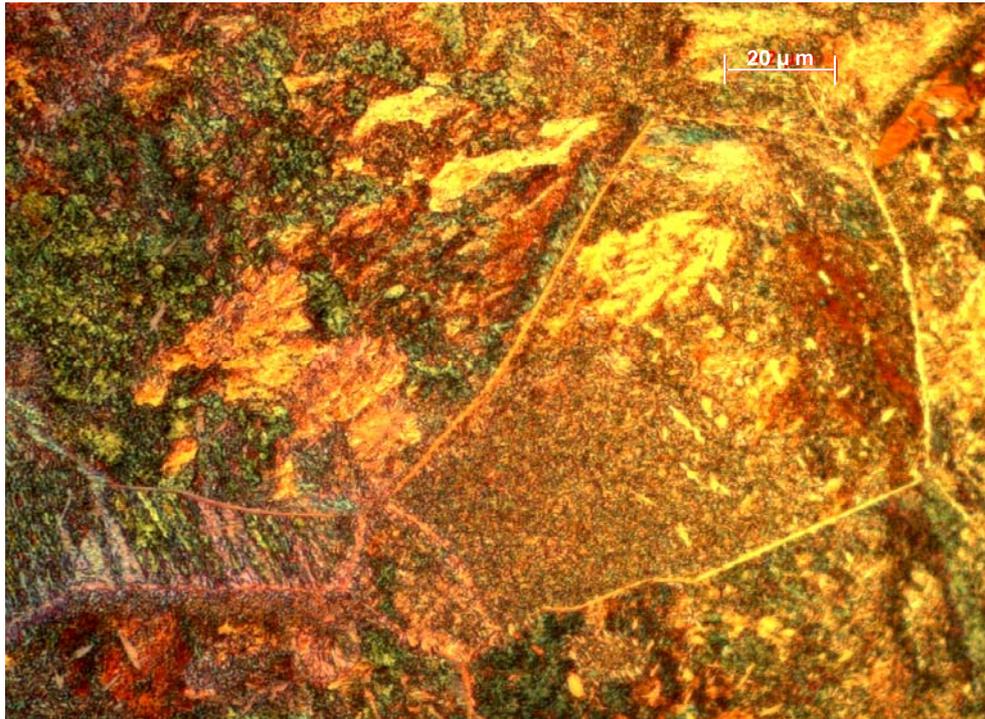


Fig. 4.12(b). Micrographie optique 2 de l'échantillon ayant subi le traitement n° 5.

#### 4.3.5. Traitement thermique de 800 min à 400 °C (traitement n°6).

L'échantillon de ce traitement thermique a été soumis à un chauffage et un refroidissement à même vitesse où  $V_c = V_r = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ , comme pour les deux précédents traitements. Par contre le séjour qu'il a subi cet échantillon à  $400^\circ\text{C}$  est de 800 minutes. Le schéma suivant illustre la démarche de ce traitement.

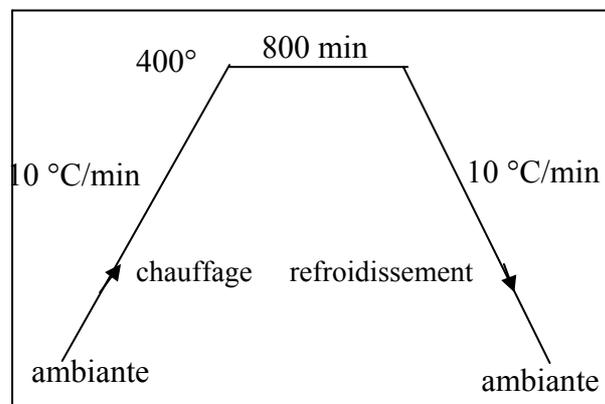


Schéma du traitement thermique n°6.

L'analyse des courbes DSC de ce traitement thermique, représentées sur la figure 4.13, révèle les remarques suivantes :

- Pendant le chauffage, on peut constater les mêmes caractéristiques que pour les traitements thermiques précédents.
- Au cours de la température de maintien, une petite évolution exothermique est observée. Il s'agit d'une transformation baïnitique.
- La transformation martensitique directe n'est plus observée.

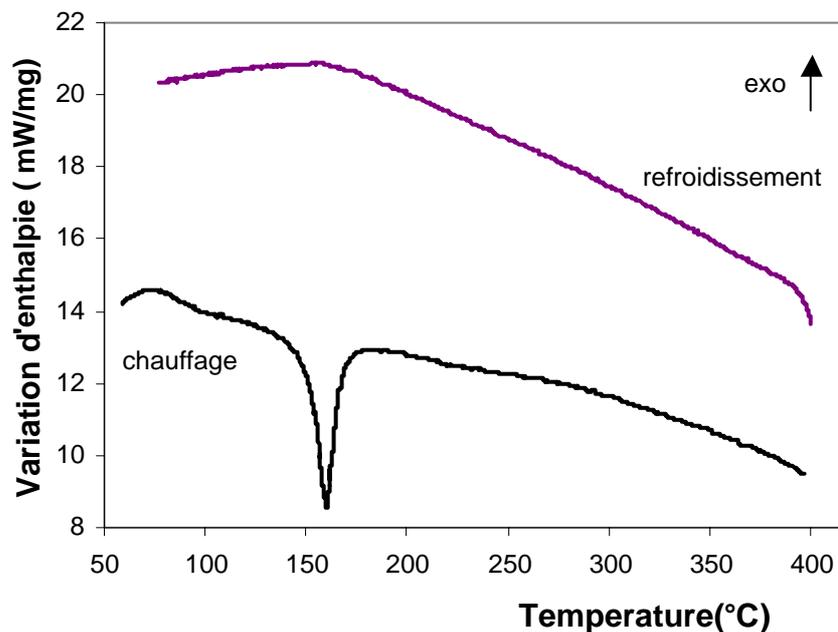


Fig. 4.13. Courbes DSC de l'échantillon soumis au traitement n°6.

Les figures 4.14 représentent les deux micrographies de la structure de l'échantillon, prises à la fin de cette expérience. A travers ces micrographies, on peut observer les remarques suivantes :

- L'inexistence de la martensite.
- L'existence de la phase d'équilibre  $\gamma_2$  (reconnue par sa couleur sombre) et de l'autre phase d'équilibre  $\alpha$  (de couleur rougeâtre).
- La présence d'une structure en rosace sur la micrographie et même de part et d'autre des joints de grains sur la micrographie.
- On a pu observer aussi quelques vestiges de martensite.



Fig. 4.14(a). Micrographie optique 1 de la structure de l'échantillon ayant subi le traitement n°6.

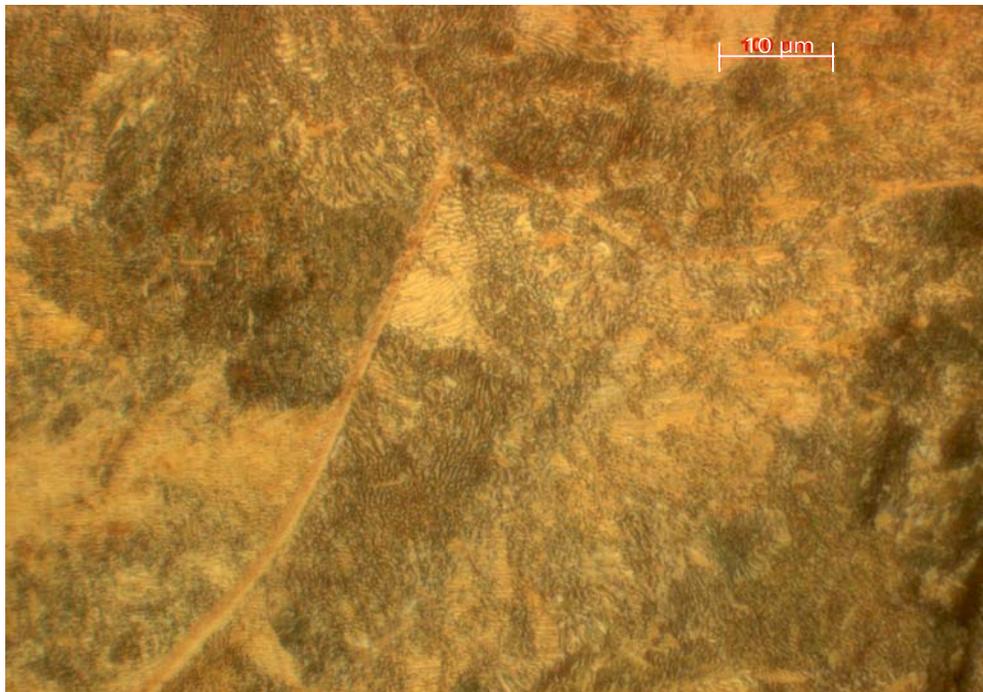


Fig. 4.14(b). Micrographie optique 2 de la structure de l'échantillon ayant subi le traitement n°6.

#### 4.4. Traitement par cyclage:

Le cyclage est appliqué dans l'appareil DSC pour mettre en évidence l'effet du premier cycle sur les propriétés de la transformation martensitique lors du cycle suivant et ainsi de suite. A cet effet nous avons choisi deux (2) vitesses de traitement 5°C/min et 2°C/min.

##### 4.4.1. Cyclage à la vitesse de 5°C/min (traitement n°7).

Dans cette expérience, le matériau a été d'abord chauffé – refroidi depuis 50°C jusqu'à la température 220°C à une même vitesse de chauffage et de refroidissement, c'est à dire  $V_c = V_r = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Ensuite, l'échantillon a été de nouveau chauffé – refroidi de 50°C mais jusqu'à la température 350°C et cela à même vitesse de chauffage et refroidissement que la première étape. Enfin, dans la troisième étape il a encore subi un autre chauffage – refroidissement de 50°C jusqu'à une température maximale de 450°C à même vitesse de chauffage et refroidissement que les deux premières étapes, ceci est schématisé comme suit :

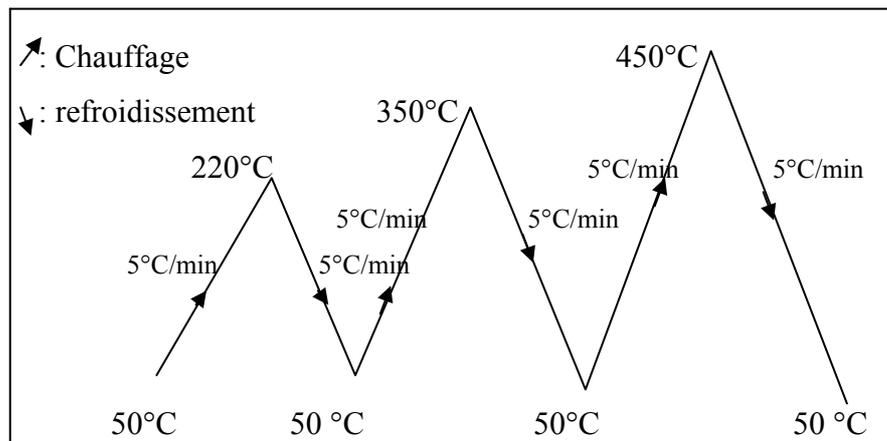


Schéma du traitement thermique n° 7 .

Les courbes DSC de ce traitement sont exposées sur les figures 4.15. L'analyse de celle de première étape nous révèle un pic endothermique au chauffage. Ceci se traduit par la transformation martensitique inverse :  $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$ . Tandis que lors du refroidissement on observe un pic exothermique qui n'est autre que la transformation martensitique :  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  de sorte que les deux énergies mises en jeu sont sensiblement identiques. Donc on aura une réformation complète de la martensite.

Lors de la deuxième étape de chauffage – refroidissement, on remarque les points suivants:

- Les températures de la transformation martensitique inverse au cours du chauffage restent identiques à celles de la première étape.

-Le pic de la transformation martensitique, noté  $T_M$ , est poussé vers des températures plus élevées, aux environ de 250 °C.

-Et une nette augmentation de l'hystérésis et de valeur négative est observée aussi.

Enfin à la troisième étape de ce traitement, les courbes DSC chauffage-refroidissement nous font remarquer une hystérésis négative supérieure en valeur absolue de celle de la deuxième étape, valant environ  $-22$  °C. L'énergie mise en jeu pendant le refroidissement est très faible par rapport à celle lors du chauffage. Ceci peut nous permettre de déduire qu'il existe une disparition presque totale de la martensite. Nous enregistrons une importante évolution des points  $A_S$  et  $A_f$ .

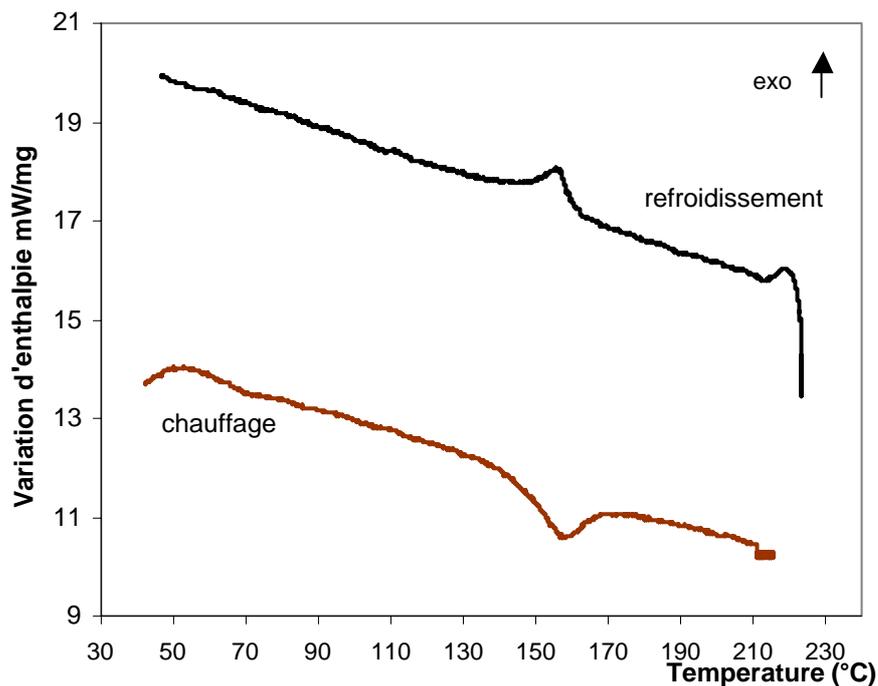


Fig. 4.15(a) : Courbes DSC du traitement n° 7 (1<sup>er</sup> cycle chauffage-refroidissement).

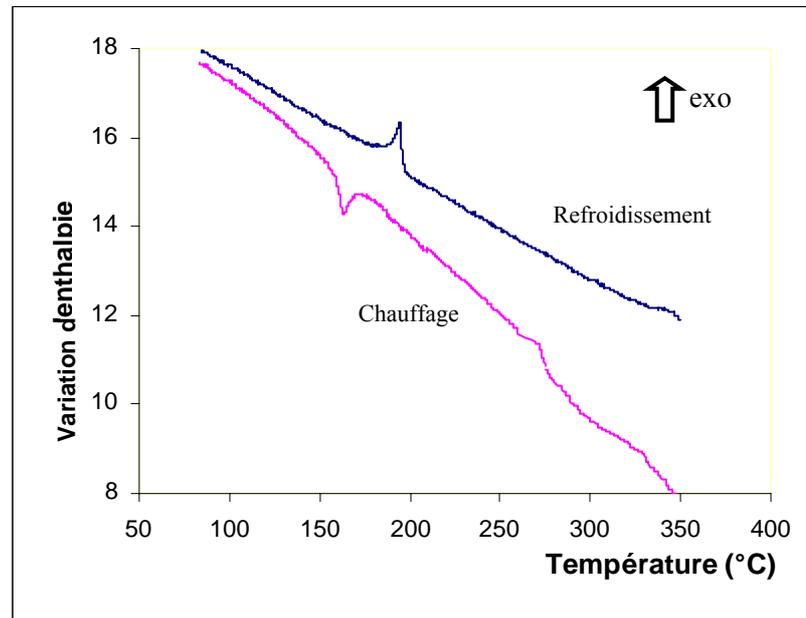


Fig. 4.15(b) : Courbes DSC du traitement 7( 2<sup>ième</sup> cycle chauffage-refroidissement).

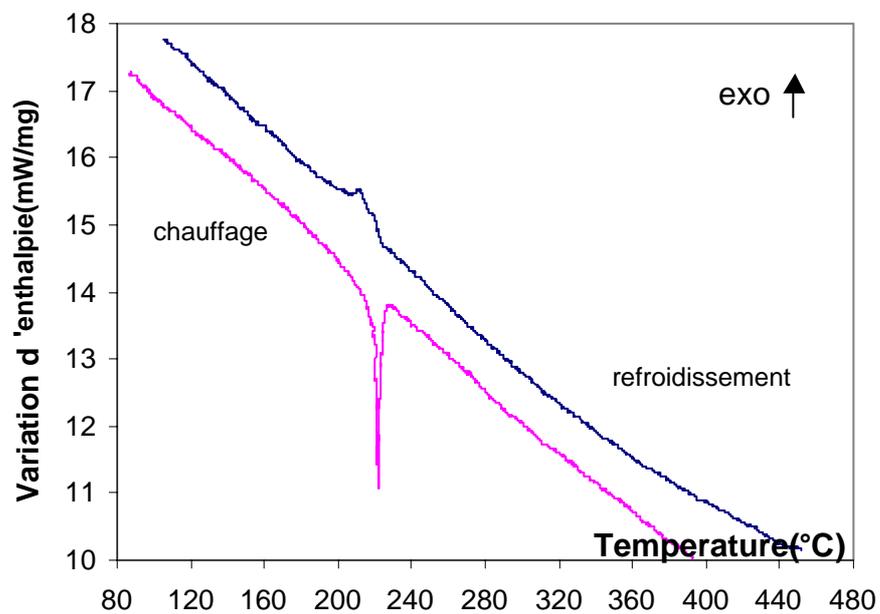


Fig. 4.15( c ). Courbes DSC du traitement 7( 3<sup>ième</sup> cycle chauffage-refroidissement).

Les deux micrographies optiques de la structure de l'échantillon au terme de ce traitement thermique, sont représentées sur les figures 4.16. Ces micrographies nous permettent d'observer la présence de quelques vestiges de martensite au sein des grains de la structure.

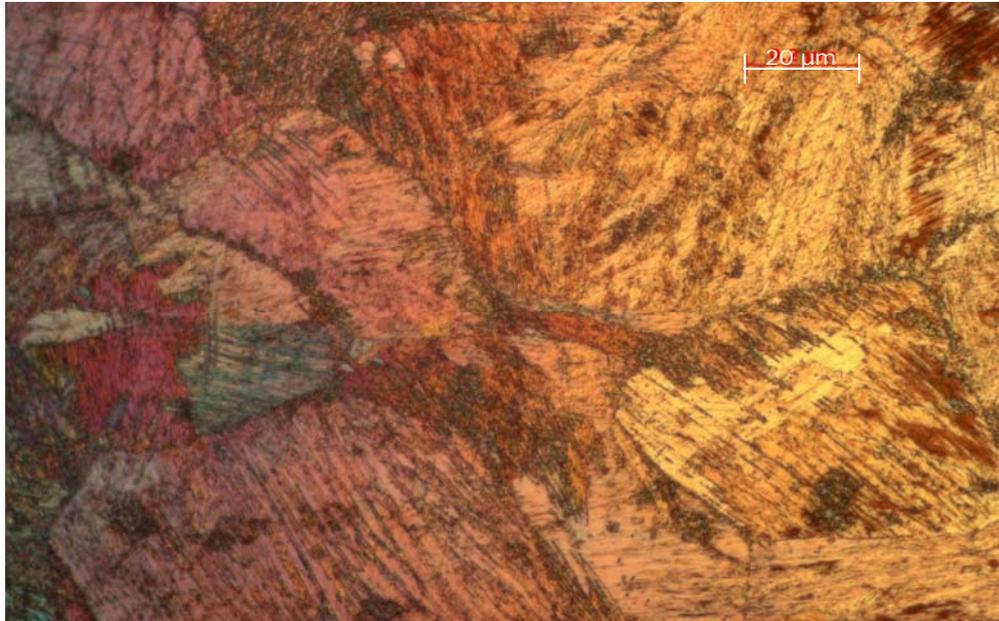


Fig. 4.16(a) : Micrographie 1 de la structure de l'échantillon ayant subi le traitement n°7.

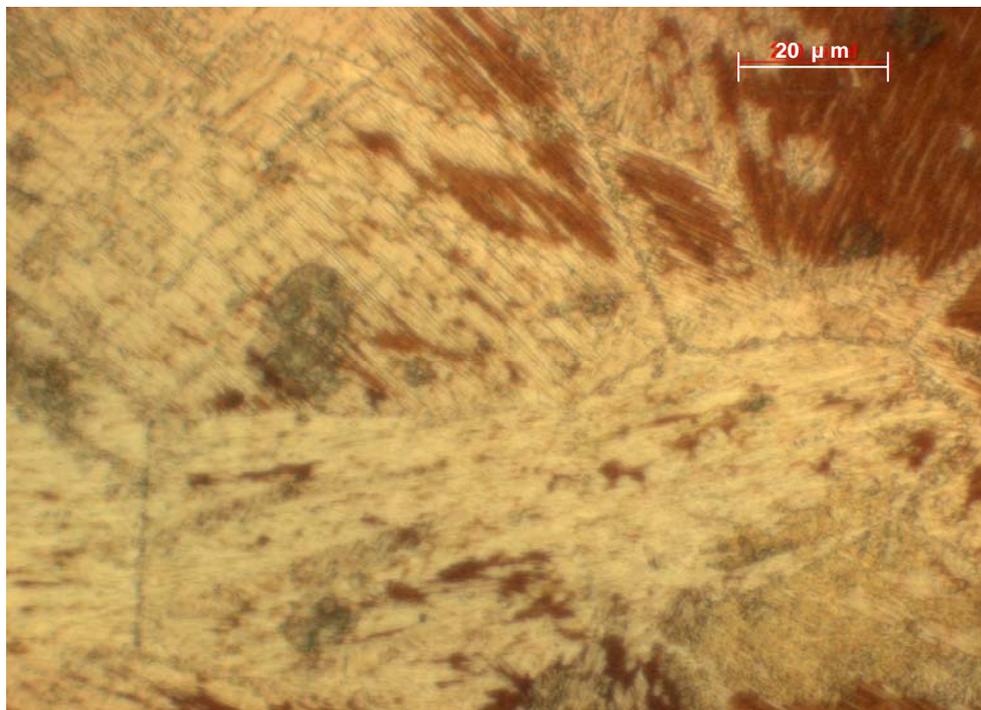


Fig. 4.16(b). Micrographie 2 de la structure de l'échantillon ayant subi le traitement n°7.

#### 4.4.2. Cyclage à la vitesse de 2°C/min (traitement thermique n°8).

Le cyclage thermique de cette expérience est le même que celui du traitement précédent n°7, sauf que les vitesses de chauffage et refroidissement sont différentes. On a appliqué  $V_c = V_r = 2^\circ\text{C}/\text{min}$ , comme l'illustre le schéma suivant :

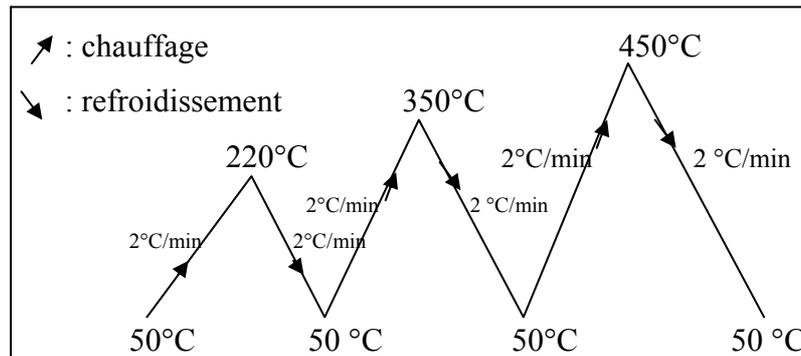


Schéma du traitement thermique n° 8.

La figure 4.17 représente les courbes DSC des différentes étapes de ce traitement. Au cours de la première étape, premier chauffage - refroidissement, exactement comme pour le traitement précédent, on observe une hystérésis positive de valeur 9°C environ. Et les énergies mises en jeu dans cette première étape sont identiques pratiquement.

La courbe DSC de la deuxième étape, deuxième chauffage – refroidissement, met en évidence une nette augmentation de l'hystérésis (-31°C) et de l'étalement. On remarque également un léger décalage des températures caractéristiques de la transformation martensitique directe, vers des températures supérieures. Ce déplacement est causé par l'effet de la précipitation des phases d'équilibre lors du chauffage précédent qui a dépassé le domaine de l'évolution B.

Enfin, sur la courbe DSC du troisième cycle chauffage – refroidissement, on observe au cours du chauffage une évolution par saccades qui se manifeste à la température 260°C. Ceci est provoqué par les précipités formés lors du traitement de la deuxième étape et qui gênent le déplacement des interfaces  $\beta'_1/\beta_1$  au cours du passage, au chauffage de l'une à l'autre phase; ceci a pour effet d'augmenter l'hystérésis et de provoquer une évolution par "saccade" au chauffage. Par contre, au refroidissement, on remarque une disparition presque totale de la martensite.

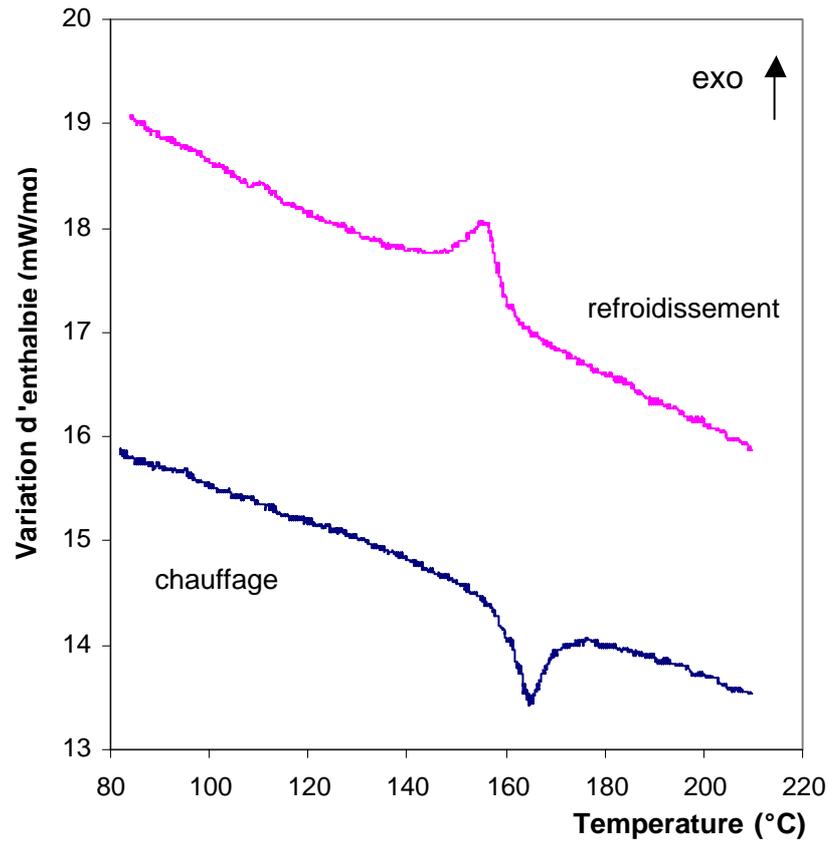


Fig. 4.17(a). Courbes DSC du traitement 8 ( 1<sup>er</sup> cycle chauffage-refroidissement )

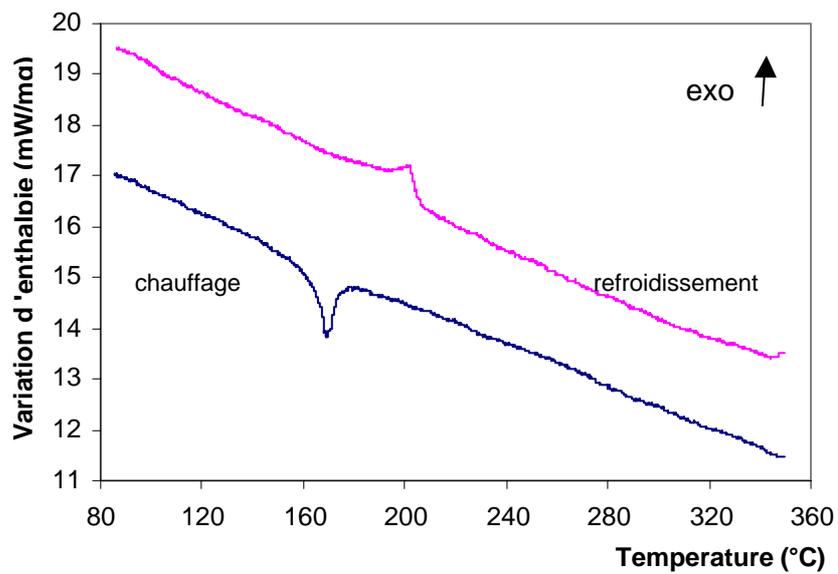


Fig. 4.17(b). Courbes DSC du traitement 8 ( 2<sup>ième</sup> cycle chauffage-refroidissement).

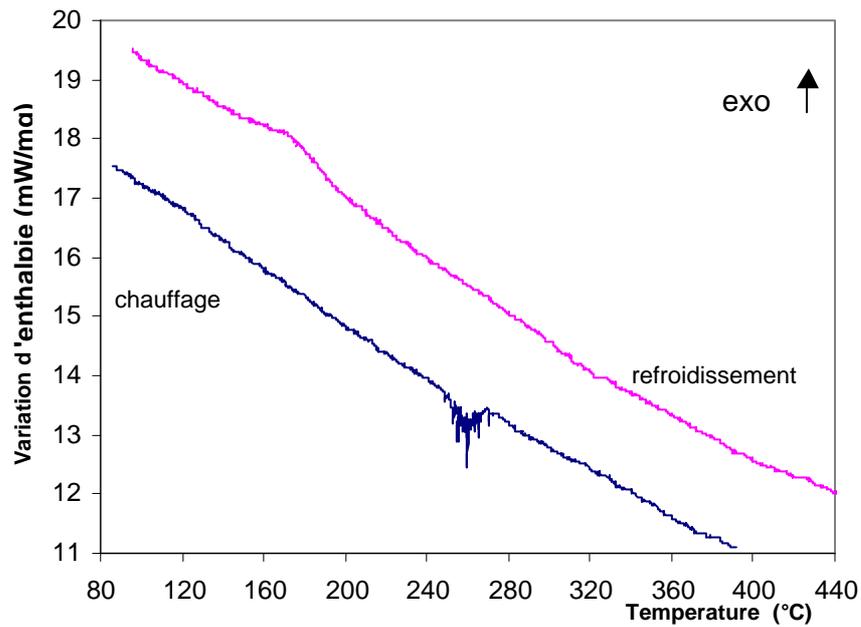


Fig. 4.17(c). Courbes DSC du traitement 8 (3<sup>ième</sup> cycle chauffage-refroidissement).

Les deux micrographies optiques de la structure de l'échantillon obtenues à la fin de ce traitement sont représentées sur les figures 4.18(a) et 4.18(b). Ils nous révèlent quelques vestiges de martensites mais moins importantes que celles constatées sur la structure micrographique du traitement précédent n°7. De ce fait, la décomposition de la phase  $\beta_1$  s'est généralisée à la quasi-totalité de la matrice. On observe une présence de la phase  $\alpha$  tandis que les précipités  $\gamma_2$  sont aussi bien localisés dans les ex-joints de grains  $\beta$  que dans la matrice sous forme de rosettes. En outre, au voisinage de certains joints ou de points triples, on peut constater la présence d'une phase du type baïnitique formée lors du refroidissement final.

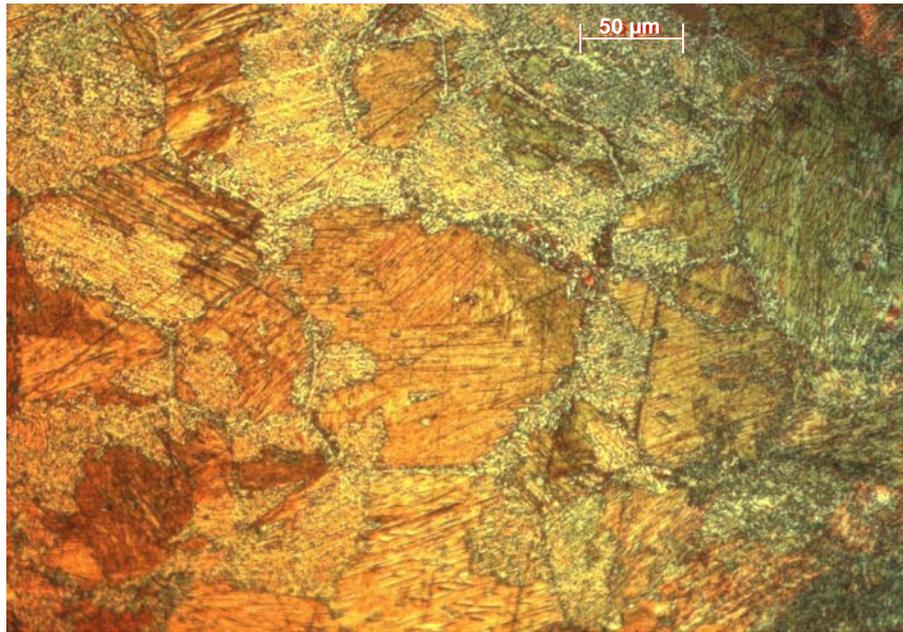


Fig. 4.18( a ).Micrographie 1 de la structure de l'échantillon ayant subi le traitement n°8.

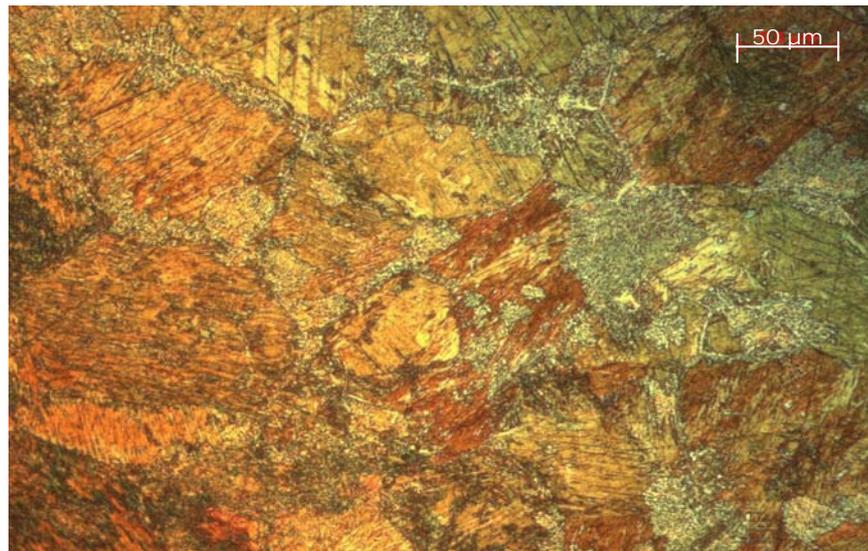


Fig. 4.18(b). Micrographie 2 de la structure de l'échantillon ayant subi le traitement n°8.

Il est à souligner que la structure micrographique de l'échantillon brut de trempe à l'eau, est représentée sur la figure 4.19. On peut y observer nettement des plaquettes de martensite de type  $\beta_1$ .



Fig. 4.19. Micrographie optique de la structure de l'échantillon à l'état de trempe à l'eau depuis l'état monophasé  $\beta$ .

#### 4.4. Conclusion partielle.

Les points essentiels relevés au cours de cette étude peuvent être résumés comme suit :

- La transformation martensitique au refroidissement est sensible à la température maximale atteinte au-dessus de 220°C, c'est la température de début de transformation de l'évolution B.
- Les températures de transformation sont influencées par la durée de maintien à une température supérieure à celle de la fin de l'évolution B.
- Pour un traitement de cyclage, la transformation inverse de la martensite au cours du chauffage, est très sensible à la vitesse de traitement et présente un caractère en saccades si la température atteinte dépasse 350°C environ, c'est-à-dire une température au-dessus du domaine de l'évolution B.

## CONCLUSION

Le travail dans ce mémoire a été consacré à l'étude de caractérisation de la martensite par DSC et par métallographique, pour mettre en évidence :

- les domaines d'existence de températures où l'effet de perte de mémoire est important.
- La cinétique de précipitation.

Nous nous sommes intéressés à l'alliage à mémoire de forme à composition eutectoïde Cu13,3%Al 4,3%Ni, préalablement trempé à l'eau à partir du domaine monophasé  $\beta$ . Et nous avons étudié l'effet de différentes vitesses de chauffage – refroidissement sur le mécanisme et la cinétique de vieillissement ou de dégradation des propriétés de thermoélasticité.

Les résultats des travaux entamés dans ce sens ont permis les conclusions suivantes :

- Pour des températures maximales atteintes aux environs de  $A_f$  (  $175^\circ\text{C}$  ), nous avons remarqué une absence totale de précipitation de phases d'équilibre, donc pas de perte d'effet mémoire et les différentes vitesses de traitements appliquées n'influent pas sur les températures de transformation (  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_f$  et  $A_s$ ).
- Nous avons montré que si un échantillon est porté à une température juste au-dessus de  $350^\circ\text{C}$ , fin de la transformation de l'évolution exothermique B responsable du phénomène de vieillissement, il existe un déplacement des points caractéristiques de transformation vers des températures plus élevées.
- On a remarqué aussi que pour des températures proches de  $500^\circ\text{C}$ , il se produit une redissolution partielle des précipités formés dans le domaine d'existence de l'évolution B.
- Les durées de séjour effectuées à  $400^\circ\text{C}$ , nous ont permis de déterminer que la cinétique de précipitation est proportionnelle à la durée de séjour.
- Si les vitesses de chauffages sont très lentes à partir de  $350^\circ\text{C}$ , on pourrait observer une transformation baïnitique.

D'une façon générale, tout échauffement accidentel dépassant le domaine d'existence de l'évolution B, provoquera un phénomène de précipitation des phases d'équilibre.

## REFERENCES

1. Guénin, G., “Alliages à mémoire de forme”, *Technique de l'ingénieur*, (1968), V.M530, 1-10.
2. Vanhumbek, J., “ La transformation martensitique. Technologie des alliages à mémoire de forme ”, *Comportement mécanique et mise en oeuvre*, Paris, Hermès, (1994), 3-20.
3. Wayman, C.M. and Averig, T.W., “ An introduction to martensite and shape memory”, *Engineering aspect of shape memory alloys*, Tiptree, Buthrewoth-Heinmann, (1990), 3-20.
4. Homma, T., T.N., “ Band shape memory”, *Shape memory alloys*, Tokyo, (1987), 61-115.
5. Van Humbeeck, J.,” Aspects microstructuraux : relations entre la transformation martensitique et les propriétés thermomécanique”, *Technologie des alliages à mémoire de forme*, *Comportement mécanique et mise en oeuvre*, Paris, Hermès, ( 1994), 89-100.
6. Van Humbeeck, J., “ Internal friction in alloys showing a thermoelastic martensitique transformation”, *Proceedings of the seminar school on Internal Friction in Solids*, Cracow, (1984), 131-149.
7. Kelly, P.M., “Martensitic transformation in ceramics”, *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference*, Sydney, *Materials Science Forum*, ( 1990), V.56-58, 335-346.
8. Garvie, R.C., and Chan, S.K., “ Application of a nonclassical nucleation theory to the monoclinic/tetragonal martensitic transformations of Zirconia”, *Pocceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference*, Sydney, *Materials Scince Forum*, (1990), V. 56-58, 335-346.
9. De Vos, J., Delaey, L., and Aernoudt, E., “ Theoretical analysis and physical transformation model for self-accommodating group of 9R martensitic variants”, *Z. Metallkd.*, (1978), V. 69, n° 8, 511-517.

10. Ortin, J., “ Thermodynamique de la transformation martensitique”, Technologie des alliages à mémoire de forme, Comportement mécanique et mise en oeuvre, Paris, Hermès, (1994), 167-194.
11. Warlimont, H, Delaey, L. and Krishnan, R.V.,” Tas .Thermoelasticity , pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations. Part.3:Thermodynamics and kinetics”, Journal of Materials Science, (1974), V.9, 1545-1555.
12. Derlaey, L., Ortin, J. and Van Humbeeck, J., “ Hysteresis effects in martensitic non ferrous alloys”, Proceedings of the Phase transformations 87, London, (1987), 60-66.
13. Kohn, R.V. and Muller, S., « Surface energy and length scale of twinning in martensite », Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, Monterey, (1992), 77 - 81.
14. Patoor, E., Bensalah, M.O., Eberhardt, A. and Berveiller, M.,” Micromechanical aspects of the shape memory behaviour”, Proceedings of the international conference on martensitic transformations, Monterey, (1992), 401-406.
15. Pops, H. and Massalki, T.B., “Thermoelastic and burst-type martensites in copper-zinc beta phase alloys”, Trans. Of the Met. Soc. of AIME, (1964), V.230, 1662-1668.
16. Pops, H., ” Stress-induced pseudoelasticity in ternary CuZn based beta prime phase alloys”, Met. Trans., (1970), V.1, 251-258.
17. Zhongguo, W. and Dzahi, Y., “On the hysteresis loops and characteristic temperatures of thermoelastic martensitic transformations”, Scripta Meta., (1988), V.22, 1245-1249.
18. Planes, A. and Ortin, J., “Growth kinetics during thermoelastic martensitic transformations”, Proceedings of the international conference on martensitic transformations : Monterey, (1992), 407-412 .
19. Delaey, L., Krishnan, R.V., Tas, H. and Warlimont, H., “Thermoelasticity , pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations – Part I: Structural and microstructural changes associated with the transformations”, Journal of Materials Science, (1974), V. 9, 1521-1535. .
20. Berveiller, M. and Patoor, E., “Comportement thermomécanique des matériaux usuels et des alliages à mémoire de forme”, Technologie des alliages à mémoire de forme, Comportement mécanique et mise en oeuvre, Paris, Hermès, (1994), 43-59.
21. Krishnan, R.V., Delaey, L., Tas, H. and al,” Thermoelasticity and the memory effects associated with the martensitic transformations-Part 2: The macroscopic mechanical behaviour”, Journal of Materials Science, (1974), V. 9, 1536-1544.

22. Bergeon, N., "La transformation martensitique  $\gamma \rightarrow \epsilon$  d'un alliage FeMnSiCrNi: microstructure du dixième de millimètre de nanomètre et corrélation à la mémoire de forme", Thèse de doctorat : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (1996), 194p.
23. Guénin, G., "Métallurgie et traitements thermiques alliages à mémoire de forme. Technologie des alliages à mémoire de forme", Comportement mécanique et mise en Oeuvre, Paris, Hermès, (1994), 103-113.
24. Indem, G., "Ordering and segregation in BCC binary alloys", Acta Metallurgica, (1974), V.22, 945-951.
25. Indem, G., "Determination of chemical and magnetic interchange energy in BCC alloys. Part 11", Application to non-magnetic alloys, Zeitschrift für Metallkunde, (1975), V.66, n° 11, 648-653.
26. Contardo, L., " Etude des traitements d'éducation, de la stabilité et de l'origine de l'effet mémoire de forme double sens dans un alliage Cu-Zn-Al", Thèse, Lyon, (1988).
27. Kiss, J.W., Roh, D.W., Lee, E.S. and Kim, Y.G., Metall. Trans. A, V.4A, (1990), 741-744.
28. Belkahla, S., " Elaboration et caractérisation de nouveaux alliages à mémoire de forme basse température type CuAlBe", thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 141-147.
29. Bouabdallah, M., "Caractéristiques des alliages à mémoire de forme", doctorat d'état.
30. Perkins, J., Edwards, G.R., Such, C.R., Johnson, J.M. and Allen, R.R., "Shape memory Effect in Alloys", Edit. by PERKINS, (1975), 173-203.
31. Zou, W.H., Peng, H.Y., Wang, R., Gui, J. and Hang, D.Z., Acta. Metall. Mater., V. 43, n°8, (1989), 3009-3016.
32. Kennon, N.F., Dunne, D.P. and Middleton, L., Met. Trans. A, 13A, (1982), 551-555.
33. Singh, J., Chen, H. And Wayman, C.M., Materials transactions A, 17A, (1986), 66-72.
34. Rodriguez, P. and Guenin, G., Mater. Scien. Eng., 129A, (1990), 273-277.
35. Wei, Z.G., Peng, H.Y., Zou, W.H. and Yang, D.Z., Metal. Trans. A, 28A, (1997), 955-967.
36. Guenin, G., "Alliages à mémoire de forme", Technique de l'ingénieur, (1986), V.M530, 1-11.
37. Funakubo, H., "Shape memory alloys", London, Gordon and Breach Science Publishers, (1987), 270.

38. Otsuka, K. And Wayman, C.M., "On the shape memory effect in internally faulted martensites", *Scripta Materialia*, (1975), V.9, 1017-1022.
39. Ahlers, M., "Martensite and equilibrium phases in CuZn and CuZnAl alloys", *Progress in Materials Science*.
40. Roulin, G., Duval, P. and Leguinier, N., "Study of the shape memory effect in CuZnAl alloys", *Journal de physique*, Colloque C4, Supplement n°12, T43, (1982), 761-766.
41. Sugimoto, K., Kamel, K., Matsumoto, H., Komatsu, S., Akamatsu, K. and Sugimoto, T., *Journal de physique*, Colloque C4, Supplement n°12, T43, (1982), 761-766.
42. Perkins, J., Sponholz, R.O., *Materials Transactions, A*, (1984), V.15A, 313-321.
43. Zoo, W.H., Peng, H.Y., Wang, R., Gui, J. and Hang, D.Z., *Acta Materialia*, 43, 1995, 3009.
44. Pelosin, V. and Rivière, A., *Phil. Mag.*, A, 79, (1999), 1643.
45. Cizeron, G. and Bouabdellah, M., *Journal Therm. Anal. And Calorim.*, 68, (2002), 951-956.
46. Bouabdellah, M., Thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique.
47. Wei, Z.G., Peng, H.Y. and Yang, D.Z., *Acta Metallurgica*, V.44, n°3, (1996), 1199-1996.
48. Catalogue Netzsch.
49. Mukunthan, K. and Brown, L.C., *Metal. Trans.*, (1988), V.19A, 2921-2929.
50. Alexander, W.O., *Int. Of Met.*, (1938), 163-169.
51. Sun, Y.S., Lorimer, G.W. and Ridley, N., *Metal. Trans. A*, (1990), V.21A, 575-588.
52. Brezina, P., *Int. Met. Rev.*, (1982), V.27, 77-120.
53. Bouabdallah, M. and Cizeron, G., "Caractérisation des changements de phases développés dans un alliage AMF du type Cu-Al-Ni, par dilatométrie et microcalorimétrie différentielle", *Eur. Phys. J. AP* 1, (1998), 163-172.
54. Bouabdallah, M. and Cizeron, G., "Study of the quenched structure and of the transformation sequences during a slow heating of shape memory Cu-Al-Ni alloys", *Ann. Chim. Sci. Met.*, (1997), V.22, 177-182.
55. Bouabdallah, M., Cheniti, H., Achour, N. and Cizeron, G., "Comportement de l'austénite mère aux traitements lents au dessus de  $A_f$  dans les alliages AMF à base de CuAlNi", *Journal de physique IV*, (2004).