

# **THERMOELASTICITE, PSEUDOELASTICITE ET DUCTILITE DES ALLIAGES Cu-Al-Ni MODIFIES PAR L'ADJONCTION DE Mn et B.**

Thèse présentée à l'Institut de Métallurgie Structurale  
Université de Neuchâtel

*Pour l'obtention du titre de Docteur ès Sciences*

Par

Thanas LIPE

Ingénieur en Science des Matériaux EUDIL  
(Ecole Universitaire d'Ingénieurs de Lille-France)

Directeur de thèse: Prof. M.A. MORRIS

Membres de jury: Prof. D.G. MORRIS

Prof. G. GUENIN

Prof. W. FORM

Décembre 1993

# IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Thermoélasticité, pseudoélasticité et  
ductilité des alliages Cu-Al-Ni, modifiés  
par l'adjonction de Mn et B  
de Monsieur Thanas Lipe

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

Le Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel  
sur le rapport des membres du jury,

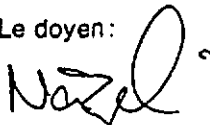
Mme et MM. les Professeurs M. Morris,

D.G. Morris, W. Form et G. Guenin (Lyon)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 7 décembre 1993

Le doyen:



H.-H. Nägeli

## TABLE DE MATIERES

	Page
<b>I- INTRODUCTION SUR LES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME</b>	
<b>I.1- Généralités sur la transformation martensitique</b>	<b>1</b>
<u>I.1.1-</u> Définition de la transformation martensitique	1
<u>I.1.2-</u> Caractéristiques macroscopiques	1
<u>I.1.3-</u> Cristallographie de la martensite	2
<u>I.1.4-</u> Températures de transformation et classification de la transformation martensitique	2
<b>I.2- Approche thermodynamique de la transformation martensitique</b>	<b>7</b>
<u>I.2.1-</u> Bilan énergétique de la transformation	7
<u>I.2.2-</u> Rôles de différents apports énergétiques	10
<u>I.2.3-</u> Influence d'une contrainte sur la transformation martensitique	15
<u>I.2.4-</u> Propriétés thermomécaniques des alliages à mémoire de forme	18
<u>I.2.4.1-</u> Déformation à l'état martensitique et effet caoutchoutique	18
<u>I.2.4.2-</u> Effet pseudoélastique	18
<u>I.2.5-</u> Effet de mémoire de forme	20
<u>I.2.5.1-</u> Effet mémoire de forme simple	20
<u>I.2.5.2-</u> Remarques sur l'effet mémoire de forme simple et l'effet pseudoélastique	21
<u>I.2.5.3-</u> Effet mémoire double sens	21
<b>I.3- Aspects cinétique de la transformation martensitique</b>	<b>21</b>
<u>I.3.1-</u> Principales théories de germination	21
<u>I.3.2-</u> Croissance de la martensite	23
<b>I.4- Généralités sur les alliages à mémoire de forme de type CuAlNi</b>	<b>24</b>
<u>I.4.1-</u> Etude du diagramme d'équilibre et composition des alliages	24
<u>I.4.2-</u> Structures de la phase martensitique	27
<u>I.4.3-</u> Evaluation de l'état d'ordre de la structure de la martensite	32
<u>I.4.4-</u> Influence de la composition chimique sur les températures de transformation	33
<u>I.4.5-</u> Propriétés mécaniques des alliages CuAlNi	35
<u>I.4.6-</u> Alliages à effet de mémoire de forme de type CuAlNiMnB	36

## II- PROCEDURES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ANALYSE

II.1- Elaboration des alliages	37
II.2- Traitements thermiques	37
II.3- Analyses par diffraction des rayons-x	39
II.4- Analyses thermiques effectuées par calorimétrie différentielle à balayage	39
II.5- Exploitation des analyses thermiques effectuées par calorimétrie différentielle à balayage	40
II.5.1- Détermination de l'énergie d'activation par la méthode de la fraction transformée fixe.	41
II.5.2- Détermination de l'énergie d'activation par la méthode de Kissinger.	42
II.5.3- Analyse de la cinétique de la transformation par l'équation de Johnson-Mehl-Avrami	43
II.6- Essais mécaniques	44
II.7- Préparation des échantillons et observations métallographiques	45
II.7.1- Microscopie optique	45
II.7.2- Microscopie électronique en transmission	47
II.7.3- Microscopie électronique à balayage	47

## III- RESULTATS

III.I- Aspects microstructuraux des alliages et de la transformation martensitique	48
III.1.1- Influence de traitements thermiques sur la microstructure	48
III.1.2- Etat d'ordre des alliages	56
III.1.2.1- Influence de la température de bétatisation sur l'état d'ordre de la structure des alliages	56
III.1.2.2- Influence du temps de recuit et du cyclage thermique sur l'état d'ordre de la structure des alliages	59
III.2- Influence de la température de bétatisation et de la trempe sur la transformation martensitique	61

<u>III.2.1</u> - Caractérisation de la transformation martensitique après bêtaisation des alliages à différentes températures	63
<u>III.2.2</u> - Influence du temps de recuit à 820°C sur la transformation martensitique	67
<u>III.2.3</u> - Influence de la trempe sur la stabilité de la transformation martensitique pendant le cyclage thermique	67
III.3- Influence de la température du recuit après trempe, sur la transformation martensitique	72
III.4- Effet de la vitesse de chauffage-refroidissement sur la transformation martensitique	82
<u>III.4.1</u> - Energie d'activation déterminées par la méthode de la fraction transformée fixe	82
<u>III.4.2</u> - Energie d'activation déterminées par la méthode de Kissinger	86
III.5- Propriétés mécaniques en fonction de la température	91
<u>III.5.1</u> - Influence de la concentration de Mn sur l'effet pseudoélastique	96
<u>III.5.2</u> - Influence de la déformation sur la microstructure	100
<b>IV- INTERPRETATION DES RESULTATS et DISCUSSION</b>	
IV.1- Stabilité de la structure ordonnée	108
IV.2- Propriétés de la transformation thermoélastique	109
IV.3- Analyse et discussion des mécanismes de la transformation	114
<u>IV.4.1</u> - Cas de la transformation inverse	115
<u>IV.4.2</u> - Cas de la transformation directe	124
IV.4- Propriétés mécaniques	129
IV.5- Effet pseudoélastique et réversibilité de la transformation martensitique induite par contrainte	133
<b>V- CONCLUSIONS</b>	136
<b>VI- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	138
<b>VII- REMERCIEMENTS</b>	

## **INTRODUCTION SUR LES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME**

## 1.1. GENERALITES SUR LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

### 1.1.1 Définition de la transformation martensitique

La transformation martensitique est une transformation de réseau réalisée par déformation de cisaillement et par un mouvement coopératif d'atomes [1]. Les atomes ne se déplacent pas de façon indépendante lors de la transformation mais comme une unité en gardant une coordonnée avec la phase mère. Par ce mouvement appelé "correspondance de réseau", la martensite obtenue de la phase mère ordonnée a une structure également ordonnée. Comme cette déformation, accompagnant la transformation, est constituée principalement d'un cisaillement, le cristal de la martensite peut être déduit grâce à un cisaillement du réseau du cristal de la phase mère. Ceci implique que l'interface entre la phase mère et la phase martensitique soit un plan ne subissant ni rotation ni déformation: c'est le plan d'habitat (ou d'accilage) de la martensite. Le cisaillement peut s'accompagner de déplacements relatifs des atomes à l'intérieur de la maille. Ces déplacements sont appelés "shuffle".

Le déplacement corrélé des atomes lors de la transformation se fait sur une très petite distance, inférieure à la distance interplanaire. Ceci distingue les transformations de type "martensitique" des transformations dites "par diffusion" pour lesquelles le déplacement des atomes peut se faire sur de grandes distances par rapport à la maille, et de façon anarchique. Ces transformations par diffusion doivent s'opérer à haute température et pendant des temps très longs. Par contre, les transformations martensitiques, ne faisant pas intervenir la diffusion, peuvent avoir lieu à n'importe quelle température, même aux températures les plus basses où la vitesse de propagation de la transformation peut s'avérer être très grande.

La transformation martensitique est une transformation du premier ordre [2] qui se traduit donc par la discontinuité de grandeurs physiques reliées à des dérivés premières du potentiel thermodynamique. La phase mère (ou austénitique) et la phase martensitique sont distinctes; les deux phases peuvent coexister et sont alors séparées par une interface nette. On donne souvent le nom d'austénite à la phase mère, par analogie avec le cas des aciers. La déformation du réseau lors de la transformation est homogène. Cela signifie que le champs de déformation est le même en chaque point du cristal et se traduit en particulier par la transformation d'une droite en une droite et d'un plan en un plan.

### 1.1.2 Caractéristiques macroscopiques

A l'échelle du microscope optique, l'interface austénite - martensite est un plan invariant (plan d'habitat). Le cisaillement correspondant à la déformation homogène de réseau se fait en première

approximation parallèlement à ce plan d'habitat. C'est à dire que le vecteur déplacement est parallèle au plan d'habitat et d'amplitude proportionnelle à la distance à ce plan (figure I.1). Pour un échantillon poli à l'état austénitique il y a apparition d'un relief, ainsi une ligne droite de l'échantillon poli devient une ligne brisée après transformation. L'observation microscopique de la transformation montre que l'interface entre la phase mère et la phase martensitique est un plan non déformé par la transformation.

Macroscopiquement l'apparition d'une lamelle de martensite s'accompagne d'un changement de forme. Pour un monocristal donné, il existe plusieurs possibilités d'orientation de la martensite (plan d'habitat et déformation), celles-ci sont appelées variantes. Un monocristal d'austénite donne plusieurs variantes de martensite qui sont dites autoaccommodantes [3]: leurs déformations se compensent quasi parfaitement, et il n'y a pas de changement de forme globale.

### **I.1.3 Cristallographie de la martensite**

L'étude des caractéristiques microscopiques d'une transformation martensitique commence par l'étude de la cristallographie des deux phases et des relations d'orientation. La déformation homogène de réseau que l'on en déduit est différente de la déformation macroscopique observée. Plusieurs chercheurs ont travaillé pour relier la déformation du réseau au cisaillement macroscopique. Ils ont élaboré les théories phénoménologiques de la transformation martensitique [4, 5, 6, 7]. Ces théories supposent que le plan d'habitat est un plan invariant, c'est à dire un plan qui est conservé en dimensions et en directions pendant la transformation. Elles font intervenir en plus de la déformation homogène du réseau, un cisaillement hétérogène permettant d'obtenir un plan d'habitat invariant, puis une rotation afin de faire coïncider la phase mère et la phase martensitique. La microstructure maclée ou fautée de la martensite est une conséquence de ce cisaillement hétérogène.

Bien que ces théories soient intéressantes pour calculer le plan d'habitat, les relations cristallographiques et la déformation macroscopique obtenus au cours de la transformation, elles ne rendent pas compte des phénomènes physiques se produisant lors de la transformation.

### **I.1.4 Températures de transformation et classification de transformation martensitique**

Alors que les transformations par diffusion peuvent être inhibées par une vitesse de refroidissement suffisamment importante, on ne peut éviter les transformations martensitiques même par trempé rapide. Les températures de transformation peuvent être déterminées grâce à l'examen de l'une des propriétés physiques affectées par la transformation martensitique (analyse

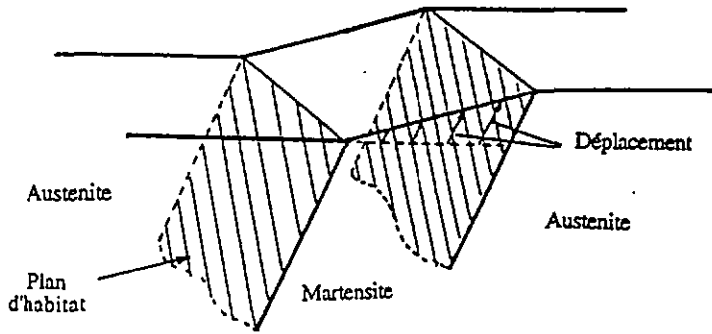


Figure I.1: Déformation produite lors de la transformation martensitique.

thermique, dilatométrie, résistivité etc.). On constate que la transformation martensitique se produit dans un intervalle de températures donné, et qu'il existe une hystérésis entre la transformation directe et la transformation inverse. Les courbes de la figure I.2 illustrent les résultats obtenus en enregistrant la variation du flux de chaleur dégagé ou absorbé en fonction de la température [8] par DSC. On peut ainsi avoir accès au pourcentage de la phase transformée en fonction de la température, figure I.3 [9].

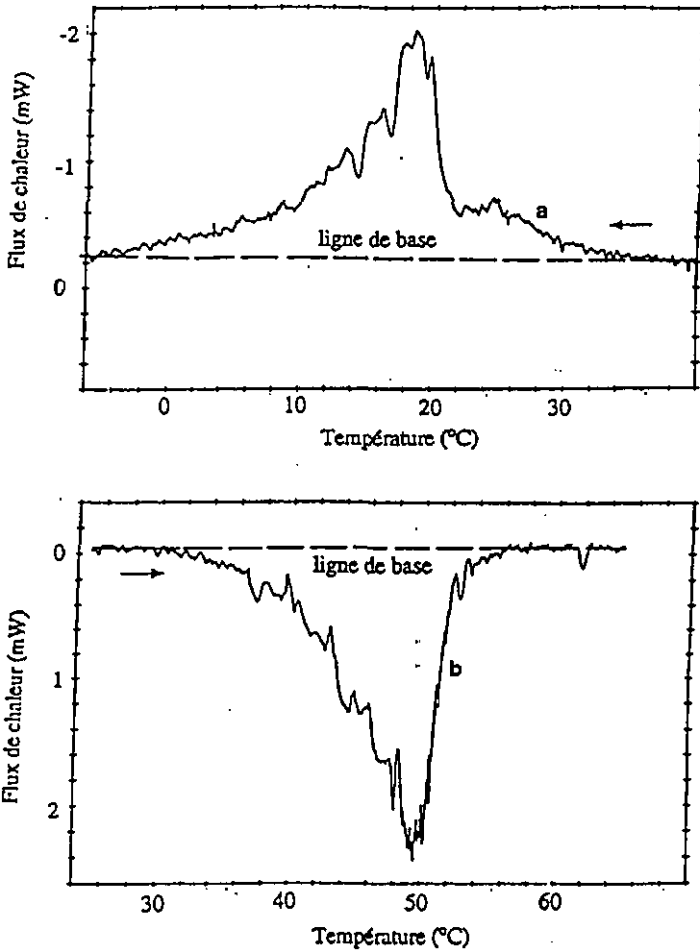
A partir de la température critique  $M_s$ , on observe l'apparition puis la croissance de domaines martensitiques. La transformation se poursuit jusqu'à une température  $M_f$  où toute la phase mère s'est transformée en martensite.  $M_s$  signifie "Martensite start" et  $M_f$  "Martensite finish". Si par la suite l'alliage est réchauffé, on voit alors à la température  $A_s > M_f$  la phase mère apparaître. Sa proportion augmente ensuite avec la température et, c'est à la température  $A_f$  que le matériau se trouve totalement retransformé en phase mère. Les points de transformation inverse,  $A_s$  et  $A_f$ , tirent leur désignation de "Austénite start" et "Austénite finish". On parle de cycle de transformation lorsqu'il y a réversibilité, c'est à dire lorsque l'on peut également passer de la martensite à la phase mère par la transformation martensitique inverse (ou transformation inverse).

On définit l'étalement de la transformation martensitique (ou transformation directe) par  $M_s - M_f$ , ainsi que l'étalement de la transformation inverse par  $A_f - A_s$ . Comme on peut le voir sur la figure I.3, le cycle de transformation présente une hystérésis, la transformation inverse se produit à plus haute température que la transformation directe. Il est défini par la différence des températures  $A_s - M_s$ .

Selon les alliages, l'étalement de la transformation ( $M_s - M_f$ ) ainsi que la valeur de l'hystérésis ( $M_s - A_s$ ) peuvent varier, ce qui amène à classer les transformations martensitiques en deux classes principales [10,11]:

1- Les transformations par "burst" ou à forte hystérésis [12]. Dans ce type de transformation, chaque volume élémentaire de martensite croît très vite à travers le grain d'austénite jusqu'à ce qu'il soit arrêté par un autre volume de martensite, ou par un joint de grain. L'hystérésis est très grande et la transformation directe se fait souvent de façon explosive. Ces transformations, présentant en général une forte hystérésis, provoquent une importante déformation plastique de la phase mère. La réversibilité des transformations de type burst est très limitée. La transformation inverse se fait par germination de la phase mère dans la martensite. Dans ce type de transformation, on peut aussi inclure les alliages fer-carbone pour lesquels l'hystérésis est si importante que la martensite est décomposée par diffusion avant que n'ai lieu la transformation inverse.

2- Les transformations martensitiques thermoélastiques à faible hystérésis. Dans ce cas la croissance de lamelles de martensite peut être lente. Pour une température donnée comprise entre



**Figure I.2:** Courbes enregistrées en calorimétrie différentielle à balayage lors de la transformation martensitique: courbe exothermique (a) et courbe endothermique(b) enregistrées respectivement lors de la transformation martensitique directe et inverse.

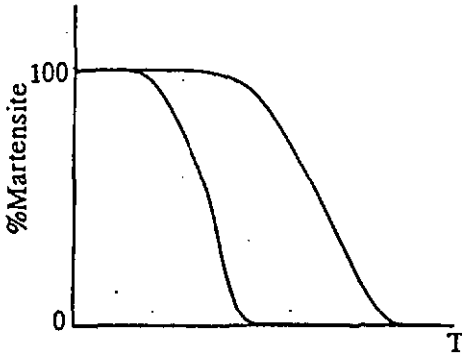


Figure I.3: Variation de la fraction transformée de la phase martensitique en fonction de la température.

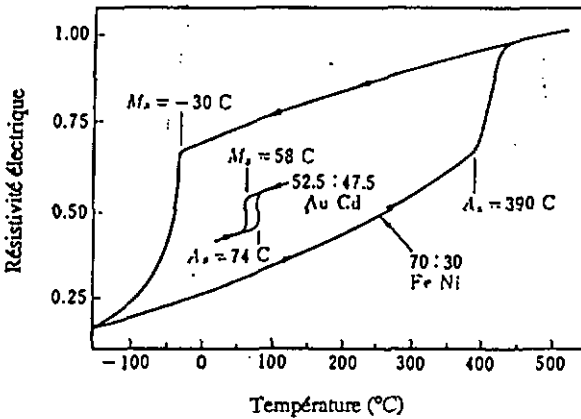


Figure I.4: Comparaison de l'hystérésis d'une transformation martensitique non-thermoélastique (cas du FeNi) avec celle d'une transformation martensitique thermoélastique (cas du AuCd).

$M_s$  et  $M_f$ , l'interface phase mère - martensite est immobile. Par contre si l'on fait décroître la température, l'interface avance macroscopiquement lentement avec la température jusqu'à une nouvelle position correspondant à la nouvelle température. Inversement, la transformation de la martensite vers l'austénite se produit par retour en arrière de l'interface, avec une certaine hystérésis. Dans la figure I.4, l'hystérésis de la transformation non-thermoélastique (cas du FeNi) et de la transformation thermoélastique (cas du AuCd) sont comparées [1]. On peut distinguer deux catégories dans la classe de transformations martensitiques thermoélastiques:

a- Les transformations martensitiques thermoélastiques de type I. Ce sont des transformations à très faible étalement et une faible hystérésis. C'est le cas de l'alliage Au-Cd. On observe alors l'inégalité  $M_f < M_s < A_s < A_f$ .

b- Les transformations martensitiques thermoélastiques de type II. Dans ce cas l'hystérésis est faible, mais l'étalement [13] est assez important (ex. le Cu-Zn-Al). Pour ce type de transformation, la température  $A_s$  est inférieure à la température  $M_s$ . Les températures de transformation satisfont alors la relation  $M_f < A_s < M_s < A_f$ .

## I.2. APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

La transformation martensitique est une transformation sans diffusion et la composition ne varie pas durant la transition. Le système peut donc être considéré comme un système à un constituant possédant deux phases solides de structure différente. La phase en équilibre est celle dont l'énergie libre est la plus basse (figure I.5). La thermodynamique de ces transformations peut donc être étudiée en évaluant les variations des enthalpies libres des deux phases.

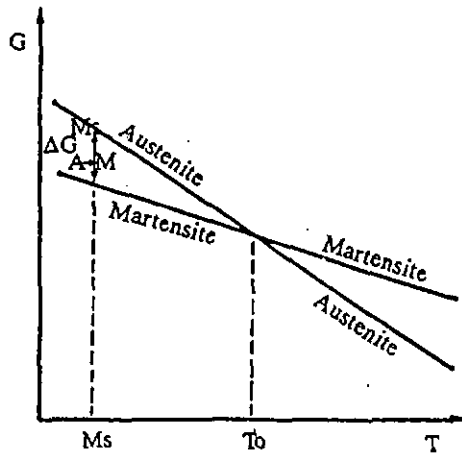
### I.2.1 Bilan énergétique de la transformation

Quatre termes énergétiques sont nécessaires à la description [9,14] de la transformation thermoélastique.

1- Le terme énergétique moteur de la transformation est un terme d'énergie chimique, provenant de la stabilité relative de la phase mère et de la phase martensitique.

2- Le cisaillement introduit par la transformation provoque des interactions entre la phase mère et les différentes lamelles de martensite. Ces interactions, contrairement au cas des transformations par burst, sont élastiques dans le cas des transformations thermoélastiques. Un terme d'énergie de déformation élastique doit alors être introduit dans l'équation d'équilibre.

3- Il existe une interface nette entre l'austénite et la martensite, ceci implique une énergie de création d'interface.



**Figure I.5:** Variation de l'énergie libre en fonction de la température. La phase stable à basses températures est la phase martensitique et la phase stable à hautes températures est la phase austénitique.

4-La croissance de la martensite se fait par déplacement de l'interface. Ce mouvement est freiné par des interactions avec le cristal et ses défauts. Il existe donc un quatrième terme énergétique de dissipation.

Le bilan énergétique s'écrit alors sous la forme suivante:

$$\Delta G_{A}^{M} \cdot V + E_{el} + \sigma S + E_d = 0 \quad (I.1)$$

avec

$\Delta G_{A}^{M} \cdot V$  énergie chimique résultant de la transformation d'un volume V d'austénite en martensite,  $\Delta G_{A}^{M} = G_{M}^{M} - G_{A}^{M}$  où  $G_{M}^{M}$  et  $G_{A}^{M}$  sont les énergies libres des phases austénitiques et martensitiques.

$E_{el}$  énergie élastique emmagasinée ou libérée lors de la transformation.

$\sigma \cdot S$  énergie de création de l'interface austénite - martensite de surface S, limitant le volume V.

$E_d$  énergie dissipée.

Dans le cas d'une transformation idéalement thermoélastique, les contributions des énergies de l'interface et dissipée dans le bilan énergétique sont négligeables.

Donc, bien que l'énergie motrice de la transformation austénite - martensite ne devienne négative que pour les températures inférieures à  $T_0$ , la transformation ne débute qu'à  $M_s$ , lorsque l'énergie motrice  $\Delta G_{A-M}^{Ms}$  contrebalance la barrière énergétique liée à la germination de la martensite, ainsi qu'à des termes d'énergie non chimique, comme la création d'interfaces, et l'énergie de déformation élastiques ou plastique des deux phases. Il est possible, connaissant la chaleur de transformation Q mesurée par calorimétrie, de calculer l'énergie motrice à  $M_s$ ,  $\Delta G_{A-M}^{Ms}$ . On a en effet :

$$\Delta G_{A-M}^{Ms} = Q \frac{T_0 - M_s}{M_s}$$

Il reste cependant à déterminer  $T_0$ , température pour laquelle les deux phases ont la même énergie libre.

On peut tout d'abord supposer que les transformations directe et inverse mettent en jeu des forces motrices et des énergies d'interface ainsi que de déformations équivalentes. Une telle hypothèse, valable pour les transformations à forte hystérésis conduit à la relation [15]:

$$T_0 = \frac{1}{2} (M_s + A_s)$$

Cette relation ne peut cependant pas s'appliquer pour les transformations martensitiques thermoélastiques de type II pour lesquelles on a l'inégalité:

$$A_f > M_s > A_s > M_f \quad (1.2)$$

Pour ces alliages, Tong et Wayman [16] ont observé que la première plaquette de martensite qui se forme à  $T=M_s$  est la dernière à disparaître à  $T=A_f$ , et que la dernière plaquette de martensite qui se forme à  $T=M_f$  est la première à se transformer en phase mère à  $T=A_s$ . Ces observations les ont conduits à définir, pour les transformations martensitiques thermoélastiques, deux températures caractéristiques  $T_0$  et  $T_0'$ .  $T_0$  est la température pour laquelle,  $\Delta G_{A-M}^{ch}=0$ . L'autre température caractéristique  $T_0'$  est atteinte lorsque la relation  $\Delta G_{M-A}^{ch} + \Delta G_{M-A}^{nch}=0$  est vérifiée.  $\Delta G_{M-A}^{nch}$  étant un terme d'énergie non chimique constitué principalement par l'énergie élastique dépend de la quantité de martensite transformée. On obtient les relations suivantes:

$$T_0 = \frac{1}{2}(M_s + A_f) \quad \text{et} \quad T_0' = \frac{1}{2}(M_f + A_s) \quad (1.3)$$

## 1.2.2 Rôles de différents apports énergétiques

### Energie chimique: $\Delta G_A^{M_A}$

C'est le terme moteur de la transformation. Il provient de la différence entre les enthalpies libres des deux phases austénite et martensite. La figure 1.5 schématise la variation de l'énergie libre des phases austénite et martensite. A la température  $T_0$  l'énergie libre des phases austénite et martensite sont égales. En dessous de  $T_0$ , on entre dans le domaine de stabilité de la martensite, au-dessus de  $T_0$  c'est l'austénite qui est la plus stable.

### Energie d'interface: $\sigma$

Son rôle est schématisé figure 1.6.

Au refroidissement de l'austénite, cette énergie s'oppose à la transformation lors de la germination. En effet, il faut un minimum d'énergie motrice pour permettre l'apparition de tous les premiers domaines de martensite.

Le sur-refroidissement nécessaire à la formation de la première plaquette de martensite à la température  $M_s$  s'écrit:

$$\Delta G_A^{M_A}(M_s) \cdot V + \sigma \cdot S = 0$$

Il est nécessaire de chauffer la martensite au-delà de la température  $T_0$ , jusqu'à la température  $A_s$  pour que la transformation inverse puisse commencer. L'équation d'équilibre du début de la

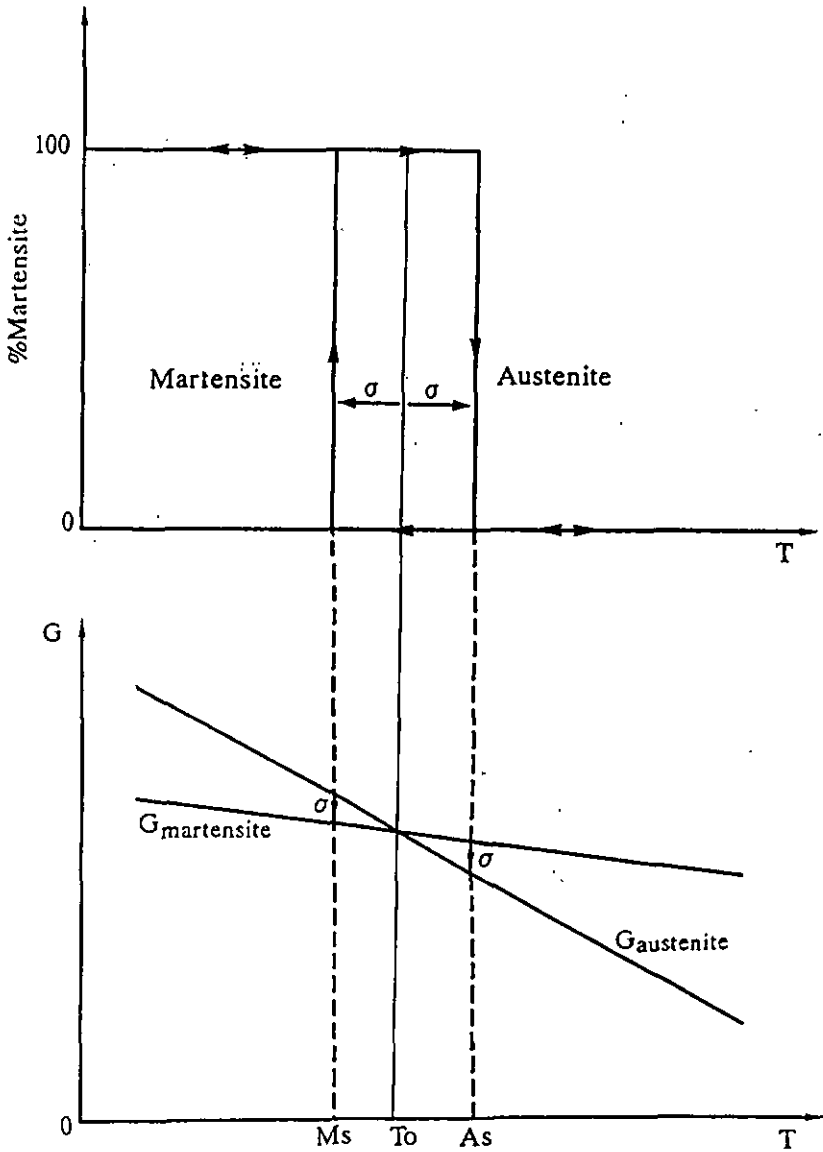


Figure I.6: Rôle de l'énergie d'interface sur l'hystérésis de la transformation martensitique.

transformation inverse s'écrit:

$$\Delta G_M^A(A_2) \cdot V + \sigma \cdot S = 0$$

Ce terme d'énergie d'interface introduit une hystérésis. Il n'introduit pas d'étalement de la transformation :  $M_f = M_s$ , et  $A_f = A_s$ .

#### Energie dissipée: $E_d$

Ce terme correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour déplacer l'interface phase mère-martensite. En effet, lors de la croissance des domaines martensitiques, l'interface se trouve freinée par les interactions existantes entre le réseau et les défauts présents dans le cristal: défauts d'empilement, dislocations, défauts d'ordre etc.

Ce terme s'oppose à toute transformation, aussi bien à la transformation directe qu'à la transformation inverse. Le stade de germination se traduit par l'apparition d'une fine plaquette de martensite. Cette plaquette se met à croître qu'après un refroidissement supplémentaire. Le terme  $E_d$  intervient en augmentant l'hystérésis.

Le cycle présenté dans la figure L7 ne correspond expérimentalement qu'au cas très spécifique d'une transformation d'un monocristal de phase mère en une seule variante de martensite.

#### Energie élastique: $E_{el}$

Le cisaillement engendré par la transformation martensitique crée des interactions élastiques entre la plaquette de martensite en croissance et le reste du matériau. Si l'influence de cette déformation est à peine perceptible pour la transformation d'un monocristal de phase mère en une seule variante de martensite, il en va tout autrement dans les autres cas [17,18].

Généralement les transformations martensitiques concernent des transitions de polycristaux de phase mère en plusieurs variantes de martensite. Des contraintes internes d'interaction entre les variantes incompatibles (ne faisant pas partie du même groupe autoaccommodant) apparaissent alors. Ces contraintes d'interaction bloquent la croissance des variantes. Il est alors nécessaire d'abaisser un peu plus la température pour former d'autres variantes, compatible avec les contraintes internes locales. Le développement de ces contraintes est modélisé par le terme d'énergie élastique  $E_{el}$ , figure L8.

Au cours de la transformation directe, comme le nombre et l'intensité des interactions croissent, l'énergie élastique augmente. Le terme  $E_{el}$  joue alors contre la transformation. Il faut par conséquent trouver un supplément d'énergie pour continuer la transformation: abaisser de nouveau la température afin d'augmenter  $\Delta G_M^A$ . L'énergie élastique amène donc un étalement supplémentaire de la transformation.

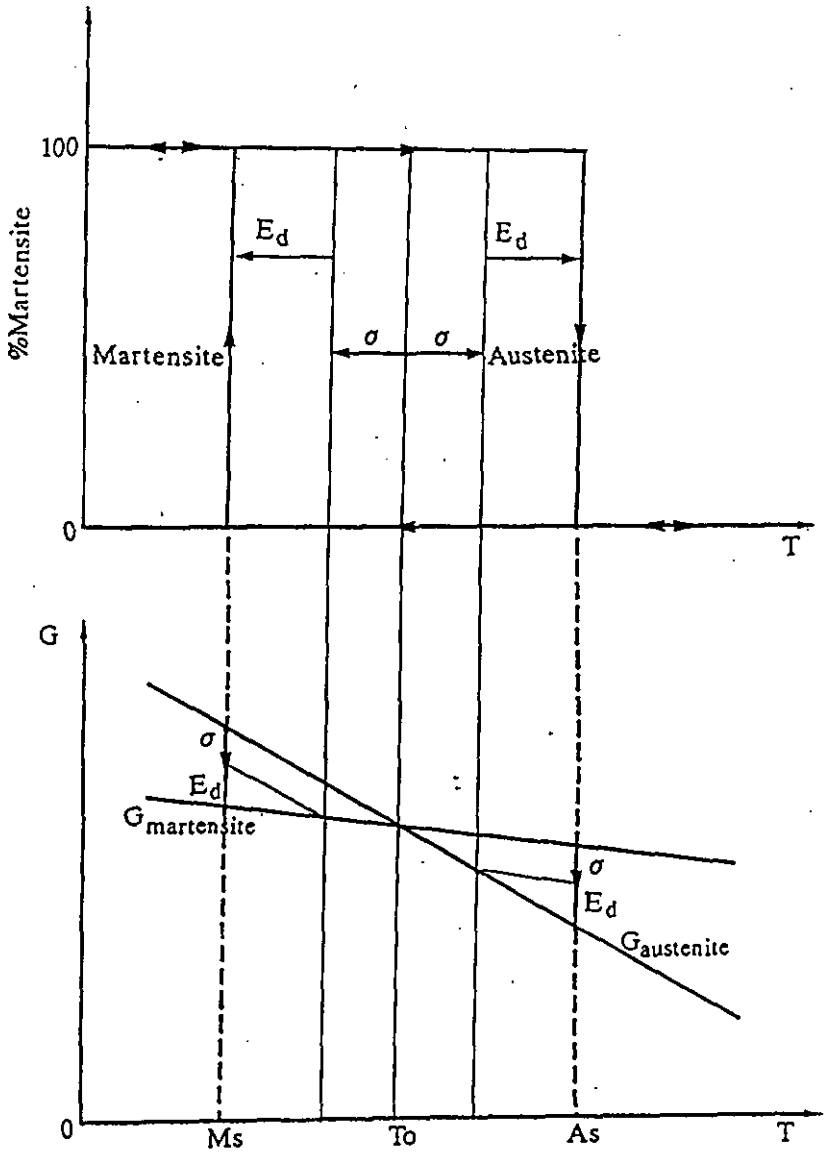


Figure I.7; Augmentation de l'hystérésis de la transformation martensitique et du degré de sur-chauffage et sur-refroidissement du à l'énergie dissipée lors de la transformation.

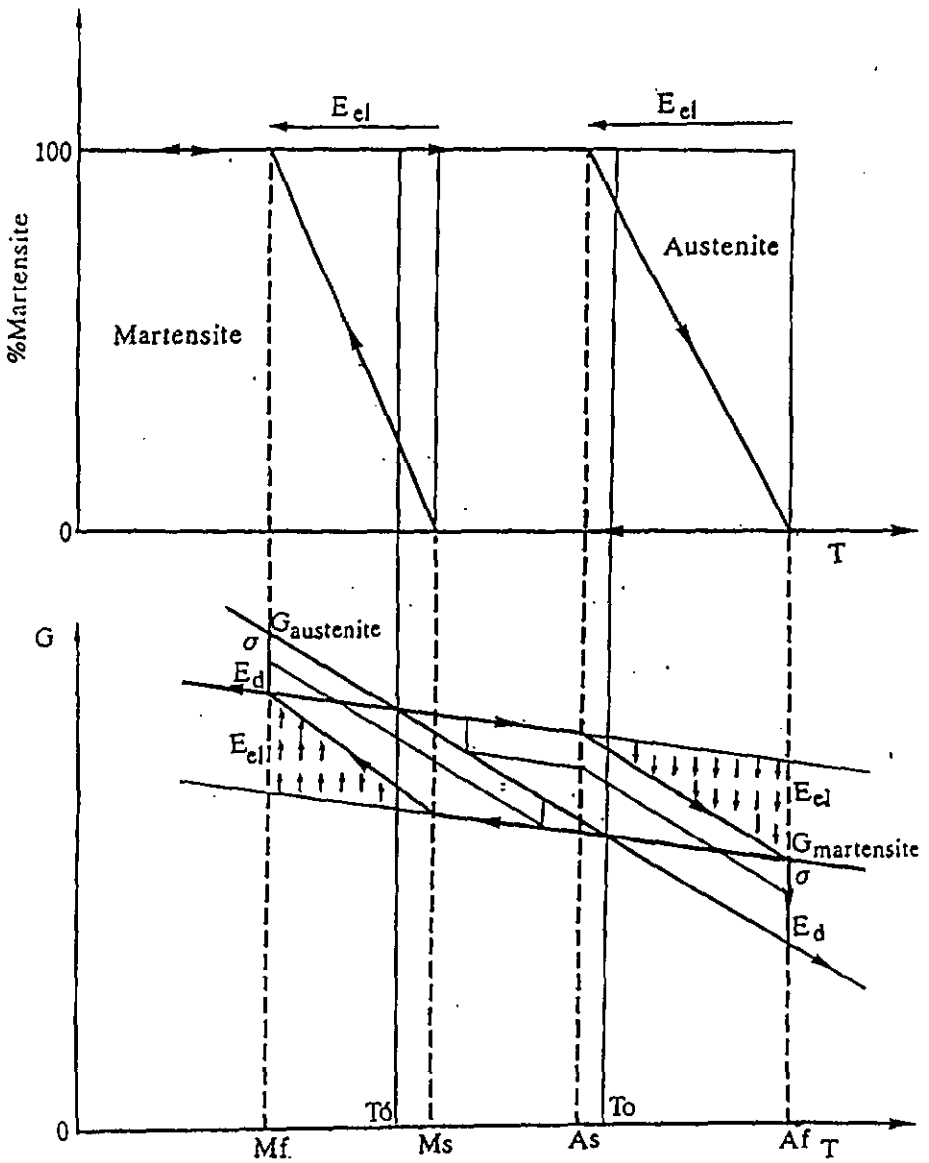


Figure 1.8: Etallement de la transformation martensitique due à l'énergie élastique emmagasinée lors de la transformation.

Le bilan énergétique de la transformation inverse est:

$$\Delta G_{A'}^M \cdot V = E_{el} + \sigma \cdot S + E_d$$

L'énergie élastique emmagasinée lors de la transformation est nulle à la température  $M_s$  et maximale à la température  $M_f$ . Cette énergie est stockée dans le matériau. A la transformation inverse elle se libère au disparition de la martensite. Le terme d'énergie élastique devient alors moteur de la transformation inverse. On comprend ainsi aisément que si l'énergie élastique emmagasinée est suffisamment importante, en absence de sollicitation extérieure, la transformation inverse débute à une température  $A_s$  inférieure à  $M_s$  (et  $T_0$ ).

Les plaquettes de martensite, formées durant le sur-refroidissement, disparaissent lors du rechauffement. Les dernières plaquettes apparues à la transformation directe sont les premières à disparaître à la transformation inverse.

Dans le bilan énergétique de la transformation inverse, l'énergie élastique joue un rôle moteur:

$$\Delta G_{A'}^M \cdot V + E_{el} = \sigma \cdot S + E_d$$

L'énergie élastique  $E_{el}$  est maximale en dessous de  $A_s$ . Elle décroît au cours de la transformation inverse pour devenir nulle à  $A_f$ . A cette température, ne subsistent que les termes d'énergie d'interface de dissipation et d'énergie chimique. On a alors le même bilan énergétique qu'à la température  $M_s$ :

$$\Delta G_{A'}^M (A_f) \cdot V + \sigma \cdot S + E_d = 0 \quad (1.3)$$

Différentes approches ont été proposées pour estimer les paramètres  $\Delta G_{A-M}^{el}$  et  $\Delta G_{A-M}^d$  lors de la formation d'une aiguille de martensite isolée à  $M_s$  par Olson et Cohen [19,20] et Tong et Wayman [16,17]. Retenons celle de Tong et Wayman qui considèrent que pour la première aiguille de martensite formée, le terme d'énergie élastique est négligeable.

### 2.3 Influence d'une contrainte sur la transformation martensitique

La transformation martensitique se produit par abaissement de la température à partir de  $M_s$ , mais on peut aussi la réaliser par application d'une contrainte à une température supérieure à  $M_s$  [18,21]. Une sollicitation mécanique extérieure sur un matériau à l'état austénitique modifie le bilan énergétique décrit ci-dessus par l'apport de l'énergie mécanique extérieure  $\Delta G^s(\sigma) = m_1^p \tau + m_1^n \sigma_n$  [2] ( $\tau$ ,  $\sigma_n$  - composante de la contrainte appliquée respectivement parallèle et perpendiculaire au plan d'habitats;  $m_1^p$ ,  $m_1^n$  changements de volume). La martensite peut ainsi être induite à une

température supérieure à  $M_s$ , et on dit que la transformation est assistée par la contrainte. Que le matériau soit sollicité en traction ou en compression, l'énergie mécanique apportée assiste la transformation de la même façon. Dans la figure I.9 [22], l'influence de la contrainte extérieure sur la force motrice de la transformation est illustré; la droite présentant la variation de  $\Delta G_{A-M}$  en fonction de la température est déplacée en entier de  $\Delta G^*(\sigma)$  lors de l'application d'une contrainte extérieure. Si nous admettons que l'énergie libre de la germination de la martensite ne dépend ni de la température ni de la contrainte, alors la température de transformation  $M_s$  augmente de  $M_s(0)$  à  $M_s(\sigma)$ . Contrairement à la formation lors du refroidissement de variantes autoaccommodantes, l'application d'une contrainte extérieure donne lieu à la formation de variantes de martensite dont le facteur de Schmid a une valeur maximale [23].

Le calcul à l'équilibre des forces thermodynamiques, pour l'apparition de la première variante de martensite, conduit à [24]:

$$\sigma_{ij} R^n_{ij} = \frac{\Delta G_c(T)}{g}$$

avec  $g$  : amplitude de la déformation de la transformation  
 $R_{ij}$  : tenseur d'orientation de la variante considérée  
 $n$  : indice de variante potentielle

La variante "n" peut être active lorsque la contrainte résolue  $\sigma_{ij} R^n_{ij}$  atteint une valeur critique en fonction de la température. Un exemple typique de la relation entre la contrainte critique nécessaire à induire la martensite et la température est montré dans la figure I.10 [25].

La dépendance de la température de transformation en fonction de la contrainte peut être mathématiquement décrite par une équation de Clausius-Clapeyron modifiée:

$$\frac{d\sigma}{dT} = - \frac{\Delta H^*_{A-M}}{T_0(\sigma) \epsilon^{A-M}} \quad (1.4)$$

avec  $\Delta H^*_{A-M}$  : la chaleur latente de la transformation sous contrainte  
 $\epsilon^{A-M}$  : déformation correspondant à la transformation  
 $\sigma$  : contrainte appliquée

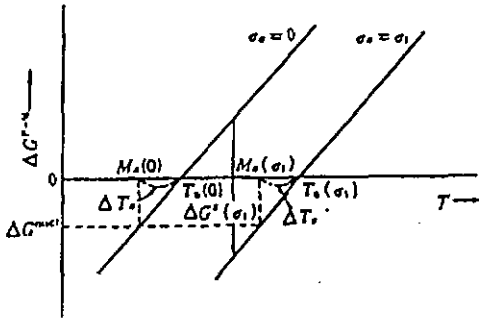


Figure I.9: Effet thermodynamique de la contrainte sur la transformation martensitique.

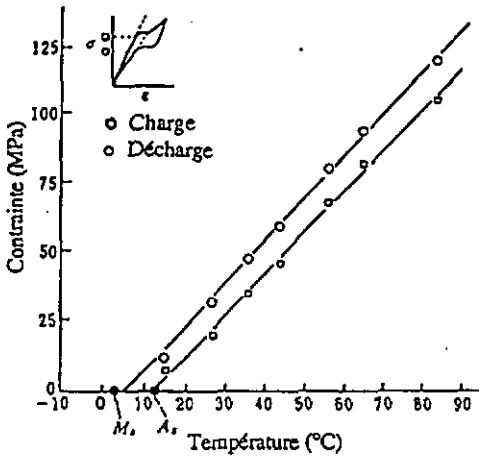


Figure I.10: Relation entre température et contrainte critique nécessaire pour induire la martensite. Cas d'un alliage polycristallin CuZnAl.

## 1.2.4 Propriétés thermomécaniques des alliages à mémoire de forme

### 1.2.4.1 Déformation à l'état martensitique et effet caoutchoutique

L'apparition d'une variante de martensite s'accompagne d'un changement de forme macroscopique dû au cisaillement. En l'absence de contrainte appliquée, un monocristal d'austénite donne plusieurs variantes appelées autoaccommodantes dont les déformations se compensent. Lors de l'application d'une contrainte à une température  $T_1 < M_f$ , le mouvement des interfaces entre variantes de martensite ou réorientation des variantes, favorise une ou plusieurs variantes dont les directions de cisaillement induisent un changement de forme allant dans le sens de la contrainte appliquée. Les changements de forme associés aux variantes de martensite ne se compensent plus et il y a déformation macroscopique  $\epsilon_m$  (figure I.11 d'après [26]).

Une présentation schématique de ce comportement est fait sur la figure I.12a, à l'aide d'une courbe contrainte - déformation ( $\sigma, \epsilon$ ):

- La première partie de la courbe correspond à l'apparition de la déformation  $\epsilon_m$ , due à la création de variantes préférentielles sous l'application de la contrainte extérieure.
- Si on relâche la contrainte, une partie de la déformation peut être réversible par retour partiel (en arrière) des interfaces entre variantes. La déformation qui subsiste  $\epsilon(T_1)$  est permanente à cette température.
- Si de nouveau l'échantillon est soumis à un cycle de contrainte, la déformation  $\epsilon_m$  est retrouvée. Or la pente de la courbe est nettement plus faible que celle qui correspond à un retour élastique pur. Ce comportement pseudoélastique est appelé effet caoutchoutique [27].

### 1.2.4.2 Effet pseudoélastique

La contrainte nécessaire pour la formation de la martensite varie linéairement en fonction de la température, jusqu'à une valeur limite correspondant à la limite élastique de l'austénite. La température correspondante est notée  $M_d$ . On définit ainsi deux domaines:

- 1<sup>o</sup>. Le domaine pour lequel  $\sigma < \sigma_{el}^A$  et  $M_s < T < M_d$  où on dit qu'il y a formation de la martensite induite par la contrainte.
- 2<sup>o</sup>. Le domaine pour lequel  $T > M_d$  où la limite élastique de l'austénite est dépassée. On dit qu'il y a formation de la martensite assistée par la déformation.

La martensite induite par contrainte possède les mêmes caractéristiques de réversibilité et d'hystérésis que la martensite induite thermiquement sans contrainte: la transformation inverse se

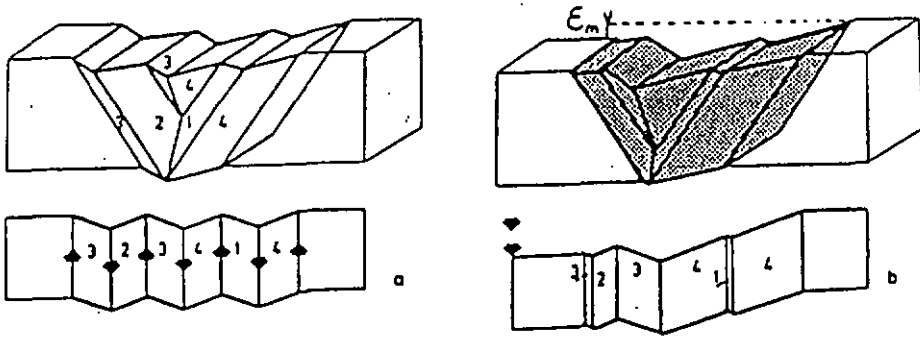


Figure I.11: Déformation d'un alliage à l'état martensitique: (a) martensite thermique autoaccommodante non-déformé, (b) déformation macroscopique  $\epsilon_m$  obtenue par croissance de certaines variantes au détriment des autres.

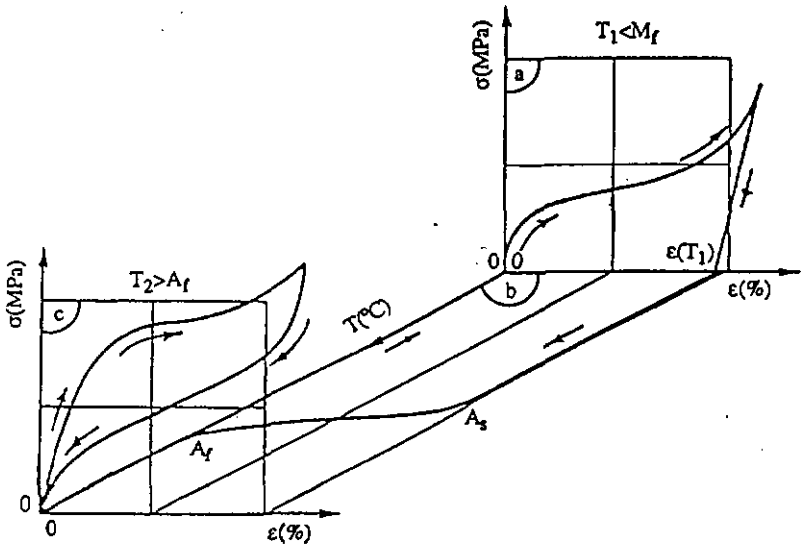


Figure I.12: Relation entre la contrainte, la déformation et la température lors d'un essai mécanique avec un alliage à effet mémoire de forme: (a) déformation de l'alliage à l'état martensitique (b) variation de la déformation restante à température  $T < M_f$  lors de l'augmentation de la température jusqu'à  $T > A_f$ , (c) effet pseudoélastique observé lors de la déformation de l'alliage à l'état austénitique ( $T > A_f$ ).

produit avec hystérésis lorsque l'on relâche la contrainte, avec pour conséquence le retour de l'échantillon à sa forme initiale. Ce phénomène est appelé "pseudoélasticité" (ou "superélasticité") [28].

Il est présenté graphiquement dans la figure I.12.c. Dans cette figure on distingue trois stades:

- le premier stade correspond à la déformation élastique de la phase mère,
- le deuxième stade correspond à la déformation due à la formation de la martensite induite par contrainte,
- le troisième stade correspond à la réversion de la martensite.

Dans certain cas, le phénomène de pseudoélasticité est plus complexe. La martensite induite par contrainte peut par exemple subir une nouvelle transformation [29]. Elle donne alors lieu à une martensite de structure différente induite par la contrainte. La déformation réversible peut alors atteindre des valeurs élevées de 17% [30, 31].

### I.2.5 Effet mémoire de forme

#### I.2.5.1 Effet mémoire de forme simple

Nous avons vu dans la section I.4.2.1, qu'après avoir déformé un échantillon à une température  $T_1$  inférieure à  $M_f$ , il subsiste une déformation permanente  $\varepsilon(T_1)$  due à la réorientation des variantes de martensite. Si la décharge de l'échantillon est suivi par un réchauffement au-dessus de  $A_f$ , la transformation inverse, par retour des interfaces de martensite vers le monocristal initial de l'austénite, a lieu. La déformation  $\varepsilon(T)$ , à la température  $A_s < T < A_f$ , va évoluer jusqu'à ce que l'échantillon retrouve sa forme initiale (figure I.12 b). Ce phénomène est connu sous le nom de l'effet mémoire de forme simple.

Ce phénomène semble devoir exister pour tous les matériaux qui subissent une transformation martensitique thermoélastique [32], ainsi que pour certains dont la transformation se fait par burst [33].

L'effet de mémoire de forme est à l'origine de nombreuses applications des alliages à transformations martensitiques: manchons qui se rétractent pour solidariser deux tubes [34], ressorts à effet mémoire susceptibles de commander des portes anti feu, etc. Une autre application envisageable est la conversion de l'énergie thermique en énergie mécanique par le moteur à effet de mémoire de forme [35].

### 1.2.5.2 Remarques sur l'effet mémoire de forme simple et l'effet pseudoélastique

On observe le simple effet de mémoire de forme lorsque l'on déforme l'échantillon à  $T < M_f$ , et l'effet pseudoélastique lorsque l'on déforme un échantillon à  $T > A_f$ . On peut rencontrer différents cas, combinant les deux effets, pour des températures d'essai comprises entre  $A_f$  et  $M_f$ . La forme initiale est retrouvée avec plus ou moins de précision suivant la température d'essai, l'amplitude de la déformation  $\epsilon_m$ , ainsi que l'alliage utilisé. Nous avons présenté l'effet de mémoire de forme pour un monocristal; pour un polycristal, les phénomènes sont identiques pour chacun des monocristaux constituant l'échantillon. Il vient simplement s'ajouter le problème de la compatibilité entre les déformations des différents grains. Pour un polycristal de CuZnAl, l'effet de mémoire de forme et l'effet pseudoélastique peuvent être observés avec une bonne réversibilité pour des déformations allant de 4 à 8% [36] suivant le mode de sollicitation. Un polycristal de CuAlNi, est tellement fragile qu'il ne peut présenter ni d'effet de mémoire ni d'effet pseudoélastique [37, 72].

### 1.2.5.3 Effet mémoire double sens

Nous avons présenté le simple effet mémoire de forme; en général, si l'on refroidit de nouveau l'échantillon, il se transformera de nouveau en martensite sans changement de forme macroscopique notable. Cependant, après certains traitements thermomécaniques appelés traitements d'éducation [38], on peut observer un changement de forme au refroidissement. L'échantillon a mémorisé une forme "basse température" (état martensitique) différente de sa forme "haute température" (état austénitique); le passage d'une forme à l'autre s'effectue par simple changement de température. C'est l'effet de forme réversible ou double sens.

Consécutif au traitement d'éducation, l'effet mémoire double sens est dû à la formation préférentielle de certaines variantes de martensite au refroidissement, qui induisent un changement de forme macroscopique.

## 1.3 ASPECTS CINÉTIQUES DE LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

La formation de la martensite peut se décomposer en deux processus différents: la germination et la croissance. Nous allons rapidement présenter les principales théories de germination et de croissance.

### 1.3.1 Principales théories de germination

La théorie classique de germination [13] conduit à calculer la variation de l'énergie libre  $\Delta G$  accompagnant la formation d'une particule de martensite en forme d'ellipsoïde aplati de rayon  $r$  et

d'épaisseur  $2c$ . Le calcul montre qu'il existe une énergie libre de germination  $\Delta G^*$  que doit surmonter l'embryon pour atteindre une taille critique conduisant à une croissance spontanée. On obtient:

$$\Delta G^* = \frac{4}{3} \pi r^2 c \Delta G_{M-A} + \frac{4}{3} \pi r c^2 B + 2 \pi r^2 \sigma \quad (1.5)$$

avec:

- $\Delta G_{M-A}$  : variation d'énergie libre chimique (ou force motrice) par unité de volume d'austénite transformé en martensite.
- $\frac{Bc}{r}$  : énergie de déformation par unité de volume associé à la transformation de la particule.
- $\sigma$  : énergie d'interface.

Cette théorie conduit malheureusement à une énergie libre de germination  $\Delta G^*$  beaucoup trop grande pour être réaliste. Cohen [39] a alors imaginé que les embryons pouvaient être préexistants dans la matrice. Dans ce cas, la formation de la martensite n'est qu'un problème de croissance. L'embryon préexistant pris comme modèle consiste en une série de boucles de dislocation parallèles [40]. La croissance d'un tel embryon se ferait par glissement à l'interface des dislocations dans la phase haute température et par apparition de nouvelles boucles. Cette théorie suppose des embryons de taille relativement importante (600 Å de rayon dans le cas du Fer Nickel), qui n'ont jamais pu être observés.

La théorie d'Olson et de Cohen [41] suppose elle que la martensite se forme à partir de dislocations dissociées. En effet, si on considère par exemple les transformations c.f.c. → h.c., une faute d'empilement dans le c.f.c. peut être considérée comme un embryon de martensite h.c.. Plusieurs fautes espacées tous les deux plans peuvent conduire à un embryon ayant la taille critique. Cette théorie suppose l'existence de dislocations très rapprochées et de même vecteur de Burgers, qui se dissocient pour former l'embryon.

L'approche d'Easterling et Thölen [42] considère l'interaction élastique entre un germe de martensite et une dislocation. Ici, la dislocation ne participe pas directement à la transformation, son rôle est de relaxer l'énergie de déformation élastique associée à la formation d'un germe.

Une autre approche de la germination est faite par Guenin [43] en considérant la stabilité mécanique du réseau. Il propose un modèle de germination de la martensite à l'intérieur de zones mécaniquement instables situées à proximités des défauts de cisaillement du réseau. Le type de défaut envisagé étant les dislocations. L'augmentation des vibrations thermiques, engendrées dans

ces zones, provoqueraient la germination lorsque la force motrice devient suffisante pour rendre la taille de zones instables équivalente à la taille critique de germination.

### 1.3.2 Croissance de la martensite.

Nous avons vu que la transformation martensitiques correspond grossièrement à un cisaillement du réseau de la phase haute température. La croissance d'une seule plaquette de martensite, en envahissant entièrement un monocristal d'austénite (transformation d'un monocristal en un monocristal de martensite) entraîne donc une déformation macroscopique de l'échantillon. Ce type de situation, très rare, peut artificiellement être obtenu en induisant la martensite par une contrainte [44, 45], en refroidissant un échantillon avec un gradient de température [46], ou bien en "éduquant" l'échantillon [47]. Mais en général, lorsque l'on refroidit un monocristal de phase haute température, il se forme pendant la transformation plusieurs aiguilles de martensite, ou variantes, dont les cisaillements respectifs se récompensent, de façon à ce que l'échantillon ne change pas macroscopiquement de forme. Le cisaillement de ces différentes variantes est cependant visible à la surface de l'échantillon, si celle-ci a été polie au-dessus de  $A_f$ .

Dans de nombreux alliages, la croissance de la martensite se fait après germination en deux étapes successives. L'existence de deux stades de croissance implique qu'il doit exister au moins deux mécanismes de croissance différents. Ces deux stades ont été observés en microscopie électronique sur les alliages CuZn [48] et sur les alliages CuZnAl [49]. Dans ce dernier cas, les deux stades existent aussi lors de la formation de la martensite par application d'une contrainte.

On observe d'abord la formation d'une lamelle très mince, à bord parallèles. Durant la formation de la lamelle mince, l'énergie de l'interface doit être très faible, car l'interface d'une telle lamelle représente une surface importante par rapport au volume de martensite formé. Le plan le plus favorable pour une telle interface doit donc être un plan invariant.

Ensuite on observe l'épaississement de la lamelle de martensite. Il faut donc que l'interface soit glissile, ceci n'était pas nécessaire durant le premier stade. Du degré de mobilité de l'interface va dépendre le caractère thermoélastique ou par burst de la transformation. Lorsque la lamelle épaissit elle tend à prendre la forme d'ellipsoïde, avec création d'un champ de déformation nécessitant un apport d'énergie additionnel. L'énergie de l'interface devient de moins en moins importante lorsque le volume de la martensite créée augmente. L'interface peut alors prendre des formes irrégulières [50].

## 1.4 GENERALITES SUR LES ALLIAGES A EFFET DE MEMOIRE DE FORME DE TYPE CuAlNi

Il existe un grand nombre d'alliages susceptibles de subir une transformation martensitique, qui doivent en principe présenter l'effet mémoire de forme. Parmi eux les alliages à composés intermétalliques de structure austénitique  $\beta$  cubique centrée présentent le meilleur effet mémoire de forme. Tels sont les alliages AuCd, CuZn, CuAl, NiTi, CuMnAl, CuAlNi, CuZnAl, CuZnAlNi [51,52,53,85].

Actuellement les deux types d'alliages couramment utilisés pour des applications industrielles sont les alliages NiTi de composition proche de la composition équiatomique et les alliages CuZnAl. Les alliages à effet mémoire de type CuAlNi sont parmi les alliages à base de cuivre qui ont fait l'objet d'études et de travaux de recherche. Ils connaîtront certainement un développement important dans les années à venir pour les applications haute température (150°C à 200°C).

### 1.4.1 Etude du diagramme d'équilibre et compositions d'alliages

Les alliages CuAlNi pouvant être utilisés comme alliages à mémoire de forme sont ceux dont la composition chimique est telle qu'à haute température ils possèdent une structure monophasée  $\beta$  cubique centrée. Une telle condition est satisfaite par les alliages de composition approximative Cu-14Al-4Ni (pourcentage en poids). Dans la figure I.13 est présentée une coupe transversale du diagramme de phase des alliages ternaires CuAlNi d'après Dunne [54], pour 3%Ni. Nous voyons qu'à proximité de 12-14% Al nous avons une région à haute température correspondant à une structure monophasée  $\beta$ .

La transformation martensitique et le diagramme de phase de ces alliages sont sensiblement les mêmes que ceux des alliages binaires CuAl [55] (figure I. 14.a). La structure désordonnée  $\beta$  (CC) des alliages contenant plus de 11% d'Al, à la température  $T_c$  ( $M_s < T_c < T_{\text{eutectique}}$ ) se transforme en une structure ordonnée  $\beta_1$  de type B2 (figure I.17.a), puis  $DO_3$  (figure I.19.a). L'ordonnance de cette structure est à l'origine de l'ordonnance de la structure martensitique aussi. Dans les alliages contenant du Mn la structure ordonnée de la phase mère est du type  $L2_1$ , la transformation d'ordre  $DO_3$ - $L2_1$  a lieu à la température critique  $T_c$ , présentée dans la figure I.14.b [5]. Les différents changements structuraux ayant lieu lors du refroidissement des alliages depuis la température de bétatisation, c'est à dire la température à laquelle l'homogénéisation de l'alliage dans la phase  $\beta$  s'effectue, sont présentés schématiquement dans la figure I.15. La phase mère ordonnée subit une transformation martensitique lors de refroidissement à température inférieure à  $M_s$ . La structure de la phase martensitique et les températures de transformation dépendent de la composition chimiques de l'alliage.

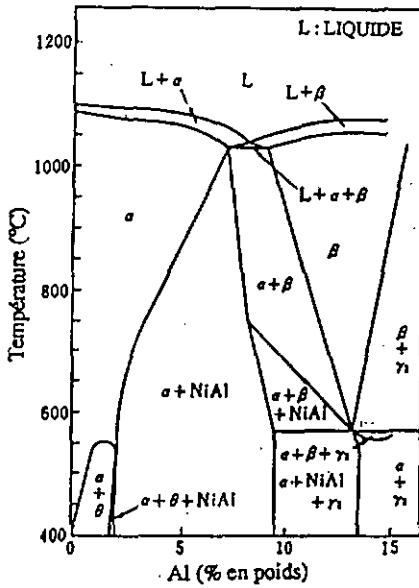


Figure 1.13: Coupe verticale du diagramme de phase d'équilibre des alliages CuAlNi à 3% Ni.

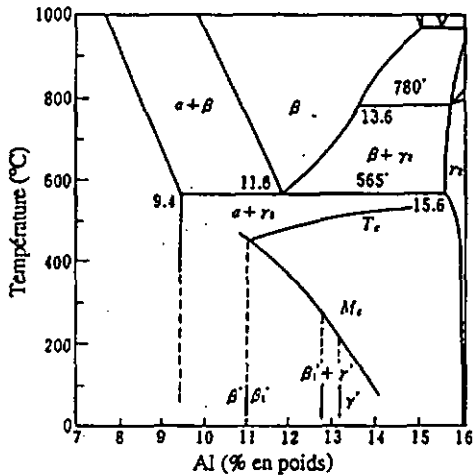


Figure 1.14: Diagramme d'équilibre CuAl.

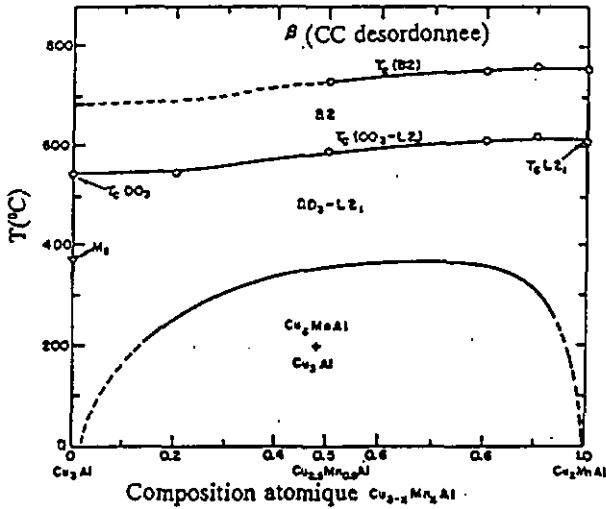


Figure I.15: Températures de mise en ordre  $T_c(B2)$  et  $T_c(DO_3-L2_1)$  des alliages  $(Cu-Mn)_3Al$ .

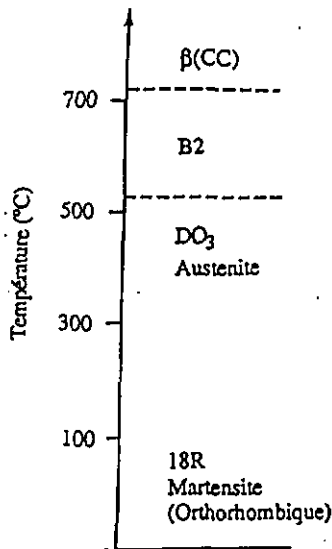


Figure I.16: Changements structuraux d'un alliage  $CuAlNi$  lors de la variation de la température depuis la température de bétatisation jusqu'à la température ambiante.

A l'équilibre thermique, il y a un eutectique à la température d'environ 565°C. Lors du refroidissement la phase  $\beta$  donne deux phases:  $\alpha$  (CFC) et  $\gamma$  (cubique complexe) [57]. La décomposition de la phase  $\beta_1$  en  $\beta+\alpha$  ou  $\beta+\gamma$  est étroitement liée à la concentration de l'Al dans l'alliage [58]. Un refroidissement rapide peut aider à éviter l'eutectique et permettre d'obtenir ainsi à une température inférieure à  $M_s$  une structure martensitique. La précipitation de ces deux phases d'équilibre modifie par la suite les propriétés mécaniques [59] et celles de la transformation des alliages binaires. Cela amène à modifier la composition de ces alliages par l'adjonction d'un troisième élément afin de stabiliser la phase  $\beta$ .

La règle de Hume-Rothery donne une stabilité maximale de la phase  $\beta$  pour  $e/a = 1.48$ . Pour  $e/a < 1.48$ , la formation de la phase  $\alpha$  est favorisée, alors que pour  $e/a > 1.48$  c'est la phase  $\gamma$  qui l'est. Par ailleurs, plus l'écart entre  $e/a$  et 1.48 est grand, plus la force motrice pour la germination d'une de ces deux phases est grande. Par conséquent la trempe doit être plus rapide afin de retenir la phase  $\beta$  et la stabilité de la structure obtenue après trempe est moindre.

En effet, même après trempe rapide des alliages binaires avec une coconcentration en aluminium élevée (12-14%), la précipitation de la phase  $\gamma$  ne peut pas être évitée. L'adjonction du Ni dans ces alliages pourrait supprimer la diffusion du Cu et de l'Al et stabiliser ainsi la phase  $\beta$ . D'après Nakamura [60], lorsque la concentration du Ni augmente de 0 à 4% (en poids), la frontière entre le domaine monophasé  $\beta$  et le domaine biphasé  $\beta+\gamma$  se déplace vers le côté riche en Al. Il a montré que pour les alliages contenant moins de 2% de Ni, la phase  $\gamma$  précipitait lors de la trempe et également lors d'un recuit consécutif dans la phase mère. Cela conduit à une détérioration de la transformation thermoélastique lors du cyclage thermique. Cependant ces alliages s'ordonnent complètement lors de la trempe, tandis que pour les alliages plus riches en nickel la mise en ordre est retardée lors de la trempe mais elle est poursuivie lors d'un recuit consécutif à la trempe. Donc la composition des alliages ternaires CuAlNi susceptibles d'avoir les meilleures propriétés mécaniques et de transformations est approximativement: Cu-(12-14%)Al-(3-4%)Ni.

#### 1.4.2 Structures de la phase martensitique

Suivant la composition, la phase  $\beta$  du CuAlNi peut présenter une transformation martensitique pour des températures inférieures à 150-200°C. La composition de l'alliage ainsi que l'ordre influent sur le type de martensite formée.

La structure martensitique, étant obtenue par une déformation de cisaillement et mouvement coopératif d'atomes, sera déterminée par la structure de la phase mère. La structure austénitique des alliages CuAlNi est une structure ordonnée dont le type dépend de la composition de l'alliage. De cela va dépendre la structure de la phase martensitique qui est elle aussi, ordonnée.

### 1° Structures de martensite de l'alliage dont la phase austénitique est ordonnée du type B2.

La martensite se forme par déformation en hexagone des plans (110) de la phase austénitique et d'un cisaillement dans les direction  $[\bar{1}10]$ . Dans la figure 1.17 est présentée la maille de la structure ordonnée du type B2(a); l'arrangement atomique dans les plans denses du type (110) et l'arrangement atomique dans les plans du type (110) adjacents au premier sont présentés en (b). Dans la figure 1.17.c sont présentés les trois plans de type (110) après cisaillement. L'ordonnance de la structure est à l'origine de la différence entre ces trois types de plans; les atomes de Cu et d'Al occupent des sites atomiques déterminés ce qui n'est pas le cas lorsque la structure est désordonné. Ces trois plans, noté A, B, C deviennent les plans basales de la structure martensitique. Suivant la séquence d'empilement de ces plans basales, différentes structures martensitiques peuvent être obtenue. Elles sont présentés dans la figure 1.18 et notées 2H, 3R, 9R.

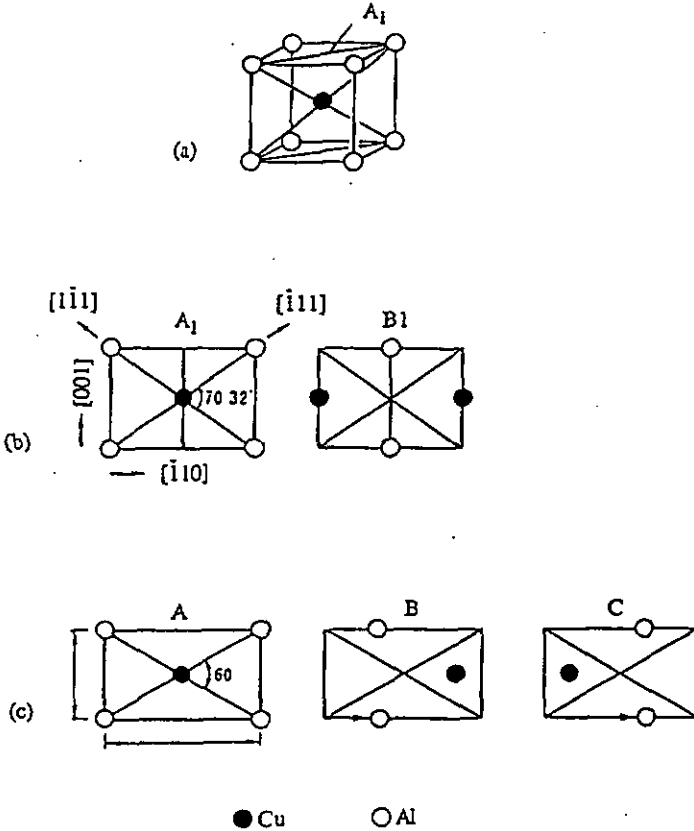
### 2° Structures de martensite de l'alliage dont la phase austénitique est ordonnée du type DO<sub>3</sub>.

La structure DO<sub>3</sub> est un arrangement d'ordre de second voisins, à partir de la structure ordonnée du type B2. Les plans de type (110), différents par la position des atomes de Cu et d'Al, ainsi que la maille de la structure DO<sub>3</sub> sont présentés respectivement dans la figure 1.19.b et a. Après cisaillement de ces plans denses dans la direction  $[\bar{1}10]$ , on obtient les six plans basales de la structure que l'on note A, B, C, A', B', C' (figure 1.18.c). L'empilement de ces six plans basales, suivant l'empilement, va donner plusieurs structures martensitiques notées 2H, 6R, 18R (figure 1.18).

La théorie phénoménologique aboutit à la relation suivante entre les indices de plans de la structure DO<sub>3</sub> et 18R:

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_{DO_3} = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1/2 & 0 & \bar{4} \\ 1/2 & 0 & 5 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_{18R}$$

Les plans (110) sont les plans d'habitat. Ce sont six types de ces plans dans la phase mère, contenant deux directions de cisaillement. Donc nous avons en tout douze correspondances de réseau équivalentes de point de vue cristallographique. Si l'on calcule mathématiquement [61,62] la déformation de transformation de ces douze correspondances, nous obtenons deux solutions pour les indices du plan d'habitat. Donc à partir d'un cristal de la phase mère, nous pouvons obtenir jusqu'à 24 variantes de martensite autoaccommodantes.



**Figure L.17:** Structure cristalline du type B2 (a). Configurations atomique (b) des plans de la famille (110), empilés de façon alternée. Trois types de plans denses de la structure martensitique, obtenue par cisaillement des plans présentés en (b).

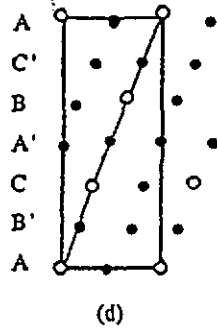
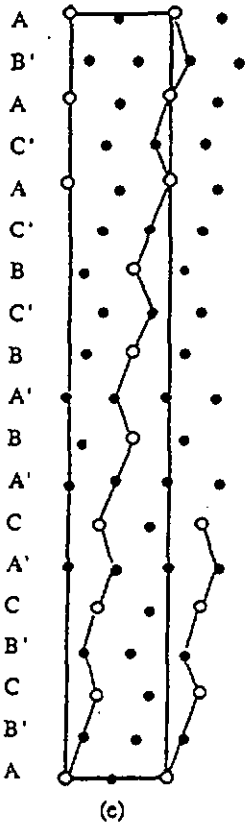
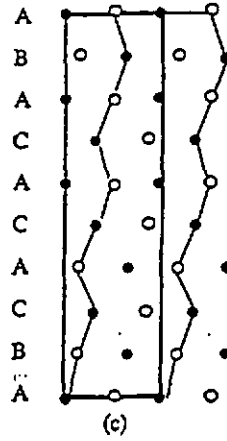
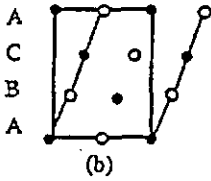
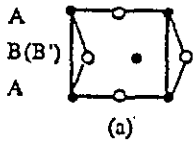


Figure I.18: Différentes structures ordonnées (a) 2H, (b) 3R, (c) 9R, (d) 6R, (e) 18R obtenues à partir d'une phase mère de structure ordonnée B2 ou (et) DO<sub>3</sub>.

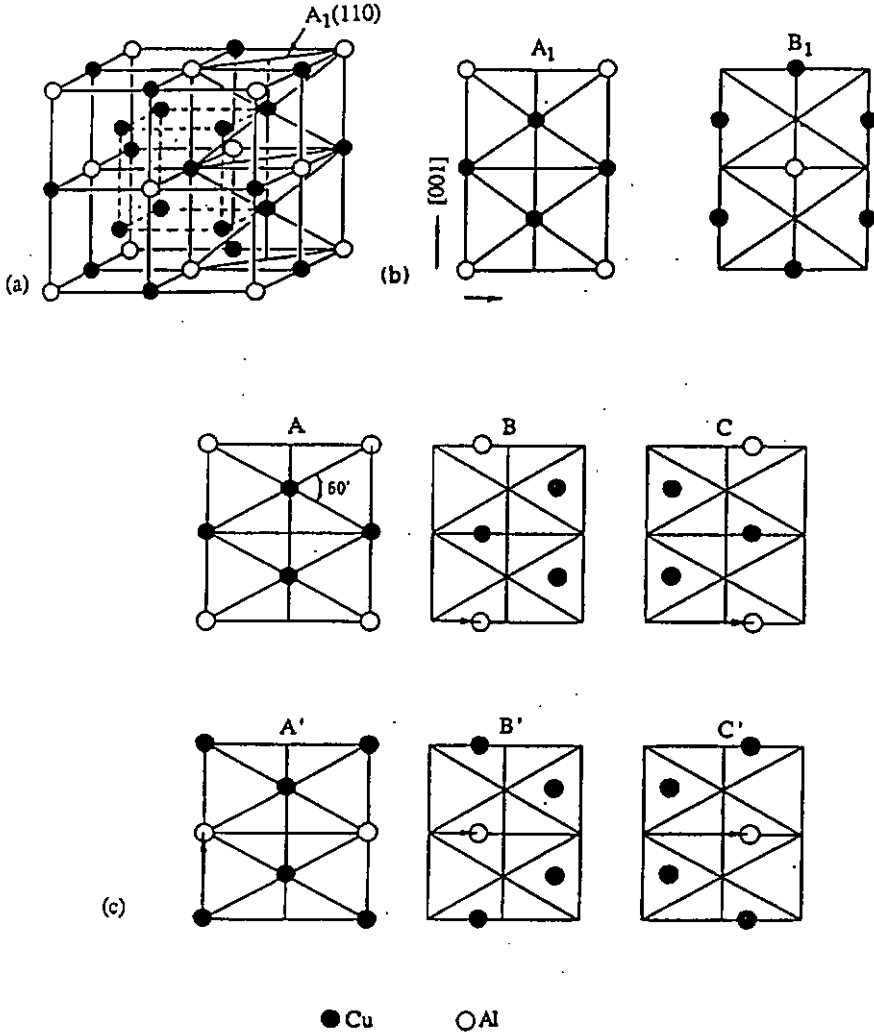


Figure I.19: Structure cristalline du type  $DO_3$  (a). Configurations atomique (b) des plans de la famille (110), empilés de façon alternée. Six types de plans denses de la structure martensitique, obtenue par cisaillement des plans présentés en (b).

### I.4.3 Evaluation de l'état d'ordre de la structure de la martensite

Pour que la transformation martensitique soit thermoélastique il faut que l'énergie d'interface et celle de l'accommodation plastique lors de la transformation soient négligeables. Cela est possible si lors de la transformation les changements structuraux et les changements de volume sont petits et s'il y a une bonne cohérence entre la phase mère et la phase martensitique. En général ces conditions sont satisfaites si la phase mère a une structure ordonnée. Pendant une transformation martensitique thermoélastique inverse il n'y a pas de germination de la phase austénitique; les lamelles de martensite décroissent et laissent place à l'austénite. La transformation est cristallographiquement réversible.

On peut donc dire qu'il existe une équivalence entre structure ordonnée, transformation martensitique thermoélastique et transformation cristallographiquement réversible. Obtenir une structure martensitique ordonnée avec un degré d'ordre élevé est très important pour la transformation martensitique thermoélastique. C'est la raison pour laquelle l'évaluation de l'état d'ordre de la structure martensitique est importante.

Les positions relatives des atomes dans les plans du type (110) de la phase mère, ne varient pas lors de la transformation. Cela rend possible l'observation en microscopie électronique des domaines ordonnés de la structure de la phase mère. Mais ces observations ne donnent pas d'information sur le degré d'ordre de cette structure. Ces observations permettent seulement de savoir de quelle structure ordonnée est héritée la structure de la martensite.

Les alliages CuAlNi étant à l'état martensitique à température ambiante, il est possible d'étudier l'état d'ordre de la structure de la phase mère si l'on a la possibilité d'effectuer des analyses de diffraction par rayons-x à températures supérieures à  $A_f$ . Sinon une évaluation de l'état d'ordre de la structure martensitique est possible, moyennant des analyses de diffraction des rayons-x [63, 64, 65] effectuées à température  $T \leq M_f$ .

La détermination de paramètres du réseau de la structure martensitique peut déjà donner une indication si la structure est ordonnée. Une structure orthorhombique désordonnée est caractérisée par un rapport de paramètres de réseau des plans (110):  $a/b = \sqrt{3}/2$ . Rappelons que dans le cas d'une structure orthorhombique nous avons la relation:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.6)$$

avec a, b, c paramètres de la maille cristalline et d distance entre les plans d'indices h, k, l.

Une valeur plus faible du rapport a/b pourrait indiquer [63] qu'une mise en ordre de la structure a eu lieu et par conséquent, une distorsion de la maille cristalline, les atomes des éléments constituants étant de tailles différentes. Cette distorsion de la maille cristalline provoque un

dédoublément de certains pics du spectre de diffraction de rayons-x (figure 1.20). Dans le cas d'une structure ordonnée orthorhombique, les indices de plans dédoublés satisfont la relation:

$$\frac{(h_1^2 - h_2^2)}{3} = \frac{(k_1^2 - k_2^2)}{4} \quad (1.7)$$

Ce sont des plans  $(12\delta) - (20\delta)$  où  $\delta$  prend les valeurs 2, 8, 18. D'après Roh et al. [64], la distorsion de la structure cristalline des alliages à effet mémoire à base cuivre est en relation avec le type d'ordonnance de la structure. Ils concluent que la martensite obtenue par une phase austénitique d'ordonnance  $DO_3$  a une structure qui n'a pas subi de distorsion. Ceci est dû aux forces symétriques exercées sur les sites atomiques lors de la mise en ordre de la structure martensitique. Par contre, la structure martensitique obtenue à partir d'austénite ordonnée  $B_2$  ou  $L2_1$ , subit une distorsion. Les forces exercées sur les sites atomiques dans ces cas ne sont plus symétriques. Ils trouvent que la distorsion devient plus importante quand le degré d'ordre  $B_2$  ou  $L2_1$  devient respectivement plus élevé ou plus bas.

#### 1.4.4 Influence de la composition chimique sur les températures de transformation

Les différentes études menées sur l'influence de la composition d'un alliage CuAlNi sur les températures de transformation martensitique ont montré qu'elles sont très sensibles à la composition chimique des alliages et particulièrement à la concentration de l'Al. Dans la figure 1.21 est présentée la variation des températures de transformation d'alliages contenant 4% Ni et un taux variable de concentration d'Al [66]. Les résultats sont obtenus à partir d'alliages monocristallins et polycristallins. Les températures de transformation des alliages monocristallins sont d'environ 20 à 30°C supérieures à celles des alliages polycristallins. On pense que les forces de contraintes nécessaire à la cohésion des grains, font diminuer les températures de transformation dans les alliages polycristallins.

Les températures de transformation varient beaucoup même si la variation de la concentration en Al est faible. Toutes les températures de transformation diminuent lorsque la concentration d'Al augmente, par contre l'hystérésis de la transformation semble être insensible à cette variation de la composition. L'adjonction de Ni a aussi un effet sur les températures de transformation. Elles diminuent lorsque le taux de Ni augmente. On comprend alors l'importance d'une bonne maîtrise de la composition des ces alliages.

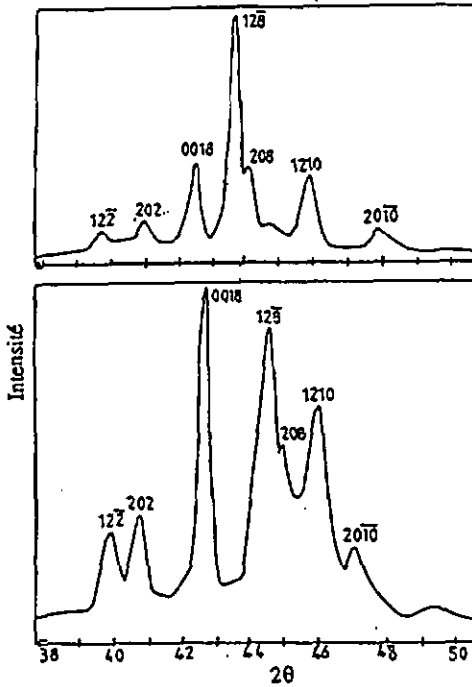


Figure I.20: Dédoublage de pics de diffraction des rayons-x, provoqué par la mise en ordre de la structure martensitique.

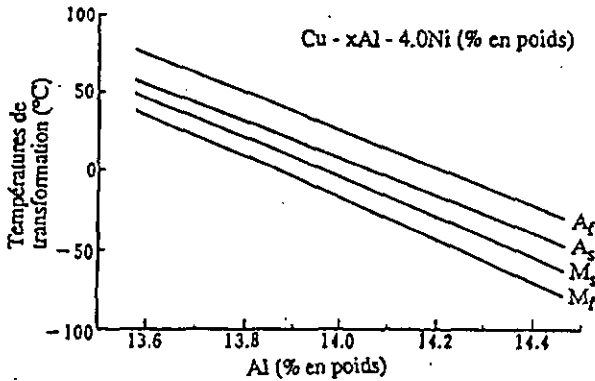


Figure I.21: Influence de la concentration en Al sur les températures de transformation d'un alliage à effet mémoire de forme CuAlNi.

### I.4.5 Propriétés mécaniques des alliages CuAlNi

Les alliages CuAlNi monocristallins ont une ductilité d'environ 4 à 5% [67-69], aussi bien à l'état martensitique qu'à l'état austénitique. Lors de la déformation de ces alliages à température supérieure à  $A_f$ , ils manifestent l'effet pseudoélastique. Au contraire les alliages polycristallins sont très fragiles [70, 71]. Ils présentent une ductilité d'environ 1% à l'état martensitique et une ductilité inférieure à 3% à l'état austénitique [72]. Cela rend impossible l'observation de l'effet pseudoélastique et leur utilisation en pratique. Ils présentent une rupture intergranulaire à l'origine de laquelle sont plusieurs facteurs:

- une grande anisotropie élastique [73]
- une grande taille de grains [74]
- une déformation de la transformation dépendant fortement de l'orientation [75-78]
- une ségrégation de la phase  $\gamma$  aux joints de grains dans les alliages pauvres en Ni [79, 80].

A part la ségrégation de la phase  $\gamma$  aux joints de grains qui par conséquent les fragilise, les autres facteurs résultent d'une augmentation de la concentration de contraintes aux joints de grains. Tous cela est à l'origine du comportement fragile de ces alliages.

La rupture fragile des alliages pauvres en Ni est attribuée à la présence de la phase  $\gamma$  aux joints de grains. Lorsque la concentration en Ni augmente au-delà de 4%, l'aspect de la rupture des alliages dépend de la vitesse de refroidissement, d'après Hussein et Clapp [80]. Leur travail sur les propriétés mécaniques des alliages CuAlNi montre qu'elles sont meilleurs pour une concentration en Ni de 4%. Ils ont montré que la ségrégation d'impuretés ou d'une seconde phase fragile aux joints de grains ne sont pas les causes principales de la rupture fragile des alliages Cu-14%Al-4%Ni.

Par conséquent il faut également diminuer l'influence des autres facteurs fragilisant, pour améliorer les propriétés mécaniques, en diminuant notamment la taille de grains. Trois techniques sont utilisées à ce propos :

- 1<sup>o</sup> affinage de la taille de grains par adjonction de nouveaux éléments comme B, V, Ti [81-83]
- 2<sup>o</sup> élaboration des alliages par solidification rapide [84]
- 3<sup>o</sup> élaboration des alliages par métallurgie de poudres [85].

D'après Sure [83] qui a étudié l'influence de la taille de grains variant entre 15 et 950  $\mu\text{m}$  sur le comportement mécanique, c'est la surface des joints qui joue le rôle important dans le contrôle des propriétés mécaniques plutôt que la taille de grains. L'effet de l'anisotropie élastique et de la différence de déformation de la transformation, produisent des concentration de contraintes plus élevées lorsque les grains sont de taille plus grande. Par conséquent les fissures s'initient aux joints de grains et se propagent plus facilement.

#### I.4.6 Alliages à effet mémoire de forme de type CuAlNiMnB

Les alliages CuAlNi modifiés par adjonctions de B et Mn, améliorent les propriétés mécaniques des alliages polycristallins en gardant des températures de transformation élevées. Morris M.A. [82, 84, 86, 87] a étudié l'influence de l'addition de B et  $ZrB_2$  sur les propriétés mécaniques et de transformation de ces alliages. Les alliages étudiés ont la composition Cu-12%Al-4%Ni-3%Mn et concentration de B variant de 0.04%, 0.1% et 0.4% ou 1% de  $ZrB_2$ . L'étude de ces alliages concerne les propriétés mécaniques en relation avec la microstructure, les propriétés de transformation et d'effet mémoire de forme à double sens [88].

Dans ces alliages la mise en ordre lors de la trempe n'est pas terminée. Elle est poursuivie lors du recuit qui suit la trempe. Les alliages présentent une transformation martensitique thermoélastique de type II, contrairement aux alliages CuAlNi dont la transformation thermoélastique est du type I. Les températures de transformation diminuent lorsque la concentration de B augmente. Cela est attribué à la diminution de la concentration d'Al dans la matrice suite à la formation de borures d'Al. L'alliage contenant des particules de  $ZrB_2$  a des températures de transformation les plus basses, les particules de  $ZrB_2$  étant plus stable que les borures de Mn ou d'Al.

Les propriétés mécaniques de ces alliages sont sensiblement améliorées; la ductilité à température ambiante est d'environ 4 à 6% et de 8 à 15% à température 250°C. Ces alliages présentent l'effet pseudoélastique qui varie suivant la composition des alliages. L'aspect des surfaces de rupture après déformation à l'état martensitique est mixte, Inter et transgranulaire. L'observation des surfaces des joints de grains, après déformation à température supérieure à  $A_f$ , témoignent d'une meilleure capacité de ces alliages à accommoder la déformation. La taille de grains de ces alliages est bien inférieure à celle des alliages conventionnel; elle varie entre 96 et 140  $\mu m$ . Les propriétés mécaniques de ces alliages ont été comparées avec celles des alliages élaborés par "melt-spinning" dont la taille de grains est d'environ 5-10  $\mu m$  [84]. Ces travaux ont montré que la taille de grains des alliages n'est pas le seul facteur important qui contrôle les propriétés mécaniques de ces alliages.

Ce sont les alliages CuAlNiB modifiés par adjonction de Mn, dont la concentration varie de 2 à 4%, qui font l'objet de ce travail. Nous envisageons à étudier l'effet du Mn sur les propriétés mécaniques des alliages et sur les propriétés de la transformation martensitique thermoélastique.

## **PROCEDURES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ANALYSE**

## II.1 ELABORATION DES ALLIAGES

Cette étude de l'influence de l'addition de Mn sur les propriétés mécaniques ainsi que sur les propriétés de la transformation martensitique des alliages à mémoire de forme CuAlNiB, aurait dû s'effectuer sur les alliages à mémoire de forme produits industriellement par les entreprises du groupe Swissmetal SA. Effectivement, nous avons reçu deux séries d'alliages produits par les entreprises de Dornacht et AMT (Belgique) de Swissmetal SA.

Dans les alliages de la première série nous avons constaté qu'une forte ségrégation de bore était à l'origine de leur fragilité. Une production soignée avec une bonne homogénéisation des différents constituants de l'alliage est donc nécessaire. Dans les alliages de la deuxième série, la concentration de tous les éléments de la composition variait d'un alliage à l'autre. Il nous était donc impossible d'étudier l'influence de la teneur en Mn sur les propriétés mécaniques et la transformation martensitique de ces alliages.

Cela nous a conduit à élaborer nous mêmes, dans notre laboratoire, une troisième série d'alliages dans laquelle seule la concentration du Mn varie. Les alliages ont été élaborés à partir de Cu, Mn, Ni à 99,9%, de B à 99,5% et Al à 99,99%. Le cuivre et l'aluminium ont été fournis par Balzers; Ni, Mn et B ont été fournis par Cerac. Ils ont été fondus dans un four à induction "Radyne", sous atmosphère contrôlée d'hélium, en lingots de 27 mm de diamètre. Nous avons ainsi produit trois alliages dont la composition est la suivante:

### Composition nominale

Cu-12Al-4Ni-2Mn-0.04B

Cu-12Al-4Ni-3Mn-0.04B

Cu-12Al-4Ni-4Mn-0.04B

### Composition analysée

Cu-11.86Al-3.92Ni-0.033B-1.62Mn

Cu-11.83Al-3.97Ni-0.033B-2.66Mn

Cu-11.83Al-3.95Ni-0.033B-3.63Mn

Nous allons nommer M14, M15 et M16 les alliages dont la concentration nominale en Mn est 2%, 3% et 4% respectivement.

Les lingots obtenus ont été préchauffés à 820°C pendant 30 minutes puis extrudés à cette même température, dans une machine d'extrusion Meyer, en barreaux de 6.5 mm de diamètre et d'environ 150-200 mm de longueur.

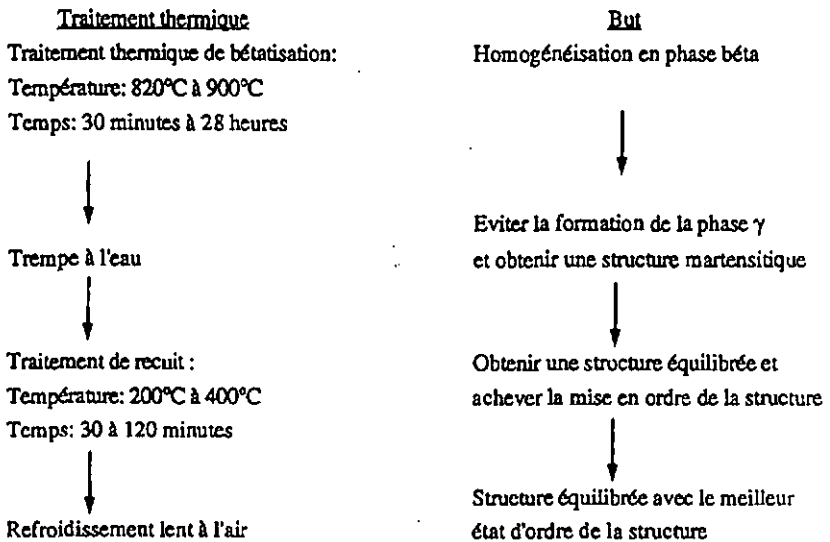
## II.2 TRAITEMENTS THERMIQUES

Comme nous l'avons déjà expliqué dans l'introduction, la structure martensitique hérite de l'ordonnance de la phase haute température. Il est important que l'alliage ait une structure monophasée  $\beta$  à haute température, qui lors du refroidissement va subir les mises en ordre de type B2 et (ou)  $DO_3$  avant de subir la transformation d'ordre  $DO_3 \rightarrow 18R$  durant la transformation

martensitique directe. Le traitement thermique, qui consiste en un recuit à la température où la structure de l'alliage est monophasée  $\beta$ , est appelé traitement de bétatisation.

Ils sont accomplis dans un four vertical "Carbolite" sous atmosphère contrôlée d'argon suivi d'une trempe immédiate à l'eau. Les alliages ont été bétatisés à quatre températures : 820°C, 850°C, 870°C et 900°C. L'influence du temps de bétatisation sur l'homogénéisation de l'alliage a été étudiée à partir des trois alliages bétatisés à 820°C, pendant 30 minutes, 60 minutes et jusqu'à 28 heures.

Des traitements de recuit, dans un four horizontale "Solo", ont été menés après le traitement de bétatisation à 820°C suivi de la trempe à l'eau. Nous avons varié deux paramètres : la température et le temps. Les températures de recuit expérimentées varient de 200°C à 400°C. Afin d'étudier l'influence du temps de recuit sur l'état d'ordre de la structure et l'influence du Mn sur la cinétique de la mise en ordre, des recuits pendant 30 minutes, 60 minutes et 120 minutes ont été effectués sur les trois alliages. La figure II.1 présente les raisons pour lesquelles les différents traitements thermiques ont été accomplis sur les alliages.



**Figure II.1:** Différents traitements thermiques effectués sur les alliages et les raisons pour lesquelles ils ont été accomplis.

### 11.3. ANALYSES PAR DIFFRACTION DES RAYONS-X

L'influence des différents traitements thermiques sur la structure de l'alliage et l'état d'ordre de celle-ci a été analysée par diffraction des rayons-x. Les analyses ont été effectuées sur des échantillons d'au moins  $1 \text{ cm}^2$  de surface, enrobés à froid dans une résine conductrice (Technovit 5000). Après pré polissage mécanique sur des toiles de SiC et polissage mécanique à suspension d'alumine ( $3000\text{Å}$  et puis de  $200\text{Å}$ ), les échantillons ont été électropolés afin d'enlever une éventuelle couche de martensite induite par contrainte lors du polissage mécanique. Le polissage final, électrochimique, est effectué avec une solution ("B5") dont la composition est la suivante: 500ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 250ml méthanol, 50ml propanol, 250ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 2.63g urée. L'électropolissage a été effectuée à une tension variant de 10 à 20 V, pendant un intervalle temps de 3 à 10 secondes suivant l'alliage et le traitement thermique utilisé.

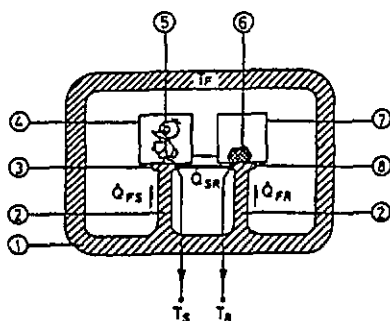
L'appareil de diffraction de rayons-x est un Philips PW1830, équipé d'une fente de divergence variable et utilisant un rayonnement monochromatique  $\text{K}\alpha$  d'une anticathode de cuivre. Ces analyses sont exploitée pour déterminer la (ou les) phases présentes, les paramètres de maille de la structure cristalline et également pour évaluer l'état d'ordre de la structure.

### 11.4. ANALYSES THERMIQUES EFFECTUEES PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE

Si pendant le chauffage (ou le refroidissement) l'échantillon subit une transformation de phase, alors une énergie sous forme de chaleur est absorbée (ou relâchée). Il s'agit respectivement d'une transformation endothermique (transformation martensitique inverse) et d'une transformation exothermique (transformation martensitique directe). La surface, délimitée par le pic endothermique ou exothermique et la ligne de base, est proportionnelle à l'enthalpie de la transformation correspondante.

Le calorimètre que nous avons utilisé mesure le flux de chaleur à travers l'échantillon dans un environnement thermiquement contrôlé. Le principe de fonctionnement est illustré dans la figure II.2. L'absorption (ou le dégagement de la chaleur) modifie la différence de la température entre l'échantillon et son environnement. Ainsi le flux provenant du four varie également. La différence de la température entre l'échantillon étudié et la référence traduit la différence dans le flux de chaleur à travers l'échantillon et la référence, provenant de la transformation de phase. Grâce à un circuit de puissance le gradient de températures est annulé; c'est précisément cette puissance qui est la variable mesurée. Les analyses thermiques effectuées à l'aide d'un calorimètre différentielle à balayage (DSC) Mettler TA 4000 ont servi à :

- 1° Déterminer les températures de transformation des alliages et les enthalpies de transformation
- 2° Déterminer l'énergie d'activation nécessaire pour que la transformation se produise.



$$T_F = T_{F_0} + \alpha t$$

$T_F$	Température du four
$T_{F_0}$	Température initiale du four
$\alpha$	Vitesse de chauffage
$t$	Temps
$T_S$	Température de l'échantillon
$T_R$	Température de la référence
$Q_{FS}$	Flux de chaleur du four à l'échantillon
$Q_{FR}$	Flux de chaleur du four à la référence
$Q_{SR}$	Flux de chaleur entre l'échantillon et la référence

1-Four, 2-Chemin de conduction de chaleur, 3-Support de l'échantillon, 4-Conteneur de l'échantillon, 5-Echantillon, 6-Référence, 7-Conteneur de la référence, 8-Support de la référence

Figure II.2: Présentation schématique d'un calorimètre différentiel à balayage et de son principe de fonctionnement.

Dans les deux cas des échantillons de masse 60 mg environ ont été utilisés. Les analyses thermiques, dont le but est de déterminer les températures et les enthalpies de transformation, sont effectuées avec une vitesse de chauffage-refroidissement de 10°C/min. L'énergie d'activation est déterminée moyennant les résultats obtenues après analyses thermiques du même échantillon à différentes vitesses de chauffage-refroidissement, variant de 5 à 25°C/minutes. L'échantillon subi le traitement thermique avant chaque analyse thermique au calorimètre.

L'utilisation de la calorimétrie dans ce travail va nous permettre également de faire le choix du traitement thermique comprenant le traitement de bétatisation et celui du recuit.

## II.5 EXPLOITATION DES ANALYSES THERMIQUES EFFECTUEES PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE

L'exemple typique d'une courbe DSC obtenue lors d'un cycle thermique est montré dans la figure 1.2. La courbe DSC dévie de la ligne de base lorsqu'il y a absorption ou dégagement de chaleur par l'échantillon respectivement pendant la transformation inverse et directe. La fraction transformée est calculée à partir de ces courbes expérimentales, comme étant le rapport entre l'enthalpie partielle de la fraction transformée et l'enthalpie totale de la transformation complète. Ce rapport d'enthalpies est équivalent aux rapport d'aires correspondantes et limitées par la courbe de données expérimentales, la ligne de base et l'axe verticale passant à la température à laquelle la transformation partielle de la fraction donnée est terminée.

De cette façon nous obtenons la variation de la fraction transformée en fonction de la température ou du temps, connaissant la vitesse de chauffage-refroidissement utilisé pour effectuer l'expérience. Une telle courbe typique est présentée dans la figure 1.3; elle donne la variation de la fraction transformée pendant la transformation directe et inverse.

Les températures de transformation, dans le cas d'une transformation martensitique idéalement thermoélastique, ne dépendent pas de la vitesse de chauffage-refroidissement utilisé pour obtenir la transformation. Dans ce, cas les courbes donnant la fraction transformée en fonction du temps lorsque la vitesse de chauffage-refroidissement varie, se superposent. Or en pratique, la transformation martensitique des alliages qui présentent des propriétés de mémoire de forme est rarement idéalement thermoélastique. Dans ces cas les températures de transformation peuvent dépendre de la vitesse de chauffage-refroidissement utilisée et par conséquent la transformation a lieu à différents intervalles de températures. Cela témoigne que des mécanisme thermiquement activés pourraient intervenir lors de la transformation.

### II.5.1 Détermination de l'énergie d'activation par la méthode de la fraction transformée fixe.

Pour expliquer le comportement thermique des alliages lors de la transformation, nous acceptons que la vitesse de la transformation soit donnée par la forme la plus générale de l'équation d'évolution d'une transformation [89]:

$$\frac{dx}{dt} = k(T) f(x) \quad (I.8)$$

Avec  $x$ : la fraction transformée durant le temps  $t$  à la température absolue  $T$   
 $k$ : la constante de vitesse qui obéit à une relation de type d'Arrhenius  
 $k(T) = k_0 \exp(-Q/RT)$  et qui dépend de la vitesse de la germination et de la croissance  
 $f(x)$ : une fonction empirique qui décrit le mécanisme de la transformation.

Nous allons opérer sans choisir a priori la fonction  $f(x)$ , nous allons seulement supposer que cette fonction ne varie pas lors de la transformation d'une fraction donnée. Cela nous permet d'obtenir une valeur significative de l'énergie d'activation en la déterminant indépendamment de la fonction empirique  $f(x)$ . Puisque  $x$  et  $t$  sont reliés par une relation, il est possible de choisir  $t$  comme variable dépendante. La relation (I.8) peut s'écrire sous la forme  $dt = k(T)^{-1} f(x)^{-1} dx$ . Donc le temps nécessaire pour transformer une fraction donnée  $x$  est:

$$t_x = k(T)^{-1} \int_0^x f(x)^{-1} dx \quad (1.9)$$

où l'intégrale a une valeur numérique constante tant que la fonction  $f(x)$  ne change pas dans l'intervalle de températures considéré. Donc  $t_x = k_0^{-1} \exp(Q/RT) C_1$  et en prenant le logarithme nous obtenons :

$$\ln t_x = \frac{Q}{RT} + C_2 \quad (1.10)$$

Il faut donc mesurer pour une même fraction transformée  $x$ , le temps nécessaire et la température à laquelle la transformation de la fraction donnée est achevée. L'ensemble de mesures obtenues par les expériences faites à différentes vitesses de chauffage-refroidissement, permet d'avoir la variation de  $\ln t_x$  en fonction de  $1/T$ . Si  $k_0$ , faisant partie de la constante  $C_2$ , et l'énergie d'activation  $Q$  sont constantes lors de la transformation de la fraction fixée  $x$ , la variation de  $\ln t_x$  en fonction de  $1/T$  est linéaire. Par conséquent, nous pouvons déduire la valeur de l'énergie d'activation pour transformer la fraction fixée  $x$ , en déterminant la pente de la droite  $\ln t_x = f(1/T)$ .

### II.5.2 Détermination de l'énergie d'activation par la méthode de Kissinger.

Kissinger a montré [90] que la variation de la température du pic peut être utilisée afin de déterminer l'énergie d'activation de la transformation. Cette méthode repose sur le fait que la déflexion de la courbe obtenue par DSC à la température du pic se fait quand la vitesse de transformation est maximale. Elle a été appliquée pour les transformations du premier ordre et vitesse de chauffage-refroidissement constante. Henderson [91] a analysé et généralisé cette méthode. Il a montré qu'elle est valable pour d'autres types de transformation, non seulement pour la température du pic, mais aussi pour les températures correspondantes aux mêmes fractions transformées. La température du pic est une température particulière:

- c'est la température qui correspond, pour les transformations qui obéissent à l'équation de Johnson-Mehl-Avrami, à un taux de transformation d'environ 60%
- elle permet une mesure plus précise car elle est plus facilement déterminable.

Cette méthode exploite une relation établie entre la température du pic de la courbe DSC et la vitesse de chauffage-refroidissement utilisée pour effectuer l'expérience.

La relation sur laquelle repose cette méthode est la suivante:

$$\ln \frac{\alpha}{T_p^2} = \frac{Q}{RT_p} + c^{te} \quad (1.11)$$

avec	$\alpha$ :	vitesse de chauffage-refroidissement
	$T_p$ :	Température absolue au pic
	$Q$ :	énergie d'activation
	$R$ :	constante des gaz parfaits

Elle est valable pour des expériences non-isothermes dont la vitesse de chauffage-refroidissement est constante. Des conditions particulières doivent être satisfaites pour que la relation de Kissinger soit applicable. Henderson a montré que cette relation est valable particulièrement quand la vitesse de la transformation dépend seulement des variables d'état : la température et la fraction transformée. C'est le cas des transformations isocinétiques.

### II.5.3 Analyse de la cinétique de la transformation par l'équation de Johnson-Mehl-Avrami

La cinétique de la transformation peut être décrite par l'équation de Johnson-Mehl-Avrami:

$$x(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (I.12)$$

avec	$x$ :	fraction transformée pendant le temps $t$
	$K$ :	fonction de la température dépendant de la vitesse de la germination et de la croissance
	$n$ :	exposant décrivant la vitesse de la germination et la morphologie de la croissance

Certaines conditions doivent être satisfaites pour appliquer la relation (I.12), comme:

- 1- transformation isotherme
- 2- germination spatiale au hasard
- 3- cinétique linéaire de croissance

Cette équation ne peut être utilisée qu'approximativement pour le début de la transformation de croissance contrôlée par la diffusion, pour lesquelles l'hypothèse 3- n'est pas satisfaite [92].

L'équation que l'on a utilisée, pour effectuer cette étude de la cinétique non isotherme de la transformation dans nos alliages, est déduit de l'équation générale de l'évolution de la transformation (I.8) et de celui de Johnson-Mehl-Avrami (I.12). Elle a la forme :

$$\frac{dx}{dt} = n K^{1/n} (1-x) [\ln(1-x)]^{(n-1)/n} \quad (I.13)$$

En identifiant les équations (I.8) et (I.13) nous pouvons déduire la fonction de Johnson-Mehl-Avrami.

$$f(x) = (1-x)[\ln(1-x)]^{(n-1)/n} \quad (I.14)$$

Henderson [91] a montré que, sous certaines conditions, l'analyse de Johnson-Mehl-Avrami peut être appliquée, même dans le cas d'expériences non-isothermes, particulièrement si l'on montre que la vitesse de la transformation ne dépend que des variables d'état : la fraction transformée et la température T et non de l'histoire thermique. Un exemple d'un système permettant l'application de l'équation (I.12), dans le cas de transformation non-isothermes, est celui dont la germination se fait tout au début de la transformation et par la suite la vitesse de la germination devient nulle [93].

A partir des courbes expérimentales  $x=f(t)$ , on détermine la vitesse de la transformation  $dx/dt$ . En utilisant la valeur d'énergie d'activation déterminée par la méthode de Kissinger, les valeurs de  $k_0 f(x)$  pour différentes valeurs de la fraction transformée peuvent être déduites. Ainsi les courbes expérimentales  $\ln k_0 f(x)$  et celle de la fonction de Johnson-Mehl-Avrami pour différentes valeurs de n, peuvent être tracées en fonction de  $-\ln(1-x)$  et comparées. Par conséquent la valeur de l'exposant "n", pour lequel l'équation (I.12) décrirait mieux la transformation, peut être déterminé.

## II.6 ESSAIS MECANIQUES

Des essais mécaniques ont été effectués avec les trois alliages ayant subi auparavant le traitement thermique suivant : 820°C + trempé à l'eau + 300°C 30 minutes + refroidissement lent à l'air. Les éprouvettes de traction ont été préparées à partir des barres extrudées. La forme de ces éprouvettes et les dimensions sont données dans la figure II.3.

Les éprouvettes de traction ont été polies mécaniquement puis électropolies dans une solution de 40% acide orthophosphorique dans l'eau. Les essais mécaniques ont été effectués en traction, jusqu'à la rupture, en vitesse de déformation imposée de  $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ .

Des essais de charge-décharge en contrainte pour différentes températures ( $T < M_f$ ,  $A_s < T < M_s$ ,  $T > A_f$ ) ont également été effectués, en utilisant la même vitesse de déformation aussi bien lors de la charge que lors de la décharge de l'éprouvette. Ce sont des expériences qui mettent ainsi en évidence l'aspect pseudoélastique du comportement mécanique de ces alliages à l'état austénitique et l'effet partielle pseudoélastique lorsque les deux phases (martensite et austénite) coexistent. Les essais mécaniques ont été réalisés à l'aide d'une machine universelle Schenck RSA 100. Par ailleurs une acquisition directe des données sur une table traçante (X,Y) nous permet d'obtenir la variation de la force en fonction de l'allongement.

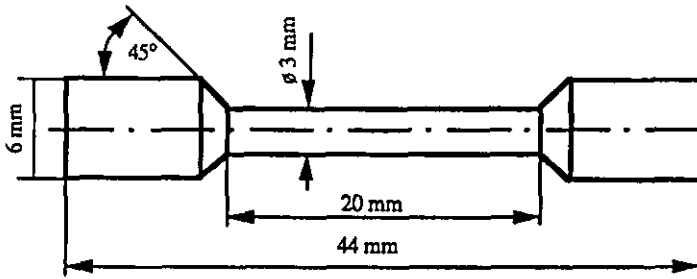


Figure II.3: Eprouvette utilisée pour les essais de traction à différentes températures et pour les essais de charge-décharge en contrainte sur la machine de traction "Schenck".

Les essais mécaniques et ceux de charge-décharge en contrainte à haute température ont été effectués sous atmosphère contrôlée d'argon. Une enceinte thermique, adaptée sur la machine de traction, permet une variation homogène de la température de l'échantillon sur un domaine de température compris entre la température ambiante et 700°C. La température est contrôlée par l'intermédiaire de deux thermocouples: un placé dans le four et l'autre dans le mordache de l'éprouvette.

## II.7 PREPARATION DES ECHANTILLON ET OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES

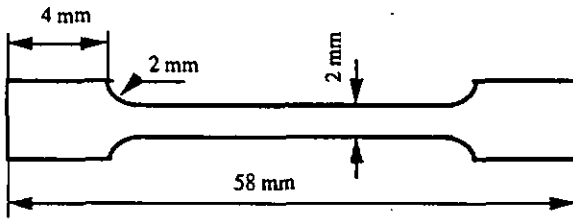
### II.7.1. Microscopie optique.

Les échantillons observés en microscopie optique ont été préparés de la même façon que ceux préparés pour l'analyse en diffraction des rayons-x, en prenant la précaution d'effectuer l'enrobage dans un bac à glace pour qu'une transformation martensitique n'ait pas lieu lors du dégagement de chaleur produit durant le durcissement de la résine. Des échantillons préparés avec les trois alliages extrudés, ayant subi différents traitements thermiques (bétatisation + trempé avec ou sans recuit à 300°C) ont été observés au microscope optique du type "Polyvar" en lumière polarisée. Cette dernière permet d'obtenir un contraste provenant de la différence d'orientation cristallographique entre grains ou lamelles de la martensite. La différence entre la martensite thermique et celle induite par contrainte a été observée sur des échantillons préparés à partir des têtes, non-déformées et des jauges, parties déformées des éprouvettes de traction.

Une machine de traction, élaborée dans notre laboratoire, montée sur le microscope optique, nous a permis d'observer les changements structuraux in-situ à température constante, lors de la



**Figure II.4:** Dispositif d'essais de charge-décharge en contrainte in-situ au microscope optique  
(1) Capteur de force, (2) Corps chauffant, (3) Epreuve, (4) Mordaches.



**Figure II.5.** Epreuve utilisée pour les expériences in-situ au microscope optique. L'épaisseur de l'épreuve utilisée est de 1 mm, les autres dimensions y sont indiquées.

déformation de nos alliages à l'état martensitique et austénitique, ainsi que les changements structuraux lors de la transformation induite thermiquement, sans charge. Dans la figure II.4 est présenté ce dispositif de traction. L'épreuve plate, dont la forme et les dimensions sont données dans la figure II.5, est placée sur le corps chauffant et fixée par les mordaches à l'aide de deux vis. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple placé à l'intérieur du corps chauffant, dans la partie interne de la surface d'appui de l'épreuve. La force exercée est contrôlée par le capteur de force avec une précision de  $\pm 5$  N.

### 11.7.2 Microscopie électronique en transmission.

La microscopie électronique en transmission permet d'observer finement la microstructure des matériaux. Le microscope utilisé est du type "Philips CM12" muni de porte objets simple et double tilt. Nous avons cherché à comparer, d'une part, la nature et la quantité des défauts et d'autre part, la taille et le type des domaines ordonnés (B2 et  $\text{DO}_3$ ), des alliages ayant subi les deux traitements thermiques suivant:

1° 820°C + trempe à l'eau

2° 820°C + trempe à l'eau + 300°C 1/2 heure + refroidissement à l'air

Nous avons procédé à la préparation des lames minces de la façon suivante:

- usinage de barreaux extrudés d'alliages afin d'obtenir des cylindres de 3 mm de diamètre
- traitement thermique de la pièce
- coupe de l'échantillon d'épaisseur d'environ 300  $\mu\text{m}$
- préamincissement mécanique de disques
- polissage électrolytique par jet de solution acide sous les conditions suivantes:
  - électrolyte: 75% méthanol, 20%  $\text{HNO}_3$ , 5% glycol butylique
  - tension: 9-12V
  - température: -20 à -30°C

Le plan invariant étant un plan commun des structures martensitiques et austénitiques il nous est possible d'observer les domaines ordonnés de la structure austénitique (même que l'alliage est en état martensitique) et en déduire le type d'ordonnance de la structure martensitique. Ainsi l'observation de domaines ordonnés se fait en choisissant un axe de zone  $[001]_{\beta}$ , correspondant à la perpendiculaire à un plan  $(001)_{\beta}$  de l'austénite, et également plan basal de la martensite.

### 11.7.3 Microscopie électronique à balayage.

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage du type Cambridge Stereoscan 360 équipé d'un EDS, afin d'observer les surfaces de ruptures des échantillons ayant subi des essais de traction. Les observations ont été effectuées en mode d'électrons secondaires qui produit un contraste provenant de la topographie de la surface de rupture de l'échantillon.

## RESULTATS

### III.1. ASPECTS MICROSTRUCTURAUX DES ALLIAGES ET DE LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

Les observations par microscopie optique, microscopie électronique en transmission et les analyses par diffractométrie de rayons-x des trois alliages ont montré l'effet des traitements thermiques sur la structure martensitique des alliages.

#### III.1.1. Influence des traitements thermiques sur la microstructure

Nous avons donc trois alliages dont la concentration en Mn et Cu varie de 1% en poids d'un alliage à l'autre, les autres éléments ayant une concentration constante.

Dans la figure III.1, un exemple de la structure des alliages extrudés, observée par microscopie optique, est présenté. Ces observations révèlent la présence de lamelles de martensite; la structure des trois alliages, extrudés à 820°C, paraît monphasée. La taille de grains des alliages extrudés ne varie pas lorsque la concentration en Mn varie; elle est de l'ordre de 100µm.

Les trois alliages sont constitués de grains équiaxes dont la taille est stable, indépendamment des traitements thermiques que les alliages aient pu subir:

- recuit de bétatisation suivi d'une trempe à l'eau
- recuit de bétatisation suivi d'une trempe à l'eau + recuit à une température variant entre 200 et 400°C suivi d'un refroidissement lent à l'air

Des exemples d'observation par microscopie optique des trois alliages sont montrés dans la figure III.2. Elles confirment que la taille de grains est sensiblement la même malgré la variation de la concentration du Mn ou le traitement thermique subi. L'addition du Mn et du B a réduit sensiblement la taille de grains par rapport à celle des alliages conventionnels. Elle est d'environ  $100 \pm 20 \mu\text{m}$ , bien inférieure à la taille de grains des alliages CuAlNi qui est de l'ordre de plusieurs millimètres [73].

Les observations microstructurales par microscopie optique ne révèlent pas de différence notable entre les alliages trempés et ceux recuits. Dans tous les cas la structure des alliages à température ambiante est martensitique; la martensite est caractérisée par la présence de plusieurs variantes autoaccommodantes d'orientations différentes. L'aspect métallographique de la structure martensitique, des trois alliages trempés ou recuits, est illustré dans la figure III.2. La variation de la concentration de Mn dans nos alliages ne semble pas avoir une influence sur la morphologie des lamelles de martensite. Dans cette figure nous présentons également un cas typique de la structure d'un alliage trempé; c'est l'alliage M14. La seule différence, difficilement observable en microscopie optique, pourrait être l'épaisseur des lamelles de la martensite et leur densité.



Figure III.1: Observation en microscopie optique de la structure martensitique d'un alliage extrudé (cas de l'alliage M15).



Figure III.2: Observation par microscopie optique de la structure des trois alliages. La taille de grains est sensiblement la même malgré la concentration différente du Mn ou le traitement thermique subi:  
(a) Alliage M14 trempé depuis 820°C, (b) Alliage M15 recuit à 300°C pendant 30 minutes, (c) Alliage M16 recuit à 300°C pendant 30 minutes, (d) Détails de la structure martensitique induite thermiquement.

Des précipités distribués uniformément sont présents dans tous les alliages. Les observations en microscopie optique ne révèlent de différence ni dans leur taille ni dans leur densité. Un exemple typique de la distribution de ces précipités dans la matrice martensitique est présenté dans la figure III.3. La taille moyenne de ces particules est d'environ 1-2  $\mu\text{m}$ . Parmi les différents traitements thermiques utilisés sur les alliages, aucun d'entre eux n'a eu d'influence particulière sur ces précipités.

Les diffractogrammes de rayons-x indexés, des trois alliages trempés depuis 820°C et 900°C, sont présentés dans la figure III.4. Ils mettent en évidence que la structure des alliages est monophasée 18R. Grâce à la comparaison avec des spectres obtenus dans des études précédentes [63, 65], la structure orthorhombique 18R a pu être identifiée dans tous les alliages. La structure des alliages étant monophasée, orthorhombique et ordonnée montre (voir I.4.1 et I.4.2) que la bêta-tisation des alliages est réalisée lors du recuit effectué durant 30 minutes aussi bien à 820°C qu'à 900°C.

Les spectres de rayons-x obtenus avec les alliages trempés depuis 820°C puis recuits à 300°C pendant 30 minutes sont présentés dans les figures III.5. De nouveau leur indexation a montré que la structure est orthorhombique 18R pour les trois alliages. Ceci a été confirmé par microscopie électronique en haute résolution [88, 94]. Les franges obtenues dans ces images présentent la périodicité de l'empilement de groupes de trois plans atomiques compacts. La distance entre deux franges est d'environ 0.64nm. Ce résultat est cohérent avec la structure 18R dont la maille cristalline est constitué de six empilements dans la direction c.

Les paramètres de la maille cristalline des alliages recuits 30 minutes à 300°C après la trempe à l'eau, sont déterminés à partir de ces spectres et présentés dans le tableau III.2. Nous remarquons que le rapport a/b est inférieur à  $\sqrt{3}/2$ , provenant d'une distorsion de la maille, particulièrement dans la direction b. Cela est dû à la présence d'atomes de Mn et du fait que la structure est ordonnée.

Paramètres de maille	M14	M15	M16
a(nm) $\pm$ 0.001	0.443	0.444	0.443
b(nm) $\pm$ 0.003	0.525	0.526	0.529
c(nm) $\pm$ 0.002	3.807	3.812	3.811

**Tableau III.2:** Paramètres de la maille cristalline des alliages trempés depuis 820°C puis recuits à 300°C pendant 30 minutes.

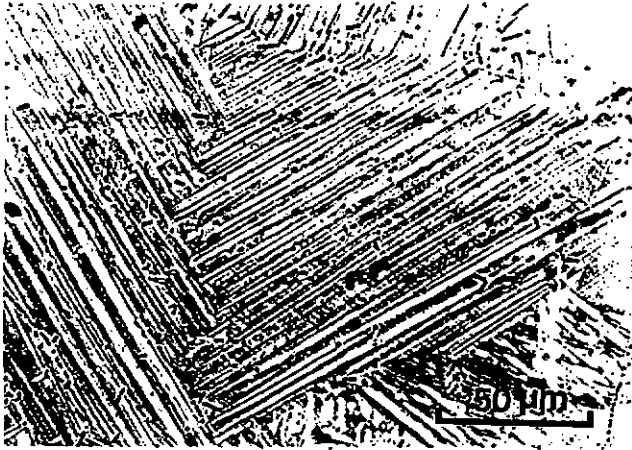
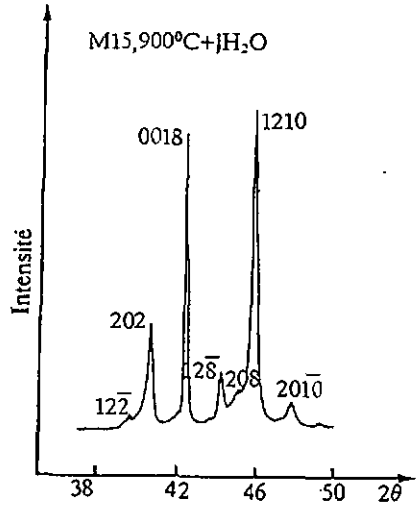
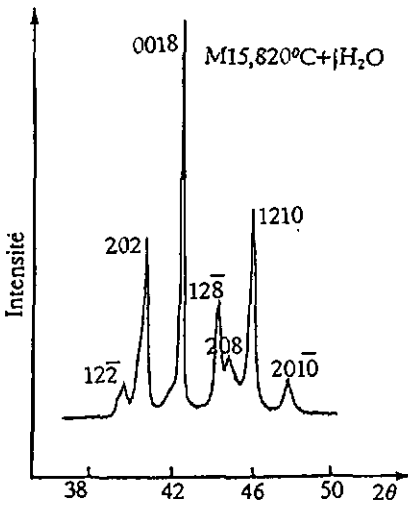
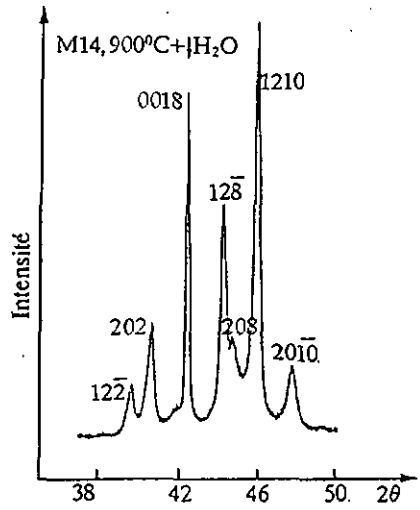
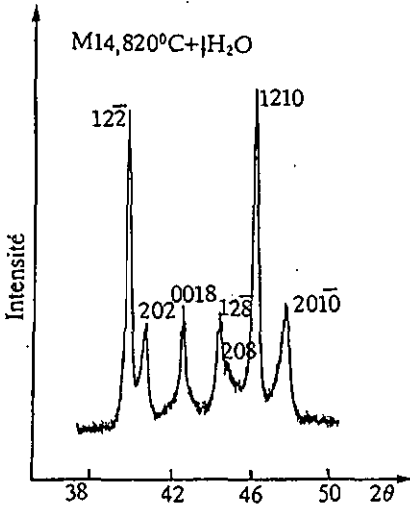


Figure III.3: Exemple typique de la distribution des précipités dans la matrice martensitique de l'alliage.



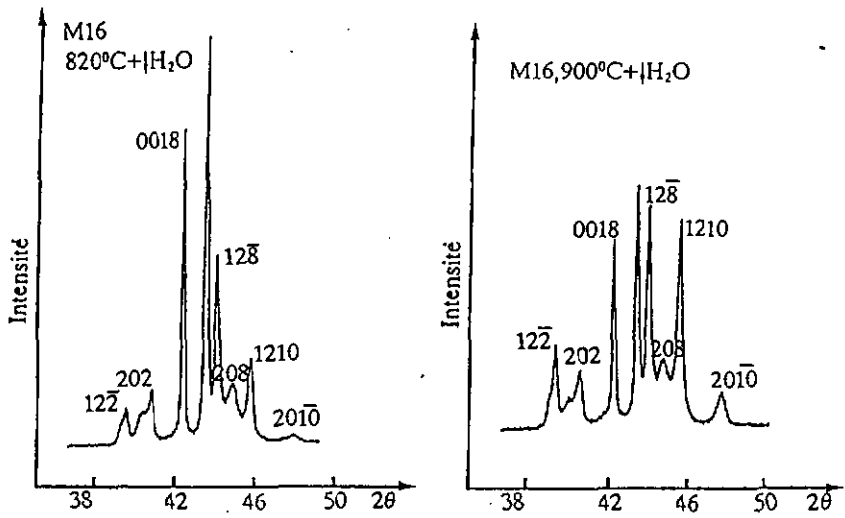


Figure III.4: Diffractogrammes de rayons-x indexés suivant la structure 18R des trois alliages, trempés depuis 820°C et 900°C.

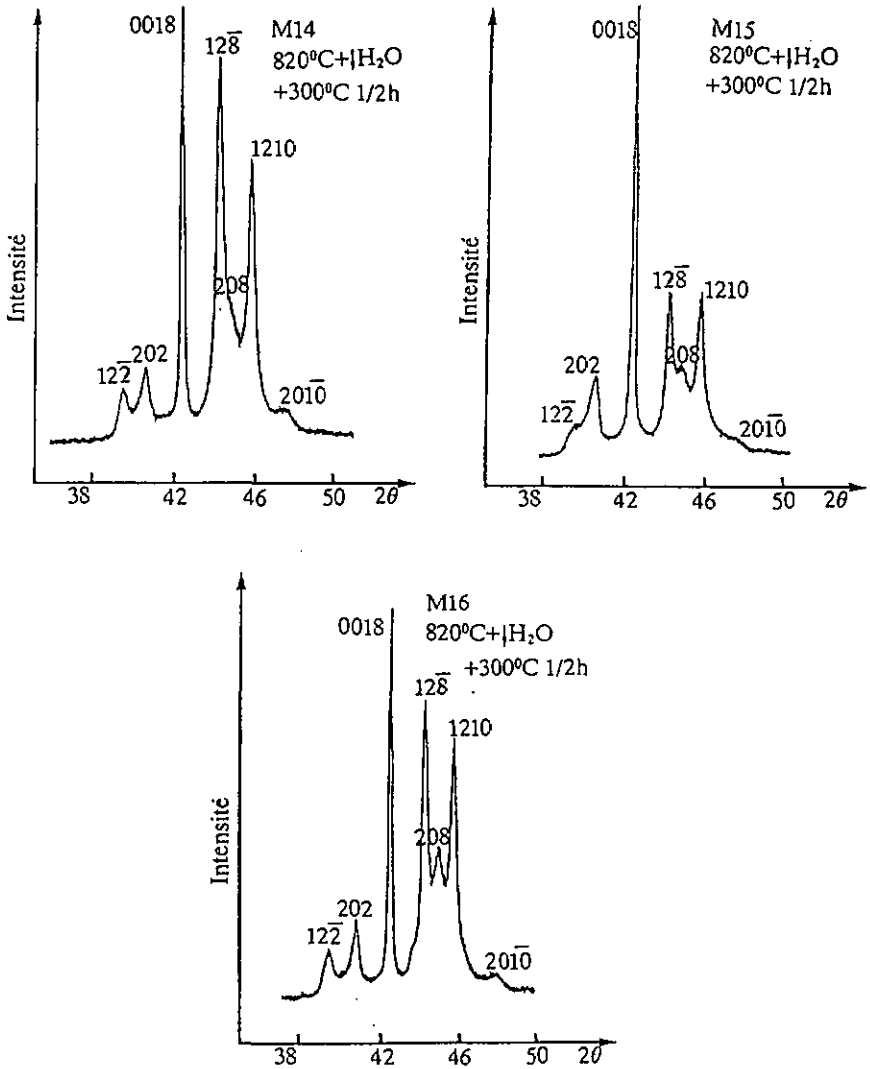


Figure III.5: Diffractogrammes de rayons-x des alliages trempés depuis 820°C suivi d'un recuit à 300°C pendant 30 minutes.

Un aspect général et typique de la structure maclée des alliages à l'état martensitique, observée par microscopie électronique en transmission, est présenté dans la figure III.6. Des variantes autoaccommodantes de martensite, contenant des micromacles et une structure tachetée (tweed), y sont montrées. Généralement les alliages, qu'ils soient trempés ou recuits, ont une structure ordonnée. Cela est mis en évidence grâce à l'observation de domaines ordonnés B2 et DO<sub>3</sub> qui sont présentés dans la figure III.7. L'observation des domaines ordonnés est effectuée en champ noir utilisant la tache de superréseau (002) et (111) respectivement pour les domaines B2 et DO<sub>3</sub> [95]. Il s'agit de l'ordonnance de la structure de la phase mère, dont est héritée l'ordonnance de la phase martensitique. Ces observations nous ont également permis de confirmer la structure de nos alliages à l'état martensitique: l'ordonnance du type 18R de la structure martensitique est héritée de l'ordonnance du type DO<sub>3</sub> de la structure austénitique.

### III.1.2. Etat d'ordre de la structure des alliages

#### III.1.2.1 Influence de la température de la bétatisation sur l'état d'ordre de la structure des alliages

Les spectres obtenus par diffractométrie de rayons-x des trois alliages, présentent la caractéristique de dédoublement de certains pics, due à l'ordonnance de la structure. Ce phénomène provient de la distorsion des plans denses de la structure lors de la mise en ordre (voir I.4.3). Les familles de plans du type (12 $\bar{8}$ ), (20 $\bar{8}$ ) présentent des pics de diffraction identiques lorsque la structure est désordonnée. Or un dédoublement de ces pics a lieu lorsque la structure devient ordonnée. C'est par la mesure de la distance entre ces pics dédoublés (voir spectres de la figure III.4), présentant la différence de la distance interplanaire de plans qui ont diffracté les rayons-x, que l'on peut évaluer, de façon qualitative, l'état d'ordre de l'alliage. La variation du dédoublement des pics en fonction de la température de bétatisation, donne une indication de la variation de l'état d'ordre des alliages lorsqu'ils sont trempés depuis différentes températures de bétatisation.

Ainsi, après une indexation des spectres obtenues par diffraction des rayons-x, nous avons mesuré la distance  $\Delta d$  entre les pics dédoublés des familles des plans 12 $\bar{2}$ -20 $\bar{2}$ , 12 $\bar{8}$ -20 $\bar{8}$ , 1210-201 $\bar{0}$ . Nous avons comparé la distance  $\Delta d$  mesurée entre les pics dédoublés pour les alliages trempés après avoir été bétatisés à 820°C et à 900°C. Les valeurs obtenues sont montrées dans le tableau III.3.

Différentes valeurs de dédoublement des pics, obtenues avec les alliages bétatisés à différentes températures, impliqueraient des différences de l'état d'ordre des alliages. Nous remarquons que

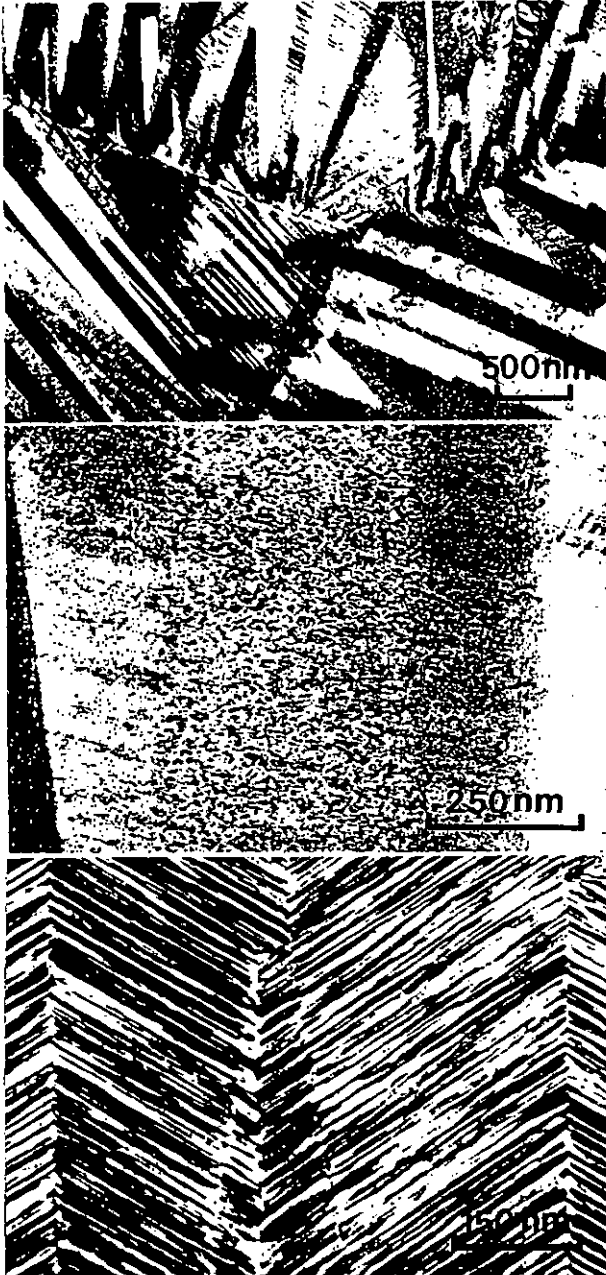


Figure III.6: Aspect général, typique de la structure maclée des alliages à l'état martensitique, observé par microscopie électronique en transmission.

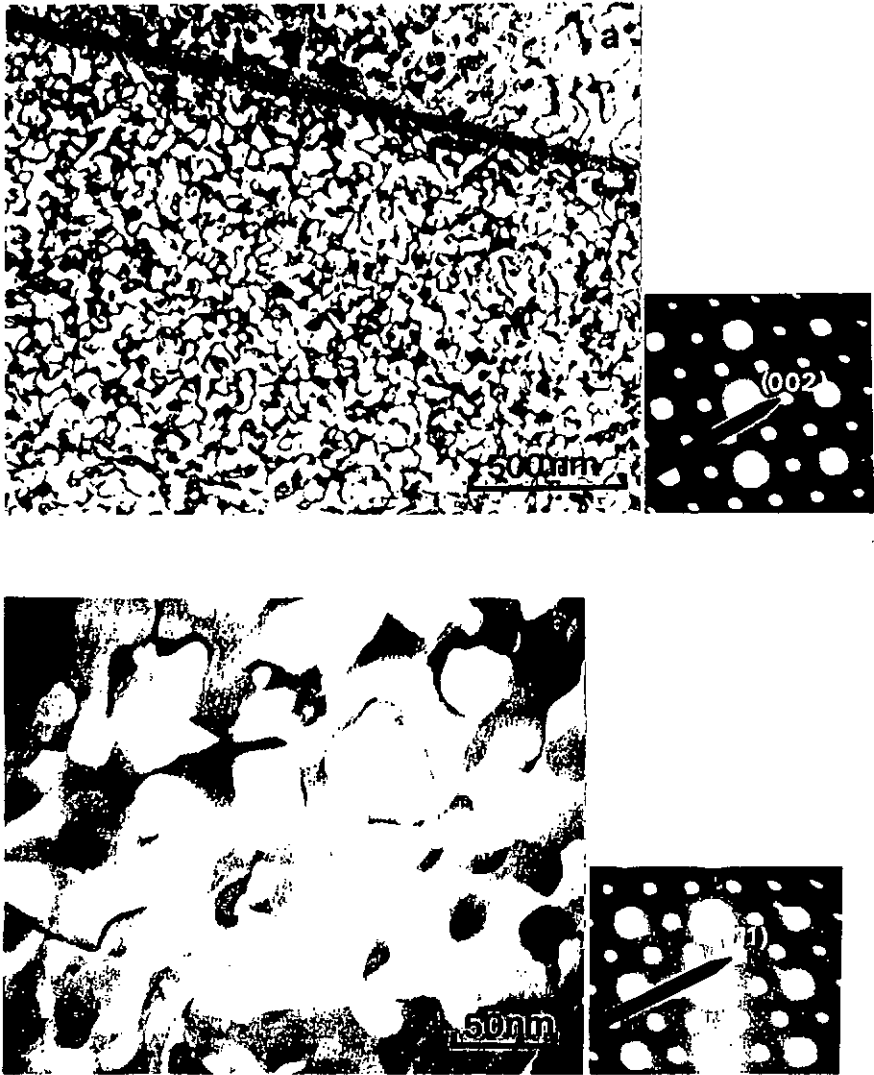


Figure III.7: Domaines ordonnés de type B2 (a) et DO<sub>3</sub> (b) présents dans les trois alliages recuits après la trempe depuis 820°C. Images obtenus en champs noir, axe de zone  $(1\bar{1}0)$ .

ces valeurs restent constantes. Donc l'état d'ordre obtenu après trempe ne varie pas lorsque la bétatisation est effectuée dans l'intervalle de la température 820°C-900°C.

$\Delta d(10^{-3}\text{nm})$	820°C+ Trempe			900°C+ Trempe		
	M14	M15	M16	M14	M15	M16
$\Delta d_{12\bar{2},202}$	4.8	5.4	6.5	4.4	5.3	6.4
$\Delta d_{12\bar{8},208}$	2.2	2.3	3.3	2.1	2.5	3.4
$\Delta d_{1210,20\bar{1}0}$	6	6.9	7.9	5.7	6.9	7.9

**Tableau III.3:** Valeurs de la distance  $\Delta d$  de dédoublement des pics après trempe depuis différentes températures de bétatisation.

Des expériences de cyclage thermique effectuées par calorimétrie jusqu'à 750°C, nous ont fourni des informations supplémentaires concernant la transformation d'ordre B2 - DO<sub>3</sub>. Une de ces courbes typiques est présentée dans la figure III.8. Tous les alliages présentent des pics correspondant à la transformation DO<sub>3</sub> et B2; lors du chauffage ils présentent la perte respective de leur ordre DO<sub>3</sub> et B2. Par contre, lors du refroidissement, ils témoignent de la mise en ordre respective B2 et DO<sub>3</sub>. Nous pouvons constater que la mise en ordre de la structure suivant le type DO<sub>3</sub> s'effectue à partir de 450°C et se termine avant d'atteindre la température 300°C. Par contre, la perte d'ordre DO<sub>3</sub> commence à des températures plus basses, légèrement supérieures à 300°C. L'ordonnance B2 lors de refroidissement ainsi que la perte de cette ordonnance lors du chauffage s'effectuent dans l'intervalle de températures 450°C-500°C.

### III.1.2.2 Influence du temps de recuit et du cyclage thermique sur l'état d'ordre de la structure des alliages.

Nous allons décrire dans la section suivante les résultats des analyses thermiques qui ensemble avec les résultats décrites ci-dessus montrent que le recuit à 820°C assure la bétatisation de nos alliages. Pour cette raison nous avons étudié l'influence du temps de recuit à 300°C après la trempe depuis 820°C et également l'influence du cyclage thermique entre 30 et 300°C sur l'état d'ordre de la structure des alliages.

L'évaluation de l'état d'ordre de la structure martensitique, des alliages recuits à 300°C pendant un intervalle de temps évoluant de 15 minutes à 60 minutes, a été obtenue en mesurant la distance  $\Delta d$  entre les pics dédoubletés des spectres de rayons-x. La variation de la distance de dédoublement des

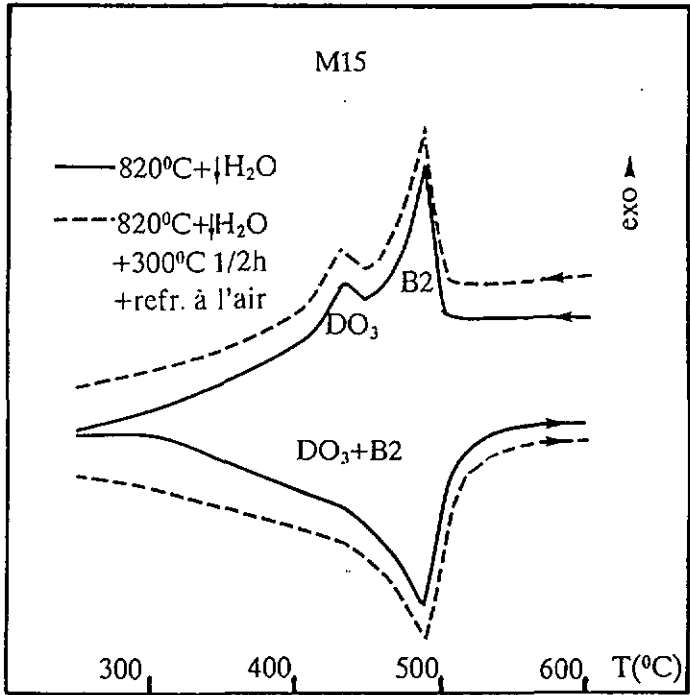


Figure III.8: Expériences de cyclage thermique effectuées par calorimètre jusqu'à  $750^{\circ}\text{C}$  qui mettent en évidence la mise en ordre (durant le refroidissement) et la perte de l'ordre (durant le chauffage) de type B2 et  $\text{DO}_3$ .

paires de pics 122-202, 128-208, 1210-2010 en fonction du temps de recuit est illustrée dans la figure III.9.a,b,c. Ces courbes montrent que les valeurs de  $\Delta d$  sont plus faibles lorsque le recuit à 300°C dépasse 1h. L'état d'ordre de l'alliage M14, dont la concentration de Mn est la plus faible, suit une évolution différente lors du recuit, en comparaison des alliages M15 et M16, qui sont eux plus riches en Mn. Compte tenu des imprécisions expérimentales les valeurs de dédoublement des pics  $\Delta d$  des alliages M15, M16 augmentent après le recuit à 300°C durant jusqu'à 60 minutes, tandis que celles de l'alliages M14 diminuent continuellement lorsque la trempe de l'alliage depuis 820°C est suivi d'un recuit à 300°C.

La diminution du degré d'ordre de l'alliage M14 est mesurable même pendant le cyclage thermique. La variation du dédoublement des pics lors du cyclage thermique est présentée dans la figure III.9.d. Les valeurs de la distance entre les pics dédoublés des alliages M15 et M16, recuits à 300°C pendant 30 minutes après la trempe depuis 820°C, restent constantes lors du cyclage thermique effectué entre 30°C et 300°C, mais celles de l'alliage M14, ayant subi le même traitement thermique, diminuent d'un cycle thermique à l'autre. L'état d'ordre de la structure des alliages M15 et M16, après le recuit à 300°C pendant 30 minutes, semble donc être le meilleur que l'on puisse obtenir et sa stabilité est très bonne lors du cyclage thermique.

Nous pouvons également constater que les mesures d'écartement des pics varient en fonction de la teneur de Mn dans l'alliage. Elles sont plus élevées dans les alliages les plus riches en Mn. Ceci indique que la concentration croissante de Mn aide à obtenir un meilleure état d'ordre de la structure.

### III.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE BETATISATION ET DE LA TREMPE SUR LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

Le but de ces expériences est d'étudier l'influence de la température de recuit et du temps de maintien à cette température, sur la transformation martensitique des alliages. Ces expériences sont nécessaires car le diagramme de phase des alliages ternaires CuAlNi est certainement modifiés par l'adjonction du Mn et du B. Dans la section précédente nous avons déjà décrit l'effet de la température de bétatisation sur l'état d'ordre des alliages. Nous allons voir plus en détail cet effet sur la transformation martensitique en étudiant la variation des températures de transformation et de l'enthalpie de la transformation.

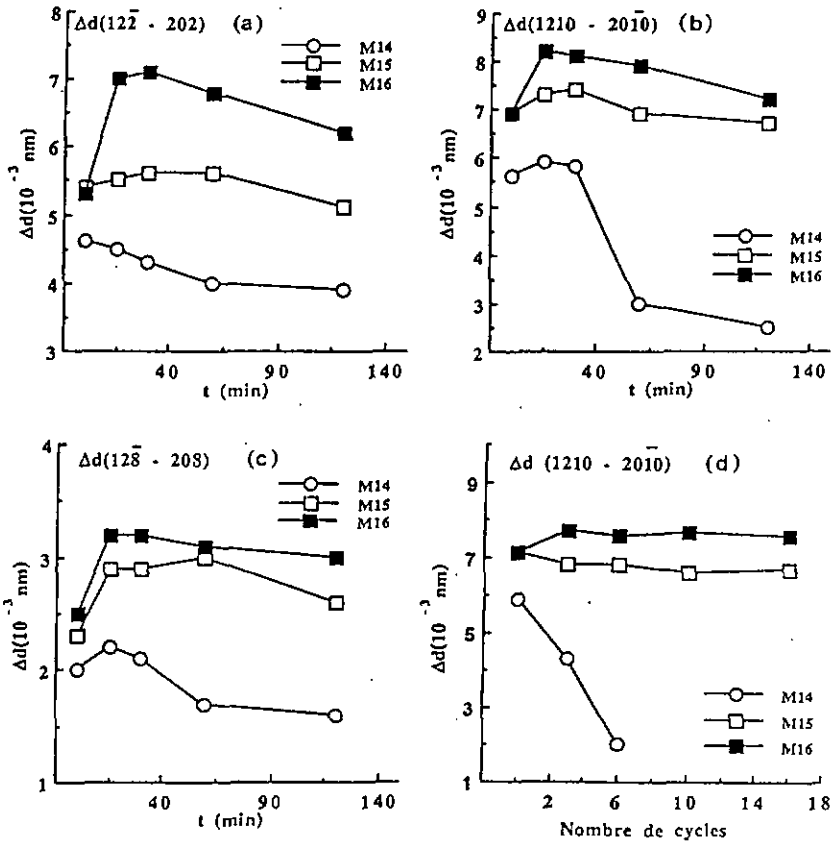


Figure III.9: Variation de la distance  $\Delta d$  caractérisant le dédoublement de paires de pics  $12\bar{2}-20\bar{2}$ ,  $12\bar{8}-20\bar{8}$ ,  $12\bar{1}0-20\bar{1}0$  :

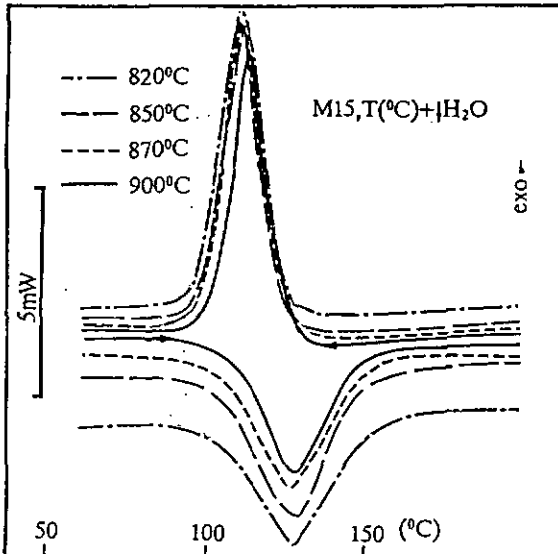
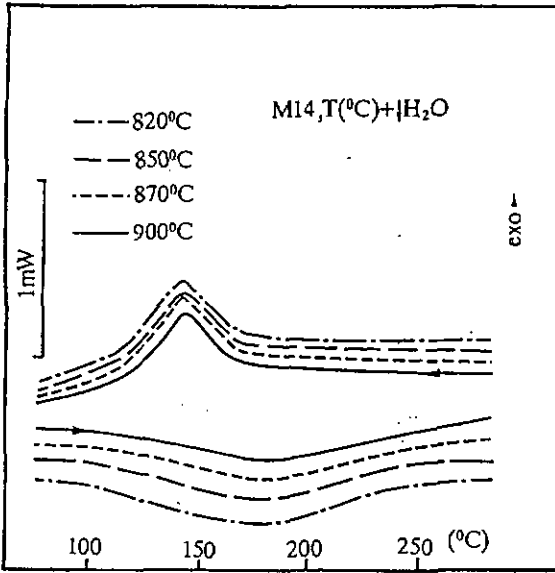
(a), (b), (c) en fonction du temps de recuit à  $300^{\circ}\text{C}$ .

(d) en fonction du nombre de cycles thermiques entre  $30$  et  $300^{\circ}\text{C}$ .

### III.2.1. Caractérisation de la transformation martensitique après bétatisation des alliages à différentes températures

Les trois alliages ont été bétatisés à quatre températures différentes: 820°C, 850°C, 870°C, 900°C pendant 30 minutes puis trempés à l'eau. Nous avons ensuite effectué des analyses thermiques, au moyen d'un calorimètre différentiel à balayage. Les courbes DSC obtenues avec les alliages M14 et M15 sont présentées dans la figure III.10. Nous constatons, en tenant compte de l'imprécision expérimentale, que ces courbes obtenues après bétatisation à différentes températures sont semblables. Notons que les échelles du flux de chaleur des courbes présentées ne sont pas les mêmes. Nous avons mesuré l'enthalpie de transformation du premier cycle thermique, après bétatisation de chaque alliage depuis les températures mentionnées ci-dessus. La variation de l'enthalpie de la transformation est illustrée graphiquement dans la figure III.11. En tenant compte de l'imprécision que l'on a lors de la mesure de l'enthalpie de transformation ( $\pm 0.2\text{J/g}$ ) due à la détermination de la ligne de base, nous pouvons constater que ces valeurs restent constantes. Elles sont d'environ 6J/g pour les alliages M15, M16 et de 3J/g pour l'alliage M14. Si l'on juge par le taux de la transformation achevée, les différentes températures de bétatisation, n'apportent pas de différence dans la transformation martensitique des alliages.

L'enthalpie de transformation n'étant pas la seule grandeur caractérisant la transformation, aussi avons nous étudié la variation des températures de transformation en fonction des températures de bétatisation des alliages. Elles ne présentent pas de variation sensible lorsque la bétatisation est effectuée aux différentes températures précitées. La figure III.11. présente également la variation des deux températures de transformation,  $A_s$  et  $M_s$ . Toutes les mesures ont été effectuées pour le premier cycle thermique après la trempe à l'eau depuis la température de bétatisation. Comme nous pouvons le constater par les courbes DSC l'alliage M14 présente une transformation très étalée et cela rend plus difficile la détermination avec précision des températures de transformation. La température  $A_s$  est de l'ordre de 120°C, 90°C et 55°C respectivement pour les alliages M14, M15, M16 après trempe effectuée depuis les quatre différentes températures de bétatisation. La température  $M_s$  reste également constante malgré les différentes températures de bétatisation. Elle est de l'ordre de 170°C, 150°C et 80°C respectivement pour ces mêmes alliages M14, M15, M16. La comparaison de toutes les températures de transformation nous permet aussi de constater que l'étalement et l'hystérésis de la transformation sont les mêmes après bétatisation des alliages à différentes températures variant de 820 à 900°C. Ainsi, les résultats des analyses thermiques confirment les résultats obtenus par la diffraction des rayons-x. La structure des alliages étant déjà monophasé  $\beta$  à 820°C, l'augmentation de la température de bétatisation apparaît sans importance pour la transformation.



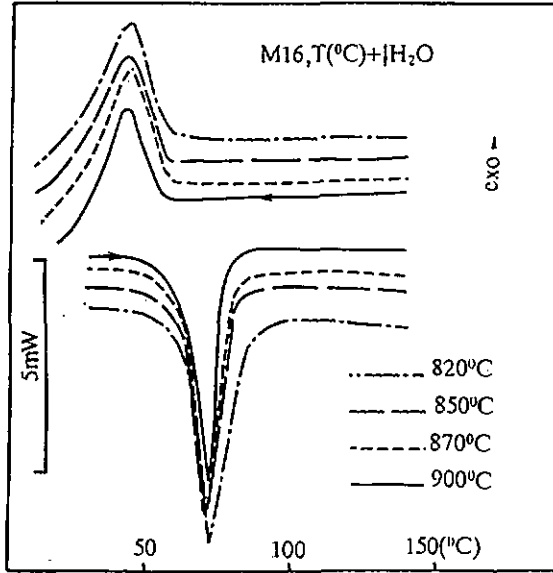


Figure III.10: Courbes DSC obtenues avec les alliages bétatisés à quatre températures 820°C, 850°C, 870°C, 900°C pendant 30 minutes, suivis d'une trempe à l'eau.

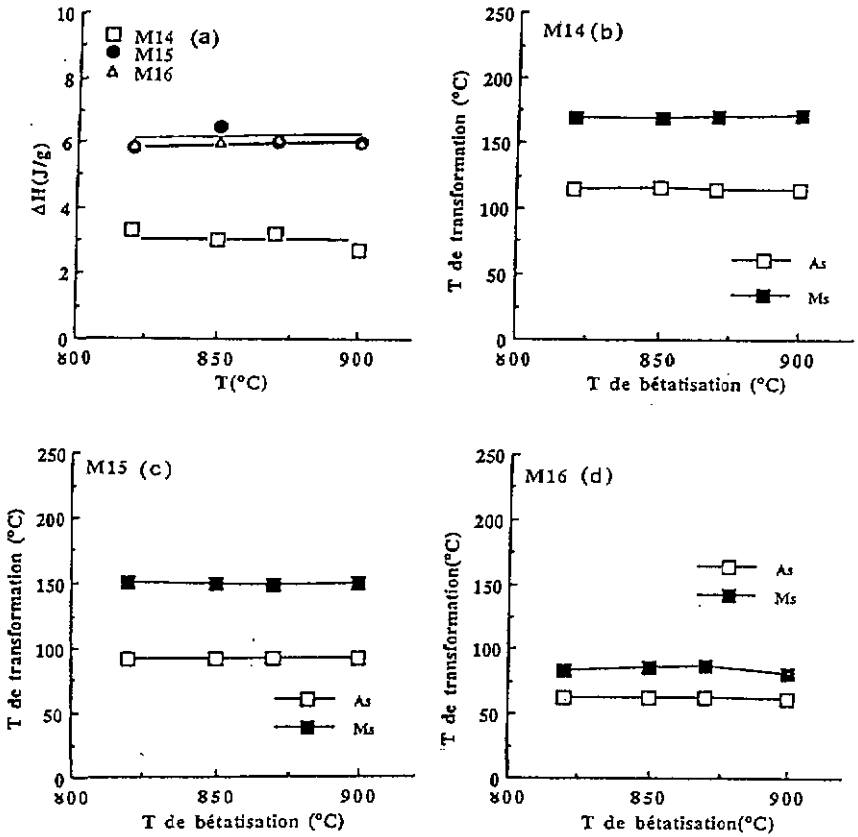


Figure III.11: Variation de l'enthalpie de la transformation (a) et des températures de transformation (b, c, d), de trois alliages trempés, en fonction de la température de bêta-tisation.

### III.2.2. Influence du temps de recuit à 820°C sur la transformation martensitique

Des expériences de recuit à 820°C pendant différents temps, variant de 30 minutes à 28 heures, ont été menées avec l'alliage M15. La stabilité et l'achèvement de la transformation martensitique des alliages M15 et M16 nous a conduit à choisir un de ces alliages. Les courbes DSC sont présentées dans la figure III.12. En comparant ces courbes nous pouvons constater qu'elles sont presque identiques. La variation des températures de transformation a été étudiée en fonction du temps de bétatisation. Comme leur comportement est identique lors de la bétatisation pendant différents intervalles de temps, nous avons présenté dans la figure III.13 uniquement la variation des températures de transformation  $A_s$  et  $M_s$  ainsi que celle de l'enthalpie de la transformation, en fonction du temps de maintien à la température de bétatisation. Les mesures ont été effectuées pour le premier cycle thermique après la trempe. Nous constatons que les températures de transformation sont sensiblement les mêmes lorsque le temps de maintien à 820°C varie de 30 minutes à 28 heures: la température de transformation  $A_s$  est de l'ordre de 90°C et la température de transformation  $M_s$  est de l'ordre de 170°C. L'enthalpie de transformation est aussi constante, de l'ordre de 6.5J/g. Ainsi, nous constatons que la prolongation du temps de bétatisation au-delà de 30 minutes n'a pas d'influence sur la transformation.

### III.2.3. Influence de la trempe sur la stabilité de la transformation martensitique pendant le cyclage thermique.

L'influence de la trempe sur la transformation martensitique des alliages, se remarque aussi dans l'évolution que la transformation (température et enthalpie de la transformation) suit lors du cyclage thermique des alliages trempés. Le cyclage thermique est effectué dans l'intervalle 30°C-300°C, intervalle dans lequel les températures de transformation sont incluses. Les courbes DSC du premier et du huitième cycle thermique, obtenues avec les trois alliages trempés, sont présentées dans la figure III.14. Les courbes DSC de la première et huitième transformation directe (inverse), après la trempe depuis la température de bétatisation, sont notées H1 et H8 (C1 et C8) respectivement. Elles mettent en évidence une différence entre la transformation des alliages M15, M16 et celle de l'alliage M14.

La variation des températures de transformation, des trois alliages trempés, en fonction du nombre de cycles thermiques est illustrée dans la figure III.15. Nous constatons que les températures de transformation sont plus basses quand la concentration de Mn est plus élevée et également que leur évolution diffère pour les trois alliages. Pour les alliages M15 et M16 elles augmentent légèrement, surtout pendant les premiers cycles thermiques, puis se stabilisent. L'écart des températures de transformation entre le premier et le huitième cycle est présentée dans le tableau III.4. Pour ces

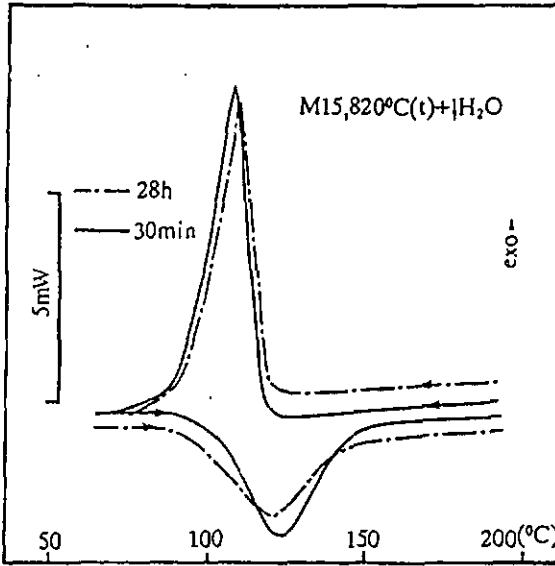


Figure III.12: Courbes DSC obtenue avec l'alliage M15 après recuit à 820°C pendant différents intervalles de temps, variant de 30 minutes à 28 heures.

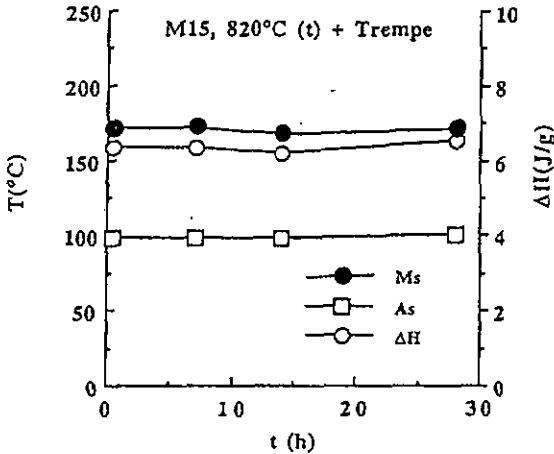
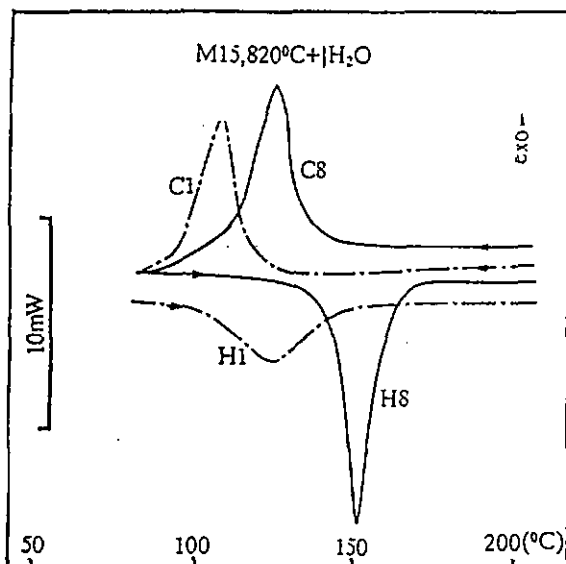
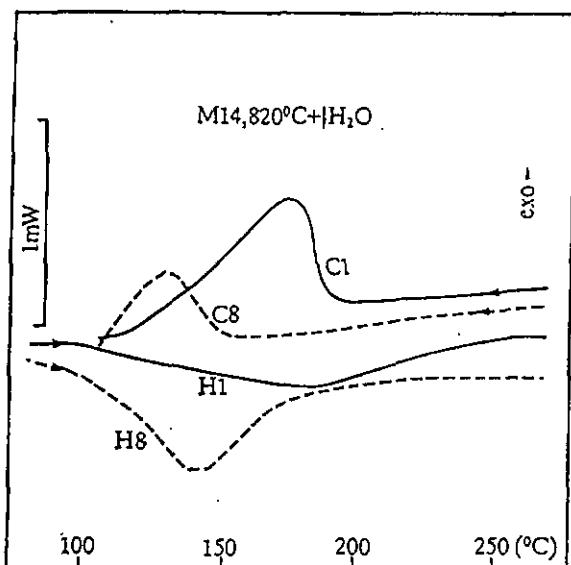


Figure III.13: Variation des températures de transformation  $A_s$  et  $M_s$  et de l'enthalpie de transformation de l'alliage M15, en fonction du temps de maintien à la température de bêta-tisation.



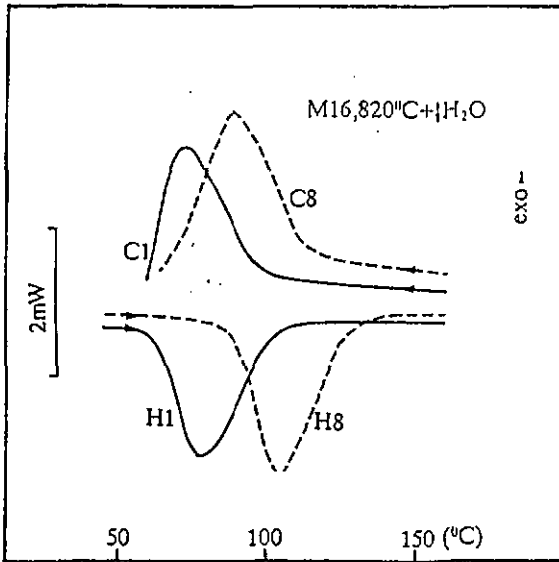


Figure III.14: Courbes DSC obtenues, avec les trois alliages trempés depuis 820°C, pendant le premier (H1, C1) et le huitième cycle thermique (H8, C8) entre 30 et 300°C.

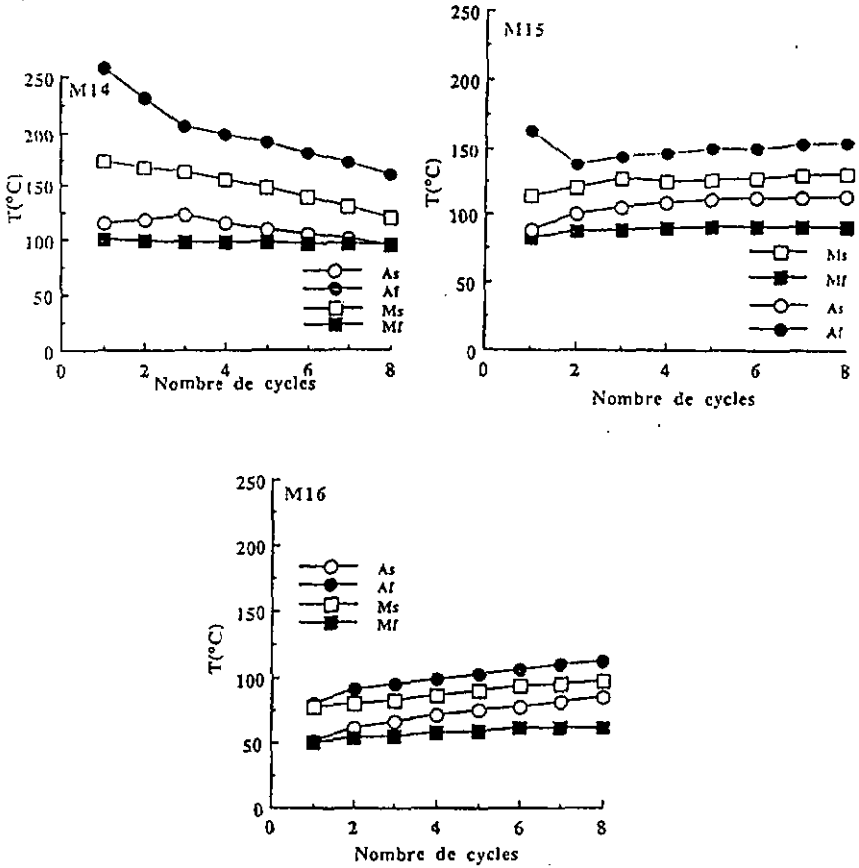


Figure III.15: Variation de températures de transformation, des trois alliages trempés depuis  $820^{\circ}\text{C}$ , en fonction du nombre de cycles thermiques.

deux alliages toutes les températures de transformation augmentent approximativement de la même façon sauf la température  $M_f$  dont l'augmentation est plus faible. Contrairement pour l'alliage M14

Variation de températures(°C)	M14	M15	M16
$\Delta A_s$	15	25	24
$\Delta A_f$	86	10	29
$\Delta M_s$	43	16	22
$\Delta M_f$	5	6	14

Tableau III.4: Ecart des températures de transformation des alliages trempés, entre le premier et le huitième cycle thermique.

on observe une diminution de ces valeurs. La température de transformation  $A_f$  diminue plus fortement: l'écart de cette température entre le premier et le huitième cycle atteint la valeur de 86°C. Toutes les températures de transformation tendent également à se stabiliser après huit cycles thermiques.

Les enthalpies de transformation suivent la même évolution que les températures de transformation. Les valeurs de l'enthalpie de transformation des différents alliages pendant huit cycles thermiques sont présentées dans le tableau III.5. Nous remarquons que l'enthalpie de la transformation des alliages M15 et M16, croit après le premier cycle thermique de 5.5-5.7J/g à 9-9.5J/g et se stabilise par la suite. Au contraire, l'enthalpie de transformation de l'alliage M14 présente une faible valeur de l'ordre de 3J/g qui décroît après huit cycles thermiques à 2.3J/g.

### III.3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE RECUIT APRES TREMPE, SUR LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

La variation des propriétés de la transformation martensitique des alliages trempés lors du cyclage thermique entre 30°C et 300°C, témoignent d'un réarrangement atomique qui se fait lors du cyclage thermique. Une conséquence de cet arrangement atomique est la variation des températures de transformation et de l'enthalpie de la transformation jusqu'à ce qu'une stabilisation soit atteinte. Un recuit après trempe peut aider à obtenir un meilleur état d'ordre de la structure et par conséquent une transformation plus complète et plus stable. Deux paramètres peuvent influencer cet effet : la température et le temps de recuit.

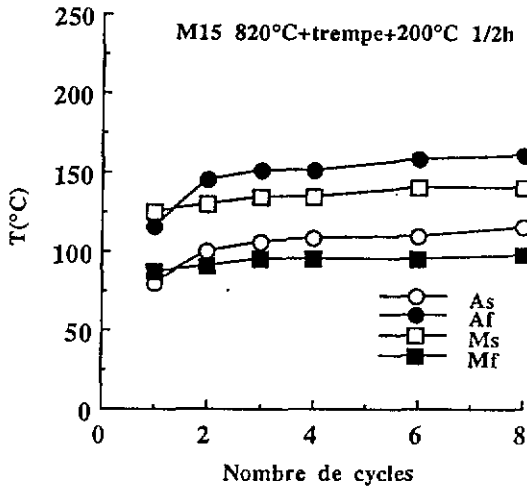
Nombre de cycles	M14 $\Delta H(J/g)$	M15 $\Delta H(J/g)$	M16 $\Delta H(J/g)$
1	3.3	5.5	5.7
2	3.1	9.1	7.8
3	3.0	9.2	7.9
4	2.9	9.3	8.0
5	2.7	9.4	8.5
6	2.5	9.5	8.8
7	2.4	9.5	9.0
8	2.3	9.5	9.2

**Tableau III.5:** Valeurs des enthalpies de transformation des alliages trempés, mesurées lors du cyclage thermique entre 30 et 300°C.

Nous avons effectué des recuits à 200°C, 300°C et 400°C. Ils ont été effectués pendant 15, 30 et 60 minutes. Ces recuits ayant lieu à des températures supérieures à  $A_f$ , permettent l'arrangement atomique de la structure de la phase mère. Le premier alliage choisi pour subir ces expériences est le M14 qui présente une transformation très partielle après la trempé. Le recuit de cet alliage à 200°C n'est pas bénéfique à la transformation dont l'enthalpie de transformation diminue jusqu'à des valeurs de 1-1.3J/g: elle n'est ni plus stable, ni plus complète. L'effet stabilisant du recuit à 200°C n'est pas suffisant pour l'alliage M15 non plus. La variation des températures de transformation au cours de huit cycles thermiques effectués entre 30°C et 300°C, est illustrée sur la figure III.16. Les températures et l'enthalpie de transformation varient de façon semblables. Cette évolution est similaire à celle observée sur des échantillons trempés depuis 820°C; le recuit à 200°C n'a pas stabilisé suffisamment la transformation martensitique.

Les recuits à 300°C pendant 15, 30 et 60 minutes n'influencent pas de la même manière la transformation. Si la transformation des alliages recuits à 300°C pendant 15 minutes demeure semblable à celle des alliages trempés, après le recuit de 30 et 60 minutes la transformation des alliages M15 et M16 est très stable tandis que celle de l'alliage M14 présente la même instabilité, même si l'enthalpie de la transformation est plus élevée.

Les valeurs de l'enthalpie de la transformation des alliages M14, M15 et M16 pour huit cycles thermiques consécutifs, après le recuit à 300°C durant 30 minutes et 60 minutes, sont données dans le tableau III.6. Nous constatons que l'enthalpie de transformation, après les recuits pendant



**Figure III.16:** Variation de températures de transformation en fonction du nombre de cycles thermiques entre 30°C et 300°C, de l'alliage M15 recuit à 200°C pendant 30 minutes.

Nombre de cycles	M14 $\Delta H(J/g)$	M15 $\Delta H(J/g)$	M16 $\Delta H(J/g)$
1	9.1	9.0	8.9
2	5.6	9.2	9.0
3	5.4	9.4	9.1
4	5.3	9.4	9.1
5	5.0	9.5	9.2
6	4.8	9.5	9.1
7	4.8	9.5	9.1
8	4.8	9.6	9.2

a) Alliages recuits à 300°C pendant 30 min.

Nombre de cycles	M14 $\Delta H(J/g)$	M15 $\Delta H(J/g)$	M16 $\Delta H(J/g)$
1	9.3	9.3	9.1
2	8	9.6	9.2
3	6.9	9.4	9.1
4	6.1	9.6	9.3
5	5.5	9.5	9.2
6	5.3	9.6	9.2
7	5	9.2	9.1
8	4.8	9.1	9.2

b) Alliages recuits à 300°C pendant 60 min.

**Tableau III.6:** Valeurs de l'enthalpie de transformation des alliages M14, M15 et M16, recuit à 300°C durant 30 minutes et 60 minutes, pendant huit cycles thermiques consécutifs.

30 minutes ou 60 minutes à 300°C, atteint ses valeurs maximales de l'ordre de 9.6J/g [96], que ces valeurs sont stables au cours du cyclage thermique pour les alliages M15 et M16; par contre l'enthalpie de transformation de l'alliage M14 diminue lors du cyclage thermique de 9.1-9.3 J/g au premier cycle à 4.8 J/g dès le quatrième cycle thermique. Nous n'avons pas observé de différence dans les températures de transformation des alliages M15 et M16 après le recuit à 300°C durant 30 minutes ou 60 minutes contrairement à celles de l'alliage M14. Bien que la transformation, de l'alliage M14 recuit pendant 60 minutes, ne soit pas étalée durant le premier cycle thermique, comme c'est le cas après le recuit de 30 minutes, nous remarquons qu'il n'existe plus de différence dans les températures de transformation de cet alliage à partir du 2<sup>ème</sup> ou 3<sup>ème</sup> cycle thermique (figure III.17).

Dans la section précédente, nous avons montré que la transformation martensitique n'est pas influencée par la température de bétatisation lorsque celle-ci varie entre 820 et 900°C. Or la transformation martensitique de l'alliage M14 étant incomplète après avoir subi le recuit à 300°C après trempe depuis 820°C, nous avons fait subir à nos alliages le traitement thermique suivant :

900°C + trempe + 300°C 1/2h refroidissement lent à l'air

pour vérifier si même dans ce cas la transformation est identique. Les résultats obtenus sont très semblables à ceux qui ont suivi le traitement: 820°C+trempe+300°C 1h, décrit ci-dessus. La variation des températures de transformation  $A_s$  et  $M_s$ , pour l'alliage M14, est présentée dans la figure III.18. Nous remarquons que les températures de transformation même si elles sont légèrement différentes pendant les deux premiers cycles thermiques, elles sont identiques dans les cycles suivants. La variation de l'enthalpie de transformation est identique dans les deux cas. La transformation des alliages M15 et M16 ayant subi ce traitement thermique n'est nullement différente de celle obtenue après le recuits à 300°C pendant 30 minutes.

Dans la figure III.19 nous présentons deux courbes DSC obtenue lors du cyclage thermique de l'alliage M15 après recuit pendant 30 minutes à 300°C et à 400°C. Nous remarquons que les recuits à températures supérieures à 300°C, rendent la transformation très instables au cours du cyclage thermique. L'enthalpie et les températures de transformation diminuent fortement. Les valeurs de l'enthalpie de transformation et de la température de transformation  $A_s$ , mesurées pour le premier cycle thermique après le recuit à 400°C sont présentées dans le tableau III.7. Nous constatons que l'alliage M14 ne se transforme plus; l'enthalpie de la transformation de l'alliage M15 a fortement diminuée atteignant une valeur de 3.6J/g. La température  $A_s$  de cet alliage a subi également une forte chute de 30°C par rapport à la température  $A_s$  après le recuit à 300°C.

L'étude de la transformation martensitique de nos alliages ayant subis différents traitements thermiques nous permet de choisir celui qui donne une transformation stable et complète des alliages M15 et M16. Ce traitement thermique est le suivant :

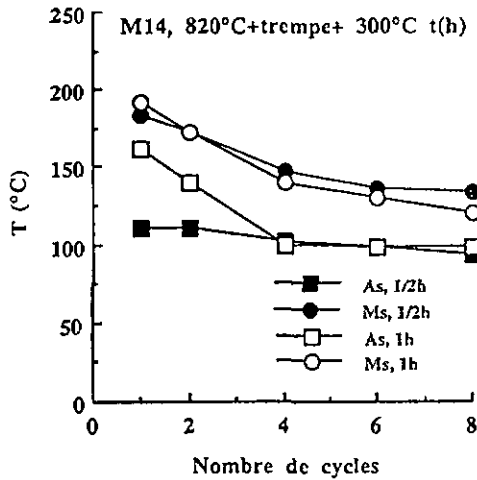


Figure III.17: Variation de températures de transformation  $A_s$  et  $M_s$  en fonction du nombre de cycles thermique entre 30 et 300°C, de l'alliage M14, recuit à 300°C pendant 30 et 60 minutes.

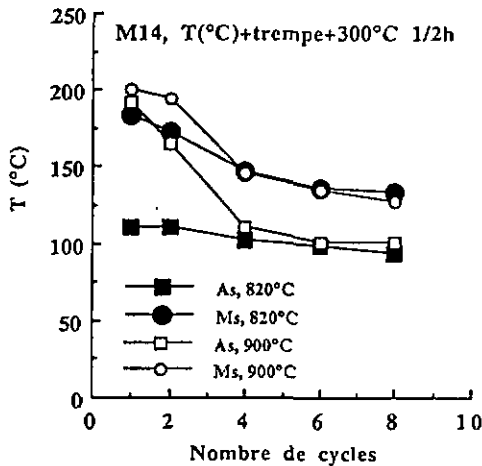


Figure III.18: Variation des températures de transformation  $A_s$  et  $M_s$  de l'alliage M14 recuit à 300°C pendant 30 minutes, après trempe depuis 820°C et 900°C.

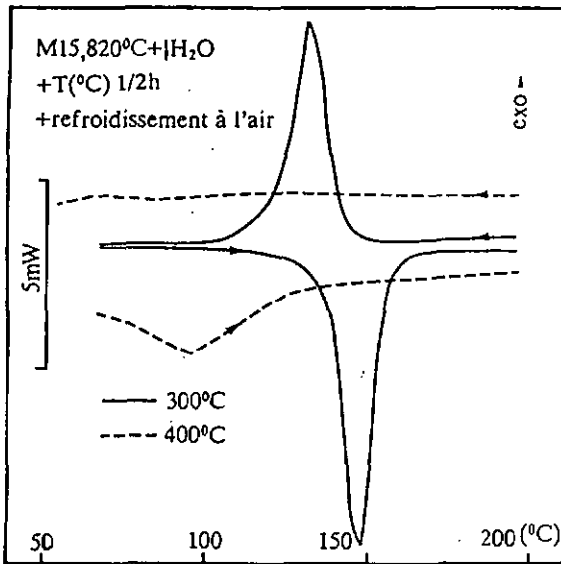


Figure III.19: Courbes DSC obtenues lors du cyclage thermique de l'alliage M15 après recuit pendant 30 minutes à 300°C et à 400°C.

820°C + trempe + 300°C 1/2h refroidissement lent à l'air.

La transformation de l'alliage M14 n'est jamais complète et stable malgré les différents traitements thermiques subis. Il semble que ce comportement est intrinsèque à la transformation de cet alliage.

Alliage	Recuit à 300°C		Recuit à 400°C	
	$\Delta H(J/g)$	$A_s(^{\circ}C)$	$\Delta H(J/g)$	$A_s(^{\circ}C)$
M14	5.4	106	pas de transformation	
M15	9.4	120	3.6	90
M16	9.2	66	8.6	50

**Tableau III.7:** Comparaison des enthalpies de transformation et des températures de transformation  $A_s$ , mesurées au 3<sup>ème</sup> cycle thermique des alliages recuits à 300°C et 400°C pendant 30 minutes.

La variation des températures de transformation au cours du cyclage thermique entre 30°C et 300°C est présentée dans la figure III.20. La comparaison des températures de transformation des alliages recuits avec celles des alliages trempés nous amène à distinguer deux groupes d'alliages. D'un côté les alliages M15 et M16 dont les températures de transformation après recuit deviennent plus élevées: les températures  $A_s$  et  $M_s$  de l'alliage M15 sont respectivement de l'ordre de 120°C et 150°C tandis que celles de l'alliage M16 sont respectivement de l'ordre de 66°C et 60°C dans les premiers cycles thermiques. De l'autre côté l'alliage M14 dont généralement les températures de transformation ne sont pas plus élevées que celles obtenues après trempe. Les températures de transformation des alliages M15 et M16 sont plus stables lors du cyclage thermique. L'écart des températures de transformation entre le premier et le huitième cycle thermique est présentée dans le tableau III.8. Nous remarquons que la transformation martensitique des alliages M15 et M16 s'effectue pendant huit cycles thermiques approximativement pour une même gamme de températures. Nous observons une très légère augmentation des températures de transformation de l'alliage M16, mais elle est inférieure à celle obtenue après trempe des alliages. La transformation martensitique de l'alliage M14 est aussi instable après recuit qu'après la trempe. Généralement, les températures de transformation diminuent lors du cyclage thermique et se stabilisent dans les mêmes valeurs que celles obtenues après huit cycles thermiques des alliages trempés. Nous constatons que les températures de transformations de nos alliages satisfont la relation:  $M_f < A_s < M_s < A_f$ . C'est une relation qui caractérise les transformations martensitiques thermoélastiques dites de type II.

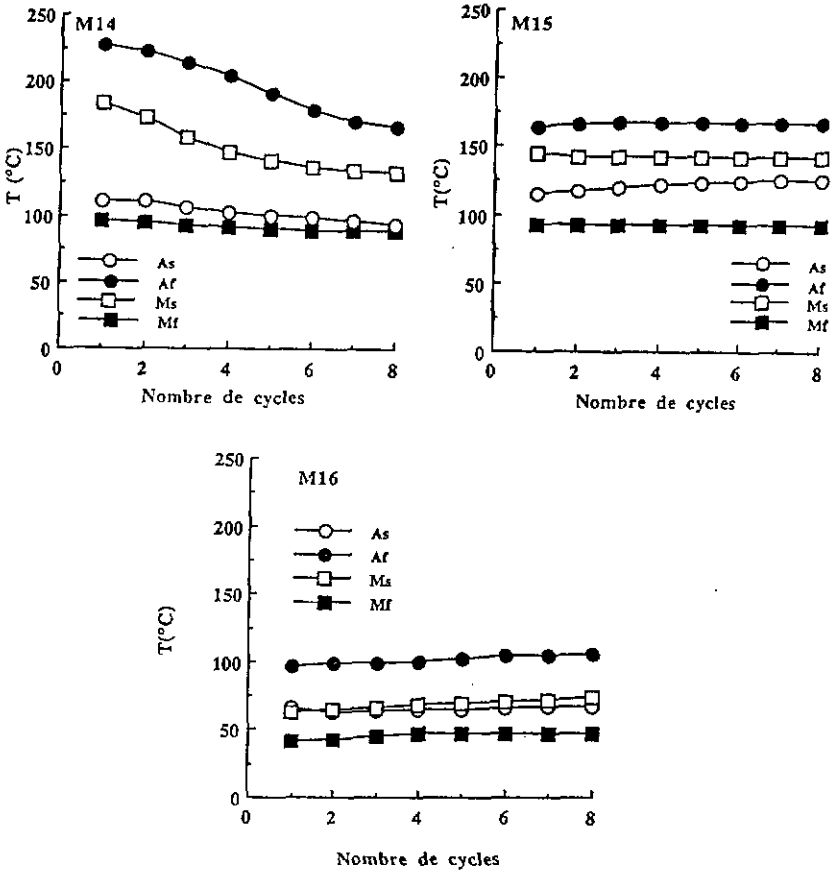


Figure III.20: Variation de températures de transformation, des trois alliages recuits à 300°C pendant 30 minutes, en fonction du nombre de cycles thermiques.

Variation de températures (°C)	M14	M15	M16
$\Delta A_s$	18	10	1
$\Delta A_f$	61	3	10
$\Delta M_s$	50	3	12
$\Delta M_f$	8	1	6

**Tableau III.8:** Ecart des températures de transformation, des alliages recuits à 300°C pendant 30 minutes après trempé depuis 820°C, entre le premier et le huitième cycle thermique.

Nous remarquons que la transformation a lieu à des températures plus basses lorsque l'alliage est plus riche en Mn. A titre d'exemple, la température  $M_s$  est 170°C, 150°C et 60°C au premier cycle thermique pour respectivement les alliages contenant 2%, 3% et 4% de Mn. L'hystérésis de la transformation ( $A_s-M_s$ ) a également tendance à diminuer lorsque la concentration de Mn augmente. Au premier cycle thermique elle est 72°C, 30°C, 6°C respectivement pour les alliages M14, M15, M16. Elle diminue au cours du cyclage thermique et atteint les valeurs respectives de 40°C, 17°C, 5°C pour les mêmes alliages.

L'étalement de la transformation martensitique ( $M_s-M_f$ ) ne varie pas lors du cyclage thermique des alliages M15 et M16. Il est respectivement de l'ordre de 50°C et 20°C. Au contraire celui de l'alliage M14 diminue fortement lors du cyclage; les valeurs sont de 87°C au premier cycle thermique et de 45°C au huitième cycle. Nous remarquons que l'étalement de la transformation martensitique diminue lorsque la concentration de Mn croît.

L'enthalpie de transformation des alliages M15 et M16 ayant subi le recuit à 300°C après la trempé, atteint la valeur maximale de 9.5-9.6 J/g, qui reste constante lors du cyclage thermique. Au contraire, l'enthalpie de transformation de l'alliage M14 est 9.5 J/g pendant le premier cycle thermique, mais cette valeur diminue de manière continue à 4.8 J/g au 8ème cycle thermique. Cette diminution prouve que la transformation devient partielle lors du cyclage thermique. La transformation des alliages M15 et M16 apparaît donc réversible en terme énergétique; ce n'est pas le cas pour l'alliage M14.

### III.4. EFFET DE LA VITESSE DE CHAUFFAGE-REFROIDISSEMENT SUR LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE.

Ce sont seulement les alliages M15 et M16 qui font l'objet de ce travail expérimental. Ils sont effectivement les seuls alliages à subir une transformation martensitique stable. Nous avons effectué des expériences par DSC en utilisant différentes vitesses de chauffage-refroidissement variant de 5 à 25°C/min. Le cyclage thermique se fait entre la température ambiante et 300°C. Les courbes présentant la chaleur absorbée ou dégagée lors respectivement de la transformation inverse ou directe ne se superposent pas lorsque la vitesse de chauffage-refroidissement varie. Nous présentons dans la figure III.21 un exemple typique de ces courbes obtenues à partir de l'alliage M15. Lors de la transformation inverse, les courbes DSC sont traduites vers des températures plus élevées, quand la vitesse de chauffage augmente. Contrairement, lors de la transformation directe, la transformation se fait à des températures plus basses lorsque la vitesse de refroidissement augmente.

A partir des mesures, effectuées lors des essais de calorimétrie (figure III.22), donnant la vitesse de changement de l'enthalpie en fonction du temps, nous pouvons déduire la fraction transformée en fonction de la température ou du temps. Pour ce faire, il faut définir la ligne de base qui dans notre cas est rectiligne, la capacité calorifique des phases austénitique et martensitique étant très voisine. La détermination de la ligne de base et du début de la transformation peut introduire une incertitude de mesure. En effet en pratique il peut être difficile de déterminer de façon unique la ligne de base. L'incertitude de mesure de la fraction transformée est moins importante que celle obtenue pour la détermination du temps écoulé pour transformer une fraction donnée. Une telle courbe typique est présentée dans la figure III.23; elle donne la variation de la fraction transformée pendant la transformation directe et inverse.

Les expériences effectuées à différentes vitesses de chauffage-refroidissement nous permettent d'obtenir la variation de la fraction transformée en fonction de la température ou du temps, pour chaque cas. A partir des expériences effectuées avec les alliages recuits et trempés, nous avons pu déduire l'énergie d'activation nécessaire pour que la transformation se produise. Nous avons utilisé deux méthodes pour déterminer ces valeurs.

#### III.4.1. Energie d'activation déterminée par la méthode de la fraction transformée fixe

Cette méthode est basée sur une relation du type  $\ln t_x = f(1/T)$  (voir II.5.1), où  $t_x$  est le temps nécessaire pour transformer la fraction fixée  $x$  et  $T$  est la température à laquelle la transformation de cette fraction est terminée.

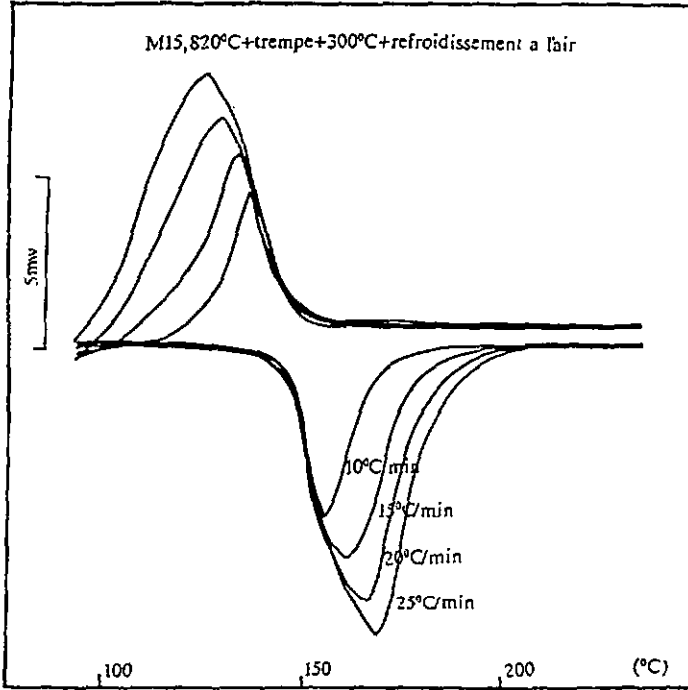


Figure III.21: Exemple typique des courbes obtenues lors du chauffage-refroidissement à différentes vitesses-cas de l'alliage M15. Les courbes présentant la chaleur absorbée ou dégagée respectivement lors de la transformation inverse ou directe ne se superposent pas.

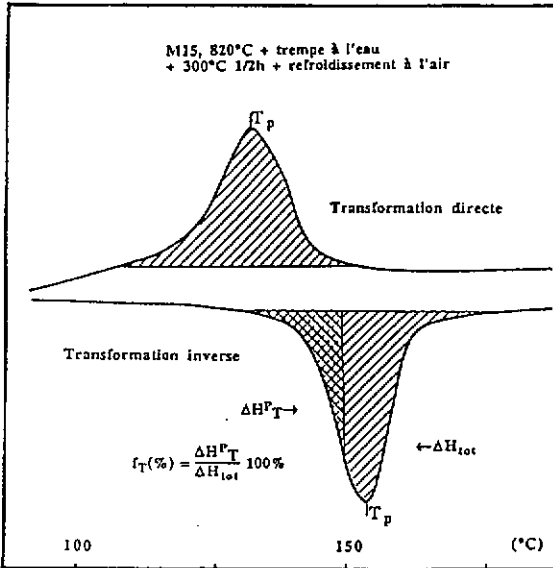


Figure III.22: Exemple typique d'une courbe obtenue en DSC, par mesure du flux de chaleur absorbé lors de la transformation de l'alliage M15.

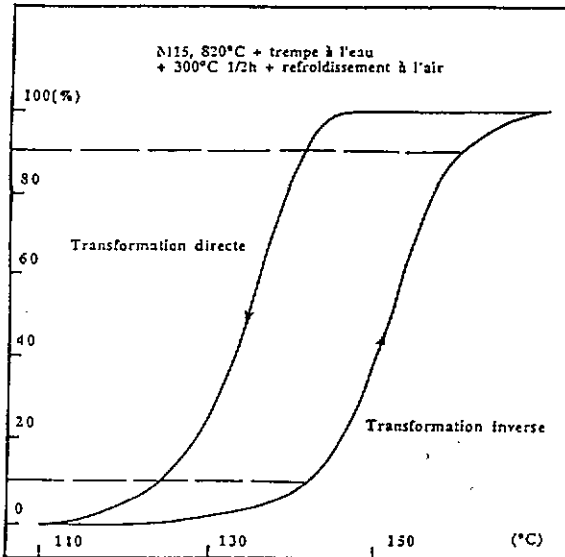


Figure III.23: Variation de la fraction transformée en fonction du temps durant la transformation directe et inverse.

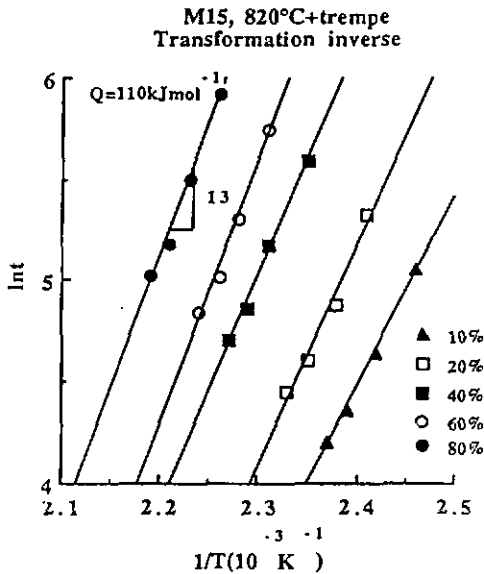
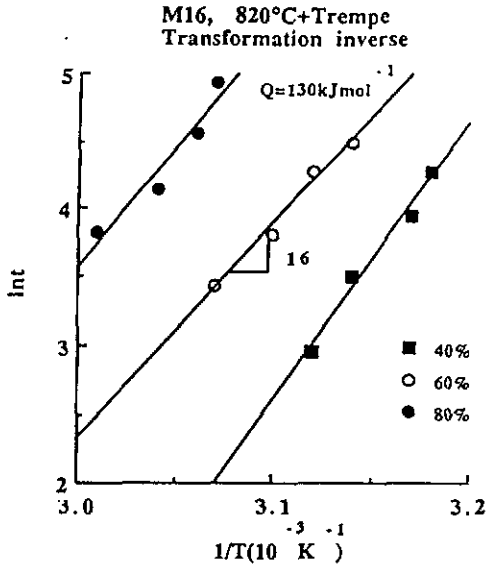
Les mesures ont été effectuées pour différentes vitesses de chauffage-refroidissement et pour les fractions transformées de 10%, 20%, 40%, 60% et 80%. Pour chaque fraction transformée, nous avons mesuré  $t_x$  et  $T$  et nous avons rapporté graphiquement le  $\ln t_x$  en fonction de  $1/T$ . Pour chaque alliage et taux de fraction transformée nous obtenons des droites. La pente de ces droites est  $Q/R$  et l'ordonnée à l'origine est  $\ln k_0$  à une constante près.

Le calorimètre utilisé fonctionne en refroidissement par ventilation de l'air à température ambiante et la précision de mesure est faible pour des températures inférieures à 100°C et des vitesses de refroidissement supérieures à 10°C/min. Les alliages trempés ont des températures de transformation plus basses que les alliages recuits, pour cette raison, les expériences de la transformation directe à différentes vitesses de refroidissement n'ont pu être exploitées. Les résultats concernant donc la transformation inverse des alliages trempés sont présentés dans la figure III.24. Nous pouvons remarquer, en tenant compte des limites de l'erreur expérimentale, que la variation de  $\ln t_x$  en fonction de  $1/T$  est linéaire pour chaque fraction transformée. Les pentes de ces droites sont sensiblement les mêmes lorsque la fraction transformée varie. La valeur de la pente pour la transformation inverse de l'alliage M15 est d'environ 13, présentant une énergie d'activation de l'ordre de 110 kJmol<sup>-1</sup>. La pente des droites obtenue par la transformation inverse de l'alliage M16 est légèrement plus élevée. Elle est de l'ordre de 16 et l'énergie d'activation correspondante est 135 kJmol<sup>-1</sup>. Les valeurs de l'énergie d'activation pour les transformation inverse des alliages M15 et M16 trempés sont donc proches, entre 110 et 135 kJmol<sup>-1</sup>, et ne varient pas lorsque la fraction transformée varie. L'imprécision expérimentale commise est estimée à environ 15% de la valeur de l'énergie d'activation.

Parmi les alliages recuits, c'est le M15 qui permet d'exploiter les expériences faites à différentes vitesses de refroidissement ou de chauffage, car il possède des températures de transformation plus élevées. Pour la même raison de manque de précision de mesure lors de refroidissement à différentes vitesses de l'alliage M16, seule la transformation inverse a pu être exploitée. La présentation graphique de ces résultats est donnée dans la figure III.25. Nous remarquons de nouveau une variation linéaire de  $\ln t_x$  en fonction de  $1/T$ . Les droites obtenues pour différentes fractions transformées sont parallèles. Lors de la transformation inverse la pente des droites est 8 pour les deux alliages présentant une énergie d'activation de l'ordre de 70 kJmol<sup>-1</sup>.

L'énergie d'activation nécessaire à la transformation inverse, est plus faible dans le cas des alliages recuits à 300°C pendant 30 minutes, que pour les alliages simplement trempés depuis 820°C. L'écart est d'environ 40 à 65 kJmol<sup>-1</sup>.

La variation de  $\ln t_x$  en fonction de  $1/T$  est aussi linéaire, pour la transformation directe de l'alliage M15. La pente des droites pour différentes fractions transformées est la même, 16. Elles sont aussi



**Figure III.24:** Variation de  $Int_x$  en fonction de  $1/T$  pour plusieurs valeurs de la fraction transformée. Cas de la transformation inverse des alliages trempés.

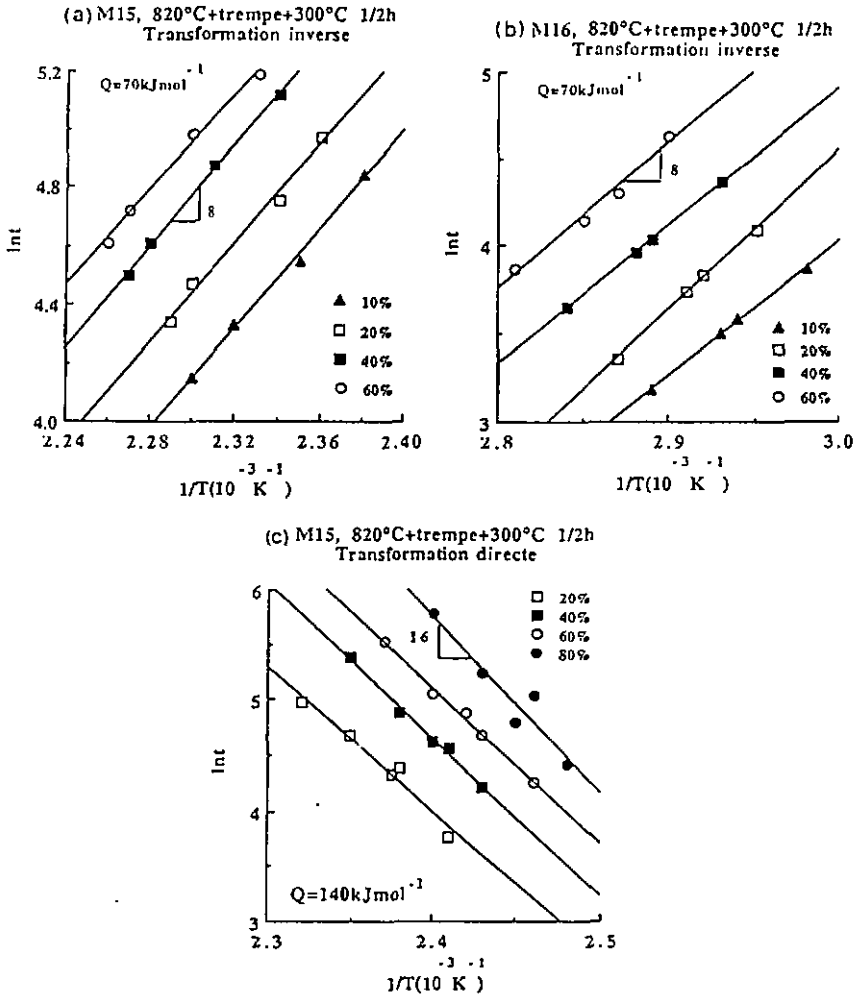


Figure III.25: Variation de  $\ln\tau_x$  en fonction de  $1/T$  pour plusieurs valeurs de la fraction transformée. Cas de la transformation inverse, (a) et (b), et de la transformation directe (c), des alliages recuits.

présentées dans la figure III.25. L'énergie d'activation de la transformation directe est donc deux fois plus élevée que celle de la transformation inverse; elle est de l'ordre de  $140\text{kJmol}^{-1}$ .

#### III.4.2. Energie d'activation déterminées par la méthode de Kissinger

La relation sur laquelle repose cette méthode est  $\ln(\alpha/T_p^2) = Q/RT_p + \text{cte}$  (voir II.5.2). Pour toutes les expériences faites en DSC à différentes vitesses de chauffage - refroidissement  $\alpha$ , nous avons mesuré la température du pic  $T_p$  de la courbe. A partir de ces mesures, les graphiques de  $\ln \alpha/T_p^2$  en fonction de  $1/T_p$  sont construits et sont présentés dans la figure III.26 et les figures III.27, respectivement pour les alliages trempés et recuits. En liant ces points nous pouvons tracer une droite avec une bonne corrélation pour chaque alliage. De la pente nous déduisons l'énergie d'activation  $Q$  liée à la transformation.

Pour les mêmes raisons expliquées dans les résultats obtenus par la méthode de la fraction transformée fixe, la méthode de Kissinger est appliquée pour les transformations inverses des deux alliages malgré le traitement thermique subi, et uniquement pour la transformation directe de l'alliage M15 recuit. A partir des pentes des droites obtenues nous pouvons déduire l'énergie d'activation liée à la transformation. Nous remarquons que de nouveau l'énergie d'activation des alliages trempés a tendance à être légèrement supérieure (de 5 à  $25\text{kJmol}^{-1}$ ) à celle des alliages recuits. La pente des droites est respectivement 9 et 12, figure III.26, pour la transformation inverse des alliages M15 et M16 correspondant respectivement à l'énergie d'activation de  $75\text{kJmol}^{-1}$  et  $100\text{kJmol}^{-1}$ . Nous pouvons constater que ces valeurs sont plus basses que celles obtenues par la méthode de la fraction transformée fixe. Cette différence est liée à l'imprécision de mesure qui est plus grand lorsque l'on utilise la méthode de la fraction transformée fixe ; la transformation est plus étalée en températures et la courbe DSC est moins lisse que dans le cas de la transformation des alliages recuits.

L'énergie d'activation pour la transformation inverse des alliages recuits M15 et M16, est de l'ordre de  $70\text{-}75\text{kJmol}^{-1}$  respectivement (figure III.27.a,b). Ces valeurs sont identiques à celles obtenues par la méthode de la fraction transformée fixe. L'énergie d'activation de la transformation directe de l'alliage M15, figure III.27.c, est de l'ordre de  $150\text{kJmol}^{-1}$ . Donc la transformation directe de l'alliage M15 a besoin d'une énergie d'activation de deux fois supérieure à celle de la transformation inverse, pour avoir lieu. La valeur obtenue pour la transformation directe par les deux méthodes est la même.

Dans la section suivante nous allons analyser ces résultats. Nous allons pour cela utiliser les valeurs d'énergie d'activation déterminées par la méthode de Kissinger qui nous semblent plus

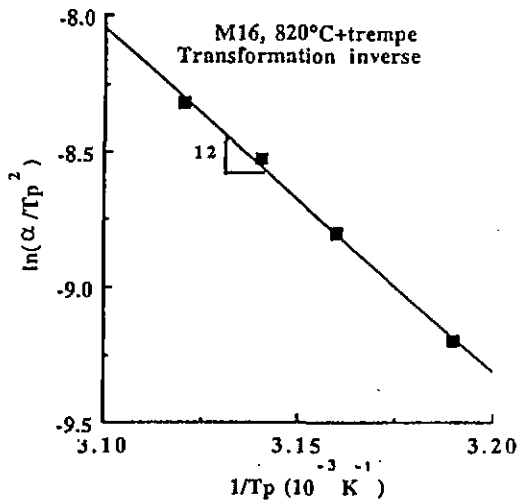
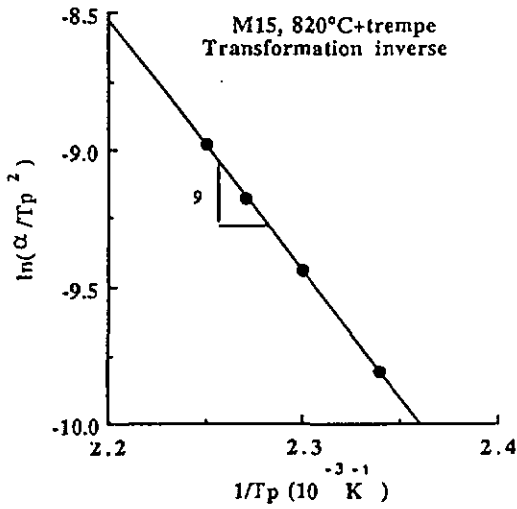
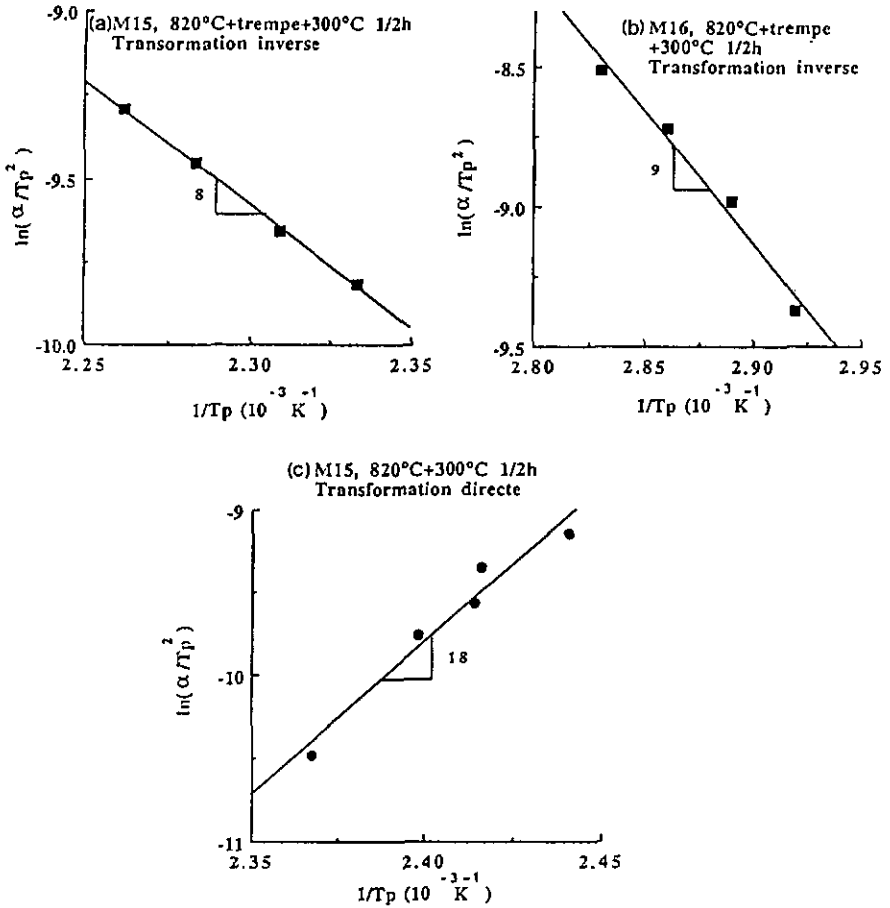


Figure III.26: Variation de  $\ln \alpha / T_p^2$  en fonction de  $1/T_p$  dans le cas des alliages trempés depuis 820°C.



Figures III.27: Variation de  $\ln \alpha/T_p^2$  en fonction de  $1/T_p$  dans le cas des alliages recuits à 300°C pendant 30 minutes après la trempe depuis 820°C: (a,b) cas de la transformation inverse et (c) cas de la transformation directe.

précises, bien que les deux méthodes, et compte tenue des erreurs expérimentaux, nous donnent sensiblement les mêmes valeurs.

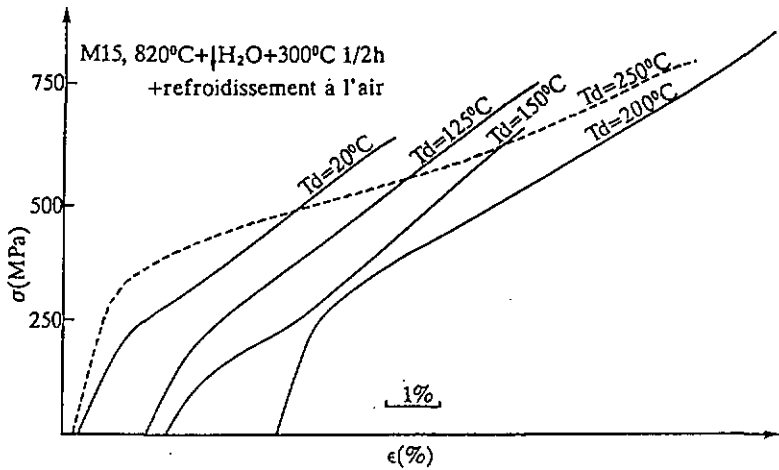
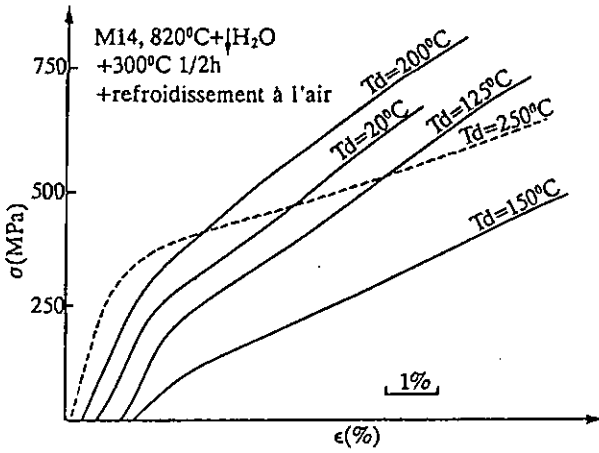
### III.5. PROPRIETES MECANIQUES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

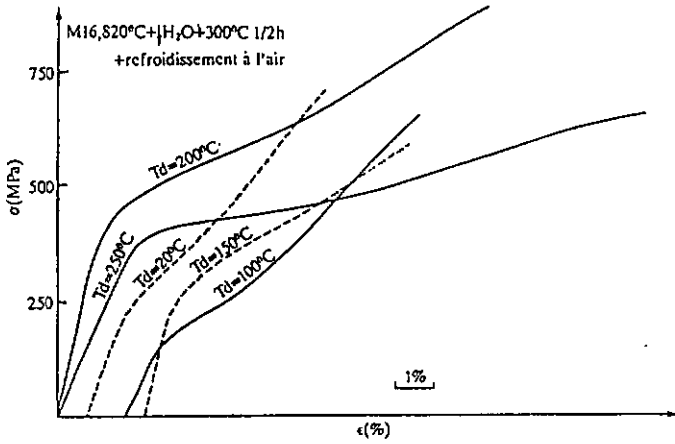
Les propriétés de transformation des trois alliages sont améliorées après avoir subi le traitement thermique: 820°C + trempe à l'eau + 300°C 1/2h refroidissement lent à l'air. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié les propriétés mécaniques des alliages après qu'ils ont subi ce traitement thermique.

Les courbes obtenues des essais de traction effectués à différentes températures sont présentées à la figure III.28. Nous remarquons quelques caractéristiques communes pour tous les alliages. A température ambiante ( $T_d < M_f$ ), il existe un durcissement important qui se produit lors de la déformation des alliages en état martensitique. Pour des températures plus élevées, telles que  $T_d \geq A_f$ , le durcissement n'apparaît qu'à partir d'une certaine quantité de déformation. Nous remarquons aussi que la pente de la courbe présentant la déformation élastique des alliages est différente suivant la température de déformation et la concentration du Mn dans l'alliage.

Les essais de traction nous ont permis de déterminer la contrainte d'écoulement ( $\sigma_{0,2}$  - contrainte d'écoulement mesurée à 0.2% de déformation), la résistance maximale ( $\sigma_{max}$ ), la ductilité ( $\epsilon$ ) et le module d'Young (E) à chaque température d'essai. Ces valeurs sont présentées dans le tableau III.9. et leur variation en fonction de la température de déformation et de la concentration en Mn des alliages est présentée à la figure III.29. Nous pouvons constater que:

- Les valeurs de la contrainte d'écoulement, de la résistance maximale et de la ductilité des trois alliages, à température ambiante ( $T_d < M_f$ ), sont très proches, nous ne pouvons donc pas déceler l'influence de la concentration de Mn à ces températures.
- Les valeurs de la contrainte d'écoulement et de la résistance maximale diminuent de façon continue lorsque la température augmente dans l'intervalle  $M_f < T_d \leq M_s$ . Elles augmentent de nouveau à partir d'une certaine température qui correspond plutôt à la température  $A_s$ . La valeur minimale de la contrainte d'écoulement est donc obtenue à une température proche de  $A_s$ .
- La ductilité dépend de la température à laquelle l'essai de traction a lieu et de la concentration du Mn dans la composition de l'alliage. Nous pouvons remarquer que la ductilité, c'est à dire l'allongement maximale obtenue jusqu'à la rupture de l'éprouvette, est de 4.4%, 3.6%, 3.6% à température ambiante respectivement pour les alliages M14, M15, M16. A la température 250°C lorsque tous les alliages sont à l'état austénitique, elle devient nettement supérieure et dépendante de la composition : elle est de 7.0%, 10.6%, 12.0% respectivement pour les alliages M14, M15, M16. L'amélioration de la ductilité de ces alliages, par rapport aux alliages conventionnels CuAlNi, est évidente. Pour ces derniers elle ne dépasse pas 1-2% [70-72].





**Figure III.28:** Courbes contrainte-déformation obtenues lors d'essais de traction effectués à différentes températures.

	M14							M15							M16						
	20	100	125	150	200	250	20	100	125	150	200	250	20	100	125	150	200	250			
$T_d(^{\circ}C)$	260	265	221	240	283	333	274	263	215	132	261	340	239	164	218	279	401	466			
$\sigma_{0,2}(MPa)$	706	686	743	769	797	882	684	654	753	710	866	793	737	669	632	639	897	803			
$\epsilon(\%)$	4.35	3.45	4.70	4.20	4.53	7.00	3.63	3.15	4.24	4.44	7.50	10.6	3.63	5.00	5.53	5.38	9.38	12.0			
E (GPa)	62.9	61.6	55.4	38.7	66.4	86.5	61.4	57.0	56.1	51.5	87.3	92.0	60.9	53.0	88.0	90.0	92.8	99.7			

Tableau III.9: Valeurs de la contrainte d'écoulement ( $\sigma_{0,2}$ ), de la résistance maximale ( $\sigma_{max}$ ), de la ductilité ( $\epsilon$ ) et du module d'Young (E) mesurés pour chaque essai de traction.

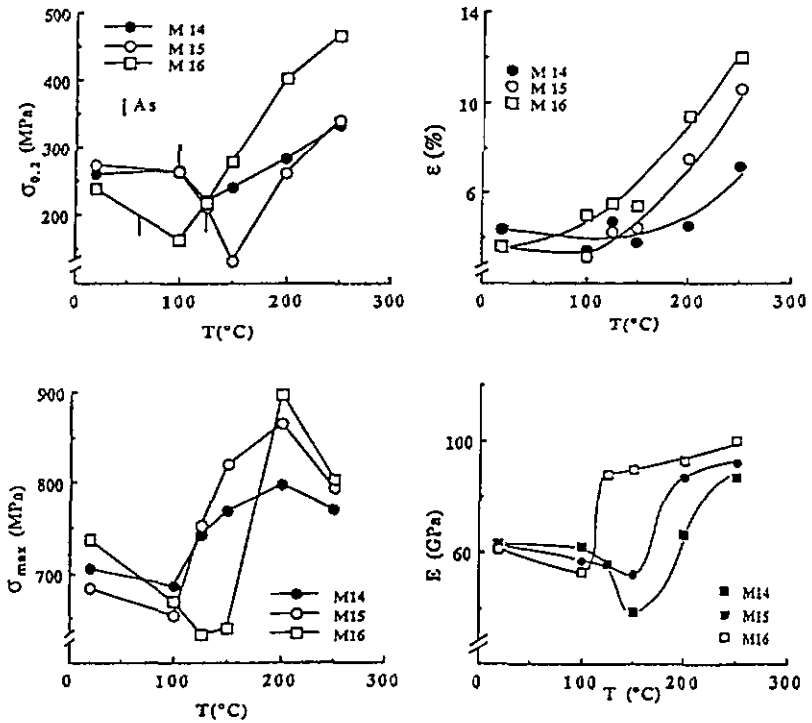


Figure III.29: Variation de la contrainte d'écoulement, de la résistance maximale, de la ductilité et du module d'Young en fonction de la température de déformation et de la concentration des alliages en Mn.

Nous constatons donc que la ductilité des alliages croît lorsque la température à laquelle a lieu la déformation augmente et particulièrement quand l'alliage se trouve à l'état austénitique. Elle augmente également suivant la concentration en Mn plus élevée.

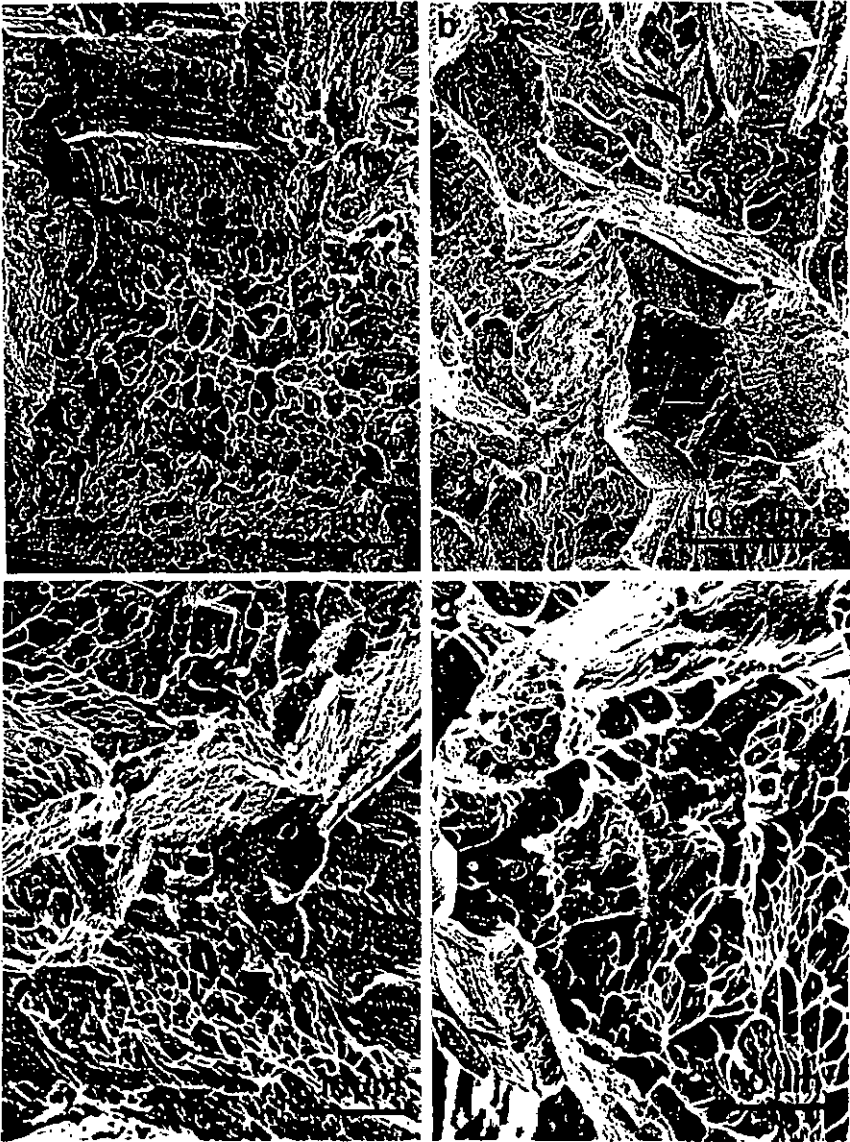
- Le module de Young est environ deux fois plus élevé pour les alliages austénitiques, que pour ceux à l'état martensitique. La valeur paraît aussi dépendre de la composition des alliages puisqu'il est plus élevé pour les alliages riche en Mn et en état austénitique, et plus faible pour ces mêmes alliages en état martensitique. Il atteint ses valeurs les plus basses à températures intermédiaires, lorsque les deux phases coexistent.

Les surfaces de rupture de toutes les éprouvettes, ayant subi des essais de traction jusqu'à la rupture et ce à différentes températures, ont été observées par microscopie électronique à balayage et sont présentées à la figure III.30. On constate que la fracture des alliages CuAlNi modifiés par adjonction de B et Mn diffère des alliages conventionnels. Si la fracture des alliages conventionnels est intergranulaire et fragile, celle de nos alliages modifiés témoigne de la capacité à accommoder la déformation. En effet les cupules présentes montrent que la fracture n'est plus uniquement intergranulaire. Elle apparaît mixte, trans et intergranulaire. La comparaison de l'aspect des surfaces de rupture de différents alliages met en évidence que le plus riche en Mn et déformé aux températures élevées possède la plus grande capacité d'accommodation de la déformation. Cela est en accord avec les valeurs de la ductilité déterminées auparavant.

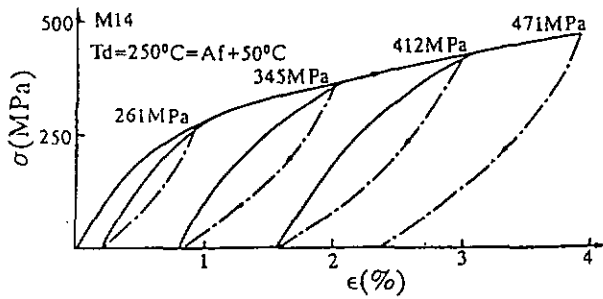
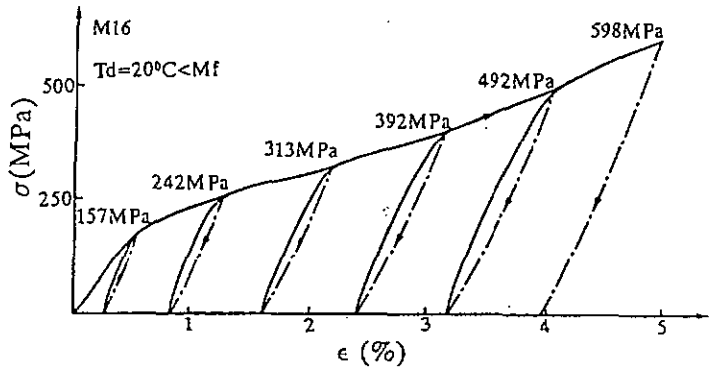
### III.5.1 Influence de la concentration de Mn sur l'effet pseudoélastique

Des expériences de charge-décharge ont été effectuées avec tous les alliages, à températures supérieures à  $A_f$  ( $T_d = A_f + 50^\circ\text{C}$ ), afin d'évaluer si la déformation est récupérable après décharge et à quel degré. Les courbes obtenues lors de charges - décharges successives tous les 1% de déformation, sont présentées à la figure III.31. Les résultats obtenus nous permettent de faire la distinction entre l'alliage M14 et les alliages M15 et M16.

Nous remarquons qu'après la décharge de l'alliage M14 il n'existe aucune récupération de la déformation; la transformation austénite - martensite induite par contrainte n'est donc pas réversible dans cet alliage, même pour de faibles taux de déformation. En comparant la figure III.31.a avec la figure III.31.b, nous voyons que le comportement est semblable pour des essais à des températures supérieures à  $A_f$  ou inférieures à  $M_f$ . Un exemple typique des courbes obtenues lors du cyclage en contraintes de nos alliages à l'état martensitique est donné à la figure III.31.a. Les courbes de cyclage en contrainte des alliages M15 et M16 (figure III.31.c et figure III.31.d) montrent qu'après la décharge de ces alliages, la déformation permanente peut être quasi nulle. L'effet pseudoélastique est donc présent dans ces alliages; la récupération de la déformation dépend de la température à laquelle la déformation a lieu et de la contrainte maximale utilisée avant la décharge.



**Figure III.30:** Observations par microscopie électronique à balayage des surfaces de rupture des éprouvettes, ayant subi des essais de traction à différentes températures, jusqu'à la rupture :  
 (a, b) essai de traction jusqu'à la rupture de l'alliage M14 respectivement à 20 et 250°C  
 (c, d) essai de traction jusqu'à la rupture de l'alliage M16 respectivement à 20 et 250°C



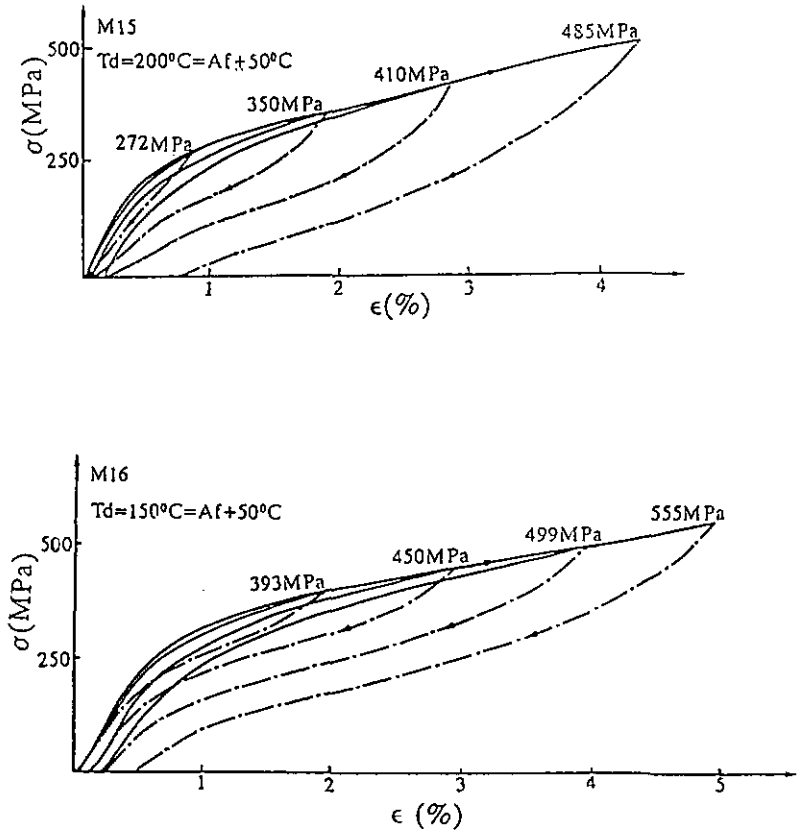


Figure III.31: Courbes obtenues lors de charges - décharges successives en contrainte, tous les pourcentage de déformation :  
 (a) M16 à l'état martensitique  
 (b, c, d) respectivement M14, M15, M16 à  $T_d = A_f + 50^\circ\text{C}$ .

La déformation récupérée grâce à l'effet pseudoélastique est plus élevée pour l'alliage le plus riche en Mn. Elle est de l'ordre de 3.5 et 4.5% de déformation pour les alliages M15 et M16 respectivement. Ces déformations récupérées sont constantes, mêmes si les éprouvettes sont déformées jusqu'à des taux de déformation plus élevés que ceux correspondant à l'effet pseudoélastique.

### III.5.2 Influence de la déformation sur la microstructure

La microstructure des parties déformées, jauge de l'éprouvette, et non-déformées, tête de l'éprouvette est comparée. Nous avons mesuré la taille de grains et nous avons constaté qu'il n'y a aucune variation de taille entre ces deux parties des éprouvettes, préparées avec les trois alliages. Les valeurs mesurées sont présentées dans le tableau III.10.

		Td=20°C	Td=100°C	Td=125°C	Td=150°C	Td=200°C	Td=250°C
M14	non déformé	99±12	89±18	98±23	105±21	102±17	98±12
	déformé	87±12	114±31	103±22	109±21	107±18	107±21
M15	non déformé	97±19	95±17	93±23	95±14	95±20	101±17
	déformé	103±17	104±23	92±20	95±12	99±19	105±18
M16	non déformé	103±21	98±24	99±20	97±13	95±19	99±12
	déformé	106±13	93±12	90±13	92±11	94±16	98±14

**Tableau III.10:** Taille de grains (en  $\mu\text{m}$ ) de têtes non-déformées et des parties déformées des éprouvettes préparées avec les trois alliages, recuits à 300°C pendant 30 minutes après la trempe depuis 820°C.

Sur ces microstructures, nous identifions après refroidissement depuis la température d'essai, la présence, à température ambiante dans les parties déformées des éprouvettes, de la martensite induite par contrainte. La martensite induite thermiquement est formée lors du refroidissements des éprouvettes dans les têtes non-déformées. Des exemples des microstructures observées sont présentés dans la figure III.32. La martensite induite par contrainte apparaît aux joints de grains, là où les contraintes internes sont plus élevées, et suivent des directions cristallographiques privilégiées. Elle est présente, à température ambiante, dans tous les échantillons. Elle devient de plus en plus prédominante, lorsque la température à laquelle la déformation a eu lieu augmente. Nous pouvons constater à la figure III.33.b, qu'après déformation à 250°C, la martensite thermique autoaccommodante est substituée par la martensite induite par contrainte dont le nombre



**Figure III.32:** Comparaisn de la microstructure des parties déformées et non-déformées des éprouvettes de traction préparées avec l'alliage:  
(a) M15 tête non-déformée, (b) M15 jauge déformée ( $T_d=150^{\circ}\text{C}$ ), (c) M14 tête non-déformée, (d) M14 jauge déformée ( $T_d=200^{\circ}\text{C}$ )

de variantes est trois et même moins.

Ces résultats ont été confirmés pendant les expériences de charge-décharge effectuées in-situ au microscope optique. Les observations effectuées sont présentées dans la figure III.34. et illustrent la formation de variantes de martensite induites par contrainte lors de la charge des éprouvettes à températures supérieure à  $A_f$ . Pendant la déformation à des températures telles que  $A_f \leq T_d$  la martensite est induite par contrainte. Après décharge et lors du refroidissement, la martensite est induite thermiquement. Cette dernière se forme en partie suivant les orientations de la martensite induite par contrainte. D'autres variantes autoaccommodantes se forment aux interfaces des premières et dans certains cas la martensite paraît uniquement être induite thermiquement. Mais elle diffère de celle obtenue avant la première charge (comparer figure III.35.a et figure III.36). L'orientation de ses variantes est beaucoup influencée par la martensite induite par contrainte lors de la charge de l'éprouvette à température supérieure à  $A_f$ .

La stabilisation de la martensite induite par contrainte a lieu également après quelques cycles successifs en contrainte. Dans la figure III.34.c, d, des observations faites pendant trois cycles successifs de charge-décharge sont présentées et l'effet de la stabilisation de la martensite induite lors du cyclage est illustrée.

L'observation en microscopie optique lors de la déformation in-situ de l'alliage M16 à l'état martensitique à température ambiante est présentée dans la figure III.35. Nous constatons que la déformation permanente à l'état martensitique est liée à la croissance de certaines variantes de martensite au détriment des autres. En se stabilisant, après décharge elles produisent la déformation permanente de la phase martensitique.

L'observation de la transformation martensitique, sans charge, in-situ au microscope optique a montré que dans le cas de l'alliage M14 la transformation n'a plus lieu après quelques cycles thermique. Dans la figure III.37, la microstructure de l'alliage à température ambiante est comparée avec celle à 300°C après trois cycles thermiques. Nous pouvons remarquer que la microstructure des phases basse et haute température paraît la même.



**Figure III.33:** (a) Martensite induite par contrainte observée à température ambiante après essai de traction jusqu'à la rupture à 250°C avec l'alliage M16 (b) Faible nombre de variantes de la martensite induite par contrainte.

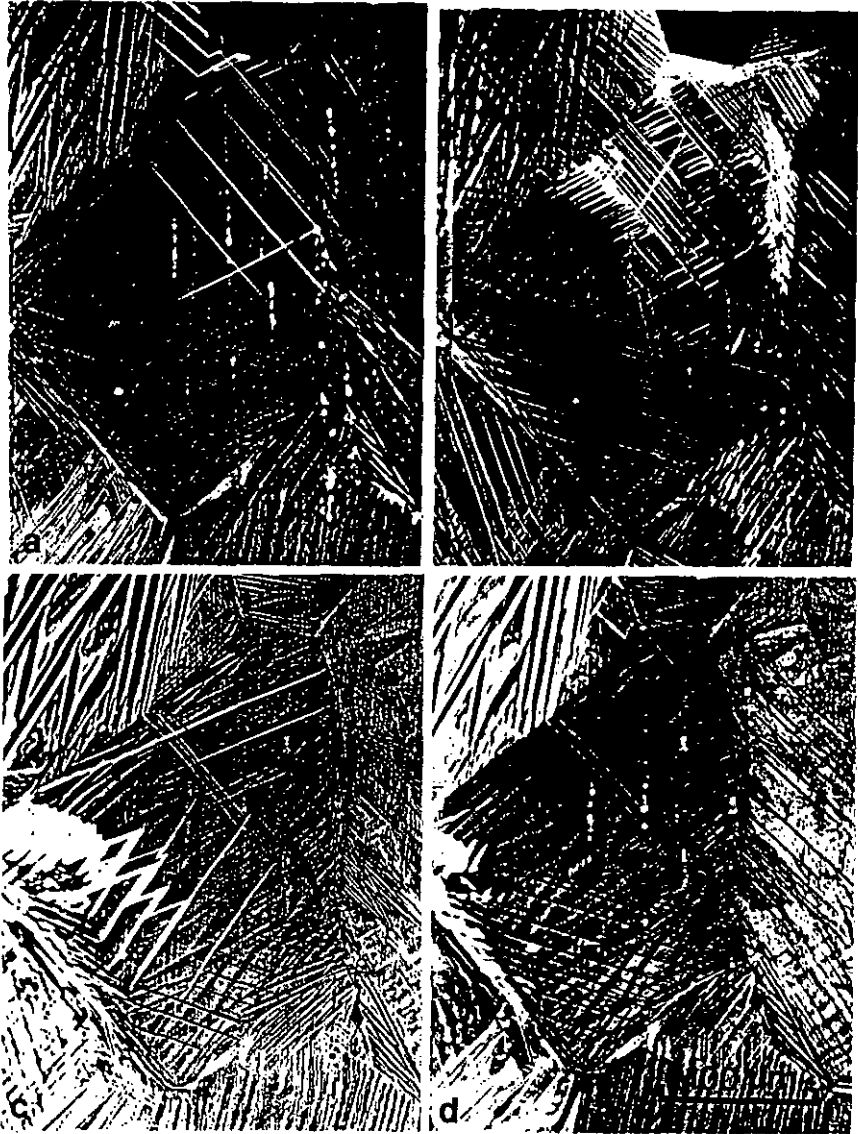


Figure III.34: Martensite induite par contrainte, observée durant les expériences in-situ de charge-décharge en contrainte, à température supérieure à  $A_f$ : (a) formation des premières variantes de la martensite induite pare contrainte, (b) augmentation de la fraction de la martensite induite par contrainte lorsque la contrainte croît jusqu'à 200MPa, (c) et (d) décharge respectivement après le premier et le troisième cycle en contrainte.



**Figure III.35:** Déformation permanente à l'état martensitique (expérience in-situ au microscope optique): (a) grain initial à l'état martensitique non-déformé, (b) détails du même grain, (c) croissance de certaines variantes au détriment des autres, (d) même grain après décharge et chauffage de l'échantillon à température supérieure à  $A_f$ .



Figure III.36: Martensite induite thermiquement lors du refroidissement, après une charge-décharge à température  $T_d \geq A_f$ . Notons que les variantes de la martensite ne sont pas identiques avec celles du départ (figure III.35.a). La direction des variantes correspond en partie avec celles de la martensite induite par contrainte lors de la charge à  $T_d \geq A_f$  (figure III.34.b).



Figure III.37: Microstructures des phases basse (a) et haute température (b) de l'alliage M14 après trois cycles thermiques. Observations faites lors d'expériences de cyclage thermique in situ au microscope optique.

## **INTERPRETATION DES RESULTATS et DISCUSSION**

#### IV.1. STABILITE DE LA STRUCTURE ORDONNEE

Le traitement de recuit, choisi pour l'étude des propriétés mécaniques et de transformation thermoélastique des alliages, est 300°C pendant 30 min. après la trempe à l'eau depuis 820°C. C'est la stabilité maximale de la structure ordonnée qui a conduit à faire ce choix. L'influence des différents traitements thermiques sur la microstructure et sur les propriétés de la transformation thermoélastique de l'alliage, ont mis en évidence leur dépendance de la concentration en Mn. L'alliage M14, présentant des propriétés de transformation différentes que celles des alliages M15 et M16, prouve qu'il existe une limite de la concentration de Mn, au-dessous de laquelle la transformation thermoélastique même est mise en cause.

Bien que la structure des alliages à l'état martensitique est la même (orthorhombique 18R), il existe des différences au niveau de l'état d'ordre. En tenant compte des différentes contributions des structures ordonnées à la distorsion des plans denses de la structure martensitique, nous pouvons interpréter les résultats du dédoublement des pics de rayons-x diffractés dans nos alliages ayant subis différents traitements thermiques et des recuits pendant différents intervalles de temps.

La variation de dédoublement de pics  $\Delta d$ , des alliages trempés, en fonction de la concentration de Mn est principalement liée à la variation de l'état d'ordre du type B2 lorsque le taux de Mn varie. L'ordre du type DO<sub>3</sub>, introduisant des forces symétriques aux sites atomiques, aurait tendance à faire diminuer la distance du dédoublement des pics. Cet effet serait d'autant plus faible que l'état d'ordre est moins parfait, comme c'est le cas après trempe. Le dédoublement des pics des rayons-x diffractés étant plus grand quand le taux de Mn est plus élevé montre que la concentration croissante de Mn rend les alliages capables d'aboutir à un meilleur arrangement atomique du type B2.

L'influence du temps de recuit à 300°C, après trempe depuis 820°C, est montré dans la figure III.9. La variation du degré d'ordre, exprimée par la variation de  $\Delta d$  au cours du temps, montre qu'un réarrangement atomique se fait.

Comme c'était le cas pour les alliages trempés le degré d'ordre est aussi plus élevée dans les alliages recuits et plus riches en Mn. L'évolution du dédoublement des pics de rayons-x diffractés  $\Delta d$  en fonction du temps de recuit est différente par les alliages M15 et M16, comparé avec l'alliage M14.

La diminution du  $\Delta d$  au cours du recuit de l'alliage M 14 peut être due plutôt à la détérioration de l'état d'ordre de la structure martensitique que de la formation des domaines ordonnés du type DO<sub>3</sub>. Ces domaines ont été observé en TEM et prouvent que pendant le recuit un réarrangement des atomes suivant l'ordre du type DO<sub>3</sub> s'est effectué. Les forces symétriques, introduites à cause

de cette nouvelle ordonnance, tentent à rapprocher le rapport des axes des plans denses à celui de la structure désordonnée. En faisant ainsi, la distorsion des plans denses est diminuée et par conséquent la valeur de dédoublement aussi. Mais l'observation de la transformation martensitique in-situ au microscope optique a montré que dans le cas de l'alliage M14 la transformation n'a plus lieu après quelques cycles thermiques. La raison de cela peut être bien la détérioration de l'état d'ordre de la structure martensitique. Si la raison de la diminution de la distance de dédoublement des pics serait due principalement à l'état d'ordre  $DO_3$ , cela ne peut pas expliquer la non-transformation de cet alliage.

Les alliages M15 et M16 sont caractérisés par une augmentation de la valeur de  $\Delta d$  au cours de la première heure du recuit. Ce phénomène est surtout attribué à l'amélioration de l'ordonnance du type B2. Le système CuAlMn est caractérisé par une décomposition spinodale des phases  $DO_3$  et  $L2_1$ , qui a lieu à des températures inférieures à  $350^\circ\text{C}$ . La trempe à l'eau depuis  $820^\circ\text{C}$ , évite l'arrangement des atomes suivant la structure  $L2_1$ . Effectivement la structure "tachetée", qui témoignerait de l'existence des petites domaines de type  $L2_1$  [110], n'est présente qu'après recuit à  $300^\circ$  des alliages (figure III.6). L'effet de l'ordonnance  $L2_1$ , sur la distorsion des plans denses, est contraire à celui de l'ordonnance B2 [64]. Cela confirme que l'amélioration de l'état d'ordre du type B2 est le phénomène prépondérant qu'a lieu au cours de la première heure du recuit à  $300^\circ\text{C}$ . De nouveau, même pendant le recuit, il apparaît que la concentration élevée de Mn accélère le processus de réarrangement atomique.

Donc les structures ordonnées plus stables seraient obtenues après recuit des alliages trempés à  $300^\circ\text{C}$  entre 30 min. et 1 heure. Cette conclusion est aussi confirmée par les résultats caractérisant les propriétés de transformation comme températures, enthalpies et stabilité de la transformation.

#### IV.2. PROPRIÉTÉS DE LA TRANSFORMATION THERMOELASTIQUE

Les résultats obtenus en DSC en particulier montrent qu'il y a lieu de faire la distinction entre les alliages M15, M16 et l'alliage M14. La distinction entre ces deux groupes d'alliage est faite en termes de réversibilité et de stabilité de la transformation. La transformation des alliages M15 et M16 présentent des caractéristiques d'une transformation thermoélastique; au contraire la transformation de l'alliage M14 apparaît être non-thermoélastique.

La différence entre ces alliages est déjà marquante après trempe depuis  $820^\circ\text{C}$ . La faible valeur d'enthalpie de transformation mesurée pour l'alliage M14 montre bien que la transformation dans cet alliage n'est que très partielle. Les températures de transformation des alliages trempés diminuent quand le taux de Mn augmente. L'étalement de la transformation, défini comme l'intervalle  $M_S-M_f$  (ou  $A_S-A_f$ ) qui est dû à l'emmagasinement de l'énergie élastique lors de la transformation, diminue aussi quand la concentration de Mn dans l'alliage augmente. Donc

l'énergie élastique emmagasinée lors de la transformation des alliages est plus faible dans les alliages dont l'état d'ordre B2 est meilleur. Ainsi nous confirmons que l'amélioration de l'état d'ordre B2 rend la transformation plus facile car à l'interface martensite - phase mère la déformation de la transformation s'accommode plus facilement nécessitant d'emmagasiner une énergie élastique plus faible. Une condition nécessaire pour que la transformation soit thermoélastique est que le mouvement de l'interface martensite - phase mère soit réversible. Tout le problème consiste à comprendre les conditions, aux termes de concentration de Mn, qui confèrent cette réversibilité à certains alliages et pas à d'autres.

Lors de la transformation directe, des contraintes internes d'interaction entre les variantes incompatibles (ne faisant pas partie du même groupe autoaccommodant) ainsi qu'entre les deux phases apparaissent. L'accommodation de l'énergie élastique qui accompagne la formation de la martensite est particulièrement importante, puisque au cours de la transformation directe elle augmente, comme le nombre et l'intensité des interactions croissent. Cette énergie est stockée dans le matériau. Pour que le mouvement de l'interface martensite - phase mère soit réversible, les lamelles de martensite doivent cesser de croître avant que la matrice atteigne la limite élastique. L'énergie élastique stockée devient une énergie motrice de la transformation inverse. Donc un paramètre important qui détermine le comportement thermoélastique de ces alliages est que les contraintes ne se relaxent pas par accommodation plastique [97, 11]. Ainsi l'alliage ayant une limite élastique de la phase mère élevée, comme est le cas des alliages les plus riches en Mn M15 et M16, sera capable d'accommoder une énergie élastique plus grande et d'achever la transformation martensitique sans accommodation plastique. Pour cette raison, la mise en ordre des atomes de la phase mère est importante car cela va faire croître la limite élastique de la matrice. Ainsi les déformations dues à la transformation vont être accommodées de manière élastique.

L'étude de l'état d'ordre de la phase martensitique nous a confirmé qu'il y a une concentration limite de Mn (3%) qui assure à la structure l'ordre suffisant pour que la transformation soit thermoélastique. L'état d'ordre est meilleur et la limite élastique des alliages est plus élevée après recuit à 300°C. C'est l'amélioration de l'ordonnance au cours du recuit qui est à l'origine des meilleures propriétés de transformation thermoélastique.

L'étalement de la transformation de l'alliage M14 diminue lors du cyclage thermique. L'énergie élastique emmagasinée diminue car la fraction de la phase mère qui se transforme en martensite diminue lors du cyclage thermique. D'autre part, les observations TEM in-situ [94], montrent la formation des dislocations lors de la dissolution de la martensite et la croissance de l'austénite. Elles témoignent qu'une relaxation des contraintes par accommodation plastique a lieu; la capacité de la structure d'accommoder la déformation de la transformation élastiquement est faible.

L'étalement de la transformation des alliages M15 et M16 ne suit pas la même évolution. Si dans le cas de l'alliage M15 l'énergie élastique emmagasinée reste sensiblement la même, jusqu'à huit cycles thermiques, dans l'alliage M16 elle croît légèrement en provoquant un ralentissement de la formation de la martensite. Cela se traduit par une augmentation légère de la température de transformation  $M_s$  dans les premiers cycles thermiques de ce dernier alliage.

L'hystérésis de la transformation exprime les différentes contributions énergétiques qui interviennent contre la transformation. Deux sont les contributions énergétiques les plus importants:

1 - L'énergie de l'interface intervenant particulièrement au moment de la germination de la martensite

2 - L'énergie dissipée qui correspond à l'énergie qu'il faut fournir à l'interface martensite - phase mère pour la déplacer. En effet lors de la croissance de la martensite l'interface se trouve freinée par les interactions avec le réseau et les défauts présents dans le cristal.

L'hystérésis de la transformation, déterminée par la différence des températures  $A_s - M_s$ , croît quand la concentration de Mn diminue et donc quand l'état d'ordre de type B2 est moins parfait. Bien que les alliages M15 et M16 ont les mêmes mécanismes de transformation, comme nous allons le discuter dans la section suivante, la contribution de l'énergie de l'interface au moment de la germination de la martensite peut être différente. Ainsi le degré de sur-refroidissement de ces alliages augmente lorsque l'état d'ordre des alliages est moins parfait. Donc plus la concentration de Mn est élevée, meilleure est l'état d'ordre et plus facilement commence la germination de la martensite. La différence dans la valeur d'hystérésis des trois alliages provient aussi des différentes énergies dissipées lors de la transformation. L'alliage ayant un état d'ordre de type B2 moins bon et donc plus de défauts d'ordre, nécessite une énergie plus élevée pour faire déplacer l'interface martensite-phase mère. Les propriétés de la transformation de cet alliage étant différentes, les mécanismes de transformation aussi. Cela et les raisons ci-dessus sont à l'origine de la plus forte hystérésis de transformation de l'alliage M14.

Donc nous pouvons conclure que l'augmentation de la stabilité des températures de transformation, observée dans les alliages recuits, est attribuée à l'amélioration de l'état d'ordre due au traitement thermique. L'ordre incomplet obtenue après la trempe est responsable de la faible capacité de la phase mère d'accueillir la déformation de la transformation, produite par la formation de la martensite, de façon élastique. Il est à l'origine de l'instabilité des températures de transformation, observé particulièrement pendant les premiers cycles thermiques.

Des efforts pour quantifier l'énergie dissipée et l'énergie élastique emmagasinée lors de la transformation ont été fait [9, 98]. La condition de base sur laquelle repose ces méthodes, est la réversibilité idéale de la transformation. De cette façon, l'alliage retrouve son état

thermodynamique quand un cyclage en température est achevé. Ainsi ces modèles acceptent que l'entropie et l'énergie interne retrouvent leur valeur initiale au bout du cycle thermique.

La transformation martensitique de l'alliage M14 n'est pas réversible et donc ces méthodes ne peuvent pas être appliquées. Par contre, la transformation des alliages M15 et M16 recuits, après quelques cycles thermiques et tenant compte de l'imprécision expérimentale, peut être considérée en première approche, comme étant réversible. Ainsi au même cycle, nous pouvons considérer que les températures et l'enthalpie de transformation ne varient plus. Dans ce cas nous considérons un cycle complet de transformation et admettons que l'échantillon retrouve, à la fin du cycle, son état thermodynamique initial. Ainsi après le cycle complet de transformation, l'énergie interne ne change pas:

$$\int dU = 0$$

De cette relation on peut tirer la conclusion suivante:

$$E_{\text{diss}} = E_{\text{diss}}^{\text{Tr.dir}} + E_{\text{diss}}^{\text{Tr.inv}} = Q_M + Q_A$$

où  $Q_M$  et  $Q_A$  sont les chaleurs absorbée et dégagée respectivement lors de la transformation directe et de la transformation inverse. Donc l'énergie dissipée pendant un cycle de transformation est donnée par l'aire délimitée par la boucle de l'hystérésis.

De même, après un cycle complet de la transformation nous admettons que l'entropie ne varie pas:

$$\int dS = 0$$

Nous allons aussi admettre dans le cas de nos alliages, que les capacités calorifiques des deux phases sont proches, telles que  $\Delta C_p \approx 0$ . Pour exprimer la variation de l'entropie et relier les mesures calorimétriques avec l'énergie dissipée et l'énergie élastique emmagasinée, il faut déterminer le système thermodynamique et un chemin réversible de la transformation. Notre système est définie par l'échantillon et le calorimètre. Si on admet que  $E_{\text{diss}}^{\text{M-P}} = E_{\text{diss}}^{\text{P-M}}$ , justifiée généralement par la réversibilité microstructurale de la transformation, la ligne qui partage l'aire de l'hystérésis en deux parties égales est celle du chemin réversible de la transformation.

Ainsi Ortin et Planes [98] arrivent à la conclusion :

$$\Delta H_{cl}^{\text{P-M}} = -Q_M - E_{\text{diss}}^{\text{P-M}} + T_0 \int_{M_s}^{M_f} \frac{dQ_M}{T} \quad , \quad \text{et} \quad \Delta H_{cl}^{\text{P-M}} = \Delta H_{cl}^{\text{M-P}}$$

Afin de déterminer ces valeurs nous avons calculé, à partir des données expérimentales, la variation de l'entropie en fonction de la température. Cette variation est présentée graphiquement dans la figure IV.1.

La méthode de Ortin et Planes nous permet, sur la base des hypothèses acceptées, de déterminer l'énergie dissipée et l'énergie élastique emmagasinée lors de la transformation des alliages M15 et M16, qui sont proportionnelles aux aires indiquées dans la figure ci-dessous. L'énergie dissipée et

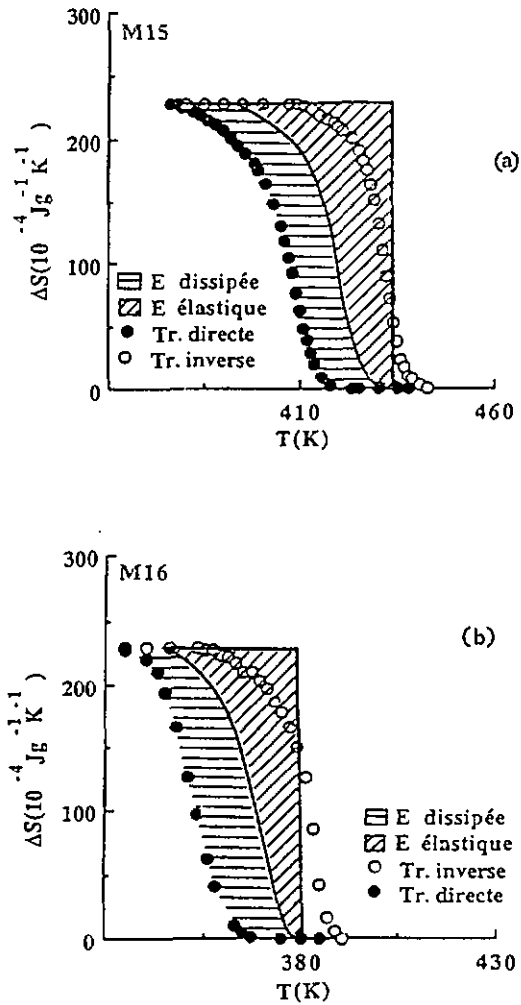


Figure IV.1: Variation de l'entropie en fonction de la température lors d'un cycle complet thermique:

(a) cas de l'alliage M15 recuit à 300°C pendant 30 minutes après trempe à l'eau depuis 820°C.

(b) cas de l'alliage M16 après avoir subi le même traitement thermique que l'alliage M15

l'énergie élastique emmagasinée résultent d'être sensiblement les mêmes pour les deux alliages, contrairement aux prévisions données par les intervalles de températures :  $A_s - A_f$  et  $M_f - A_s$ . Elles sont respectivement 3.2%-3.3% et 4.6%-4.7% de l'enthalpie de la transformation de l'alliage M15 et M16.

Comme nous allons le voir dans la section qui suit, les mécanismes de la transformation inverse et directe ne sont pas identiques. Dans il semblerait que l'hypothèse suivant laquelle l'énergie dissipée est identique dans les deux sens de la transformation ne soit pas vérifiée. Par conséquent, le chemin réversible de la transformation, qui sépare l'aire délimitée par la boucle d'hystérésis en deux parties égales, n'est pas choisie de façon correcte.

Les observations des changements structuraux lors de la transformation martensitique in-situ au microscope optique, ont révélées la stabilisation d'une petite fraction de la martensite à la température  $A_f$ . Cela montre que l'énergie élastique emmagasinée à l'état austénitique n'est pas négligeable. Donc la température d'équilibre  $T_0$ , déterminée d'après Tong et Waymann [16] comme  $T_0 = 1/2(M_s + A_f)$  en négligeant les contributions de l'énergie élastique emmagasinée à  $M_s$  et  $A_f$ , ne correspondrait pas à la réalité de nos alliages. Or le chemin réversible de la transformation et la température d'équilibre  $T_0$  sont déterminant dans le calcul de l'énergie dissipée et de l'énergie élastique emmagasinée lors de la transformation.

Les hypothèses, acceptées par cette méthode d'analyse, n'amèneraient à obtenir qu'une évaluation approximative des énergies, dans le cas de nos alliages. Les valeurs obtenues ne sont pas suffisamment précises et ainsi ne permettent pas de déceler l'influence de la concentration de Mn sur l'énergie dissipée et celle emmagasinée élastiquement dans les alliages lors de la transformation.

#### IV.3. ANALYSE et DISCUSSION DE MECANISMES DE LA TRANSFORMATION

Les observations effectuées en TEM in-situ [94] ont montré que la transformation inverse martensite-austénite est une transformation qui évolue dans le temps à une température constante. Les lamelles de martensite se déplacent en arrière en laissant la place à la phase austénitique et ce mouvement n'est pas instantané. Une transformation évoluant dans le temps à une température constante est une transformation dont le mécanisme est thermiquement activé. Les transformations purement thermoélastiques sont des transformations qui ont besoin d'une énergie d'activation très faible, souvent négligeable. L'hystérésis de la transformation est très faible aussi de l'ordre de 15°C [99]. Même que l'hystérésis de la transformation de nos alliages diminue quand la concentration de Mn augmente, elle reste élevée par rapport aux alliages présentant une transformation martensitique idéalement thermoélastique. L'hystérésis de la transformation des

alliages recuits est de l'ordre de 70°C, 30°C et 6°C pour les alliages M14, M15 et M16 respectivement.

L'hystérésis de la transformation, exprimant les contributions énergétiques liées à la formation de l'interface et à son déplacement lors de la transformation, est aussi une façon de montrer si la transformation a besoin d'énergie d'activation pour avoir lieu. Une hystérésis importante, dans le cas des transformations de type thermoélastique de classe II c'est à dire des transformations dont les étalements de la transformation en températures sont grands, indique que contrairement aux transformations idéalement thermoélastiques, l'énergie d'activation nécessaire pourrait être non-négligeable.

Les expériences en DSC à différentes vitesses de chauffage-refroidissement variant de 5°C/min à 25°C/min., effectuées dans le même intervalle de température 30°C-300°C ont apporté la preuve que la transformation est assistée par un mécanisme thermiquement activé. Les valeurs d'énergie d'activation déterminées par la méthode de la fraction transformée fixe sont confirmées par celles obtenues par la méthode de Kissinger. La transformation directe nécessite une énergie d'activation d'environ deux fois plus élevée que celle qui est nécessaire pour la transformation inverse: elles sont respectivement de l'ordre de 135kJmol<sup>-1</sup> et 70kJmol<sup>-1</sup>. L'énergie d'activation étant indépendante de la fraction transformée montre que la transformation est isocinétique c'est à dire qu'à différentes températures elle ne varie qu'en fonction du temps. Pour une transformation isocinétique, la vitesse de transformation à chaque instant dépend seulement des variables d'état: la température et la fraction transformée correspondante [100].

L'analyse de Kissinger est valable quand la vitesse de chauffage-refroidissement utilisée est constante et lorsque la vitesse de la transformation ne dépend que des variables d'état comme la fraction transformée et la température. Le premier condition est une condition expérimentale qui est assurée par notre calorimètre. Les dernières conditions sont propres à la transformation et semblent être satisfaites puisque les résultats obtenus par la méthode de la fraction transformée fixe montrent que la transformation s'apparente à une transformation isocinétique.

La transformation de nos alliages CuAlNi modifiés par adjonction de B et Mn apparaît comme une transformation assistée par un mécanisme thermiquement activé. L'énergie d'activation nécessaire pour que la transformation ait lieu est la même pour les alliages les plus riches en Mn. Donc il semble que le mécanisme qui régit la transformation de ces alliages soit le même. Il ne devrait pas avoir plusieurs mécanismes thermiquement activés qui contrôlent cette transformation, sinon l'énergie d'activation devrait varier en fonction de la fraction transformée.

#### IV.3.1. Cas de la transformation inverse

La cinétique d'une transformation isotherme peut être décrite par l'équation de Johnson-Mehl-Avrami (II.53), et on pourrait argumenter qu'il ne faut utiliser que des expériences isothermes pour pouvoir obtenir des résultats précis. Mais beaucoup de transformations de phase ont lieu très rapidement pour pouvoir être mesurées dans des conditions isothermes à cause de "l'inertie" lié aux appareils de mesure. Les expériences non isothermes peuvent aussi être utilisées pour élargir l'intervalle de températures mesuré en comparaison avec celles obtenues pendant les expériences isothermes. De l'autre côté, des procédés industriels dépendent du comportement cinétique des systèmes qui subissent la transformation de phase dans des conditions non isothermes. C'est aussi le cas dans les applications des alliages à mémoire de forme et pour cette raison la connaissance de la cinétique de la transformation non isotherme peut être désirable. Henderson [91] a montré que sous certaines conditions l'analyse de Johnson-Mehl-Avrami peut être appliqué même dans le cas d'expériences dynamiques.

Rappelons que l'équation de Johnson-Mehl-Avrami est basée sur plusieurs suppositions importantes comme:

- 1 - la transformation doit être isotherme
- 2 - la germination se fait au hasard
- 3 - il existe une cinétique linéaire de croissance

Cette équation peut être appliquée de façon rigoureuse dans le cas des expériences non-isothermes que sous certaines conditions et en particulier si l'on peut montrer que la vitesse de transformation dépend uniquement des variables d'état: la fraction transformée et la température et non de l'histoire thermique. Nos résultats discutés dans la section précédente, ont montré que la transformation peut être considérée comme une transformation isocinétique. Donc la condition qui rend applicable l'équation de Johnson-Mehl-Avrami dans le cas des expériences non-isothermes paraît être satisfaite. Malgré cela on peut avoir une réserve sur l'influence de l'histoire thermique dans la vitesse de la transformation.

L'équation de Johnson-Mehl-Avrami peut décrire aussi bien une transformation isotherme qu'une transformation non-isotherme si certaines conditions sont satisfaites:

- (i) la vitesse de la transformation ne dépend que des variables d'état de la fraction transformée
- (ii) la germination est homogène ou hétérogène mais distribuée au hasard

L'exemple d'un tel système qui permet l'application non isotherme de l'équation (I.12) est celui dans lequel le processus de la germination se fait tôt au début de la transformation et la vitesse de la germination est nulle par la suite [91]. L'équation (I.12) peut encore être utilisé approximativement

quand les conditions citées ci-dessus ne sont pas toutes satisfaites, sous la réserve d'être examinée de façon critique.

L'énergie d'activation nécessaire pour la transformation inverse, compte tenu des erreurs expérimentales, est indépendante de la fraction transformée. Alors cette transformation peut être considéré comme une transformation isocinétique [89]. Or une transformation isocinétique est telle que la vitesse de la transformation ne dépend que de la température et de la fraction transformée. Donc la transformation inverse satisfait la condition (i). En ce qui concerne la condition (ii), elle sera analysée et discutée par la suite. La satisfaction de cette condition par la transformation de nos alliages, conditionnera en partie la validité de l'analyse de la cinétique de la transformation par l'équation de Johnson-Mehl-Avrami.

A partir des courbes expérimentales  $x=f(t)$ , on détermine la vitesse de la transformation  $dx/dt$ . En utilisant la valeur d'énergie d'activation déterminée par la méthode de Kissinger, nous avons déduit les valeurs de  $k_0 f(x)$  pour différentes valeurs de la fraction transformée. Ainsi nous pouvons tracer les courbes expérimentales  $\ln k_0 f(x)$  en fonction de  $-\ln(1-x)$  pour les alliages M15 et M16. En comparant cette courbe avec la courbe  $\ln f(x)$ , pour différentes valeurs de  $n$ , où  $f(x)$  est la fonction (1.14) de l'équation de Johnson-Mehl-Avrami, on peut déterminer la valeur de l'exposant "n" pour lequel l'équation (1.12) décrirait mieux la transformation. De nouveaux nous pouvons avoir des imprécisions importantes pour de faibles et élevés taux de transformation et cela lié à l'imprécision dans la détermination de la ligne de base. Afin de minimiser cette erreur, la détermination de  $dx/dt$  a été fait dans l'intervalle de taux de fraction transformée entre 10% et 90%. Cependant si on fait la comparaison sur une plage de la fraction transformée plus restreinte, on peut remarquer que l'on obtient un intervalle où les courbes expérimentales et celle de Johnson-Mehl-Avrami coïncident approximativement. La comparaison de la courbe obtenue par les mesures expérimentales de la transformation de l'alliage M15 avec celle de la fonction de Johnson-Mehl-Avrami pour différentes valeurs de "n", est illustrée dans la figure 1V.2. C'est la fonction avec une valeur de l'exposant  $n=2$  qui coïncide plus avec la courbe expérimentale. Les courbes de la fonction de Johnson-Mehl-Avrami dont la valeur de l'exposant s'écarte de 2, comme  $n=1.5$  et  $n=3$ , se trouve au-dessous et au-dessus de la courbe expérimentale.

La courbe expérimentale, dans le cas de l'alliage M16, et les courbes de la fonction de Johnson-Mehl-Avrami d'exposant  $n=1.5$ ,  $n=2.2$  et  $n=3$  sont présentées dans la figure 1V.3. C'est la fonction de Johnson-Mehl-Avrami d'exposant  $n=2.2$  qui paraît décrire mieux la transformation de ces alliages. Les courbes dont la valeur de l'exposant s'écarte de 2.2, s'éloigne aussi de la courbe expérimentale. Les valeurs de l'exposant de la fonction de Johnson-Mehl-Avrami de 2 et 2.2 ce sont des valeurs qui peuvent caractériser trois types différents de transformation [93]:

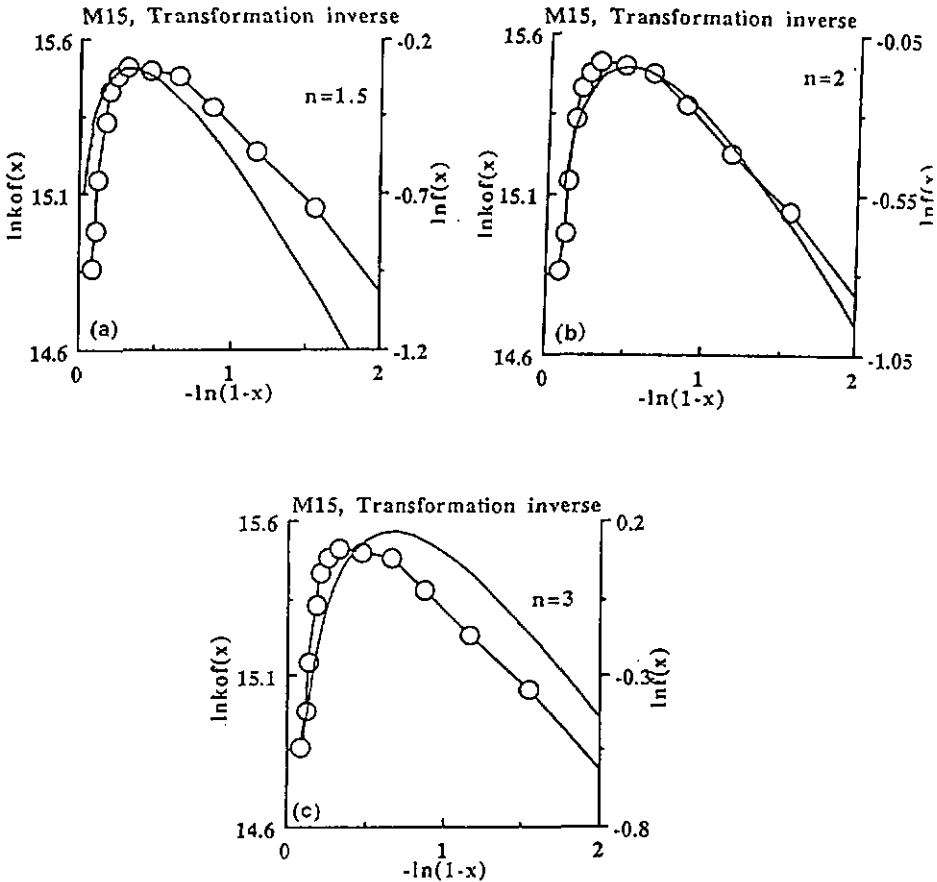


Figure IV.2: Comparaison de la courbe expérimentale  $\ln k_0 f(x)$  avec celle de Johnson-Mehl-Avrami pour différentes valeurs de  $n$ , tracées en fonction de  $-\ln(1-x)$ : (a)  $n=1.5$ , (b)  $n=2$ , (c)  $n=3$ . Cas de la transformation inverse de l'alliage M15.

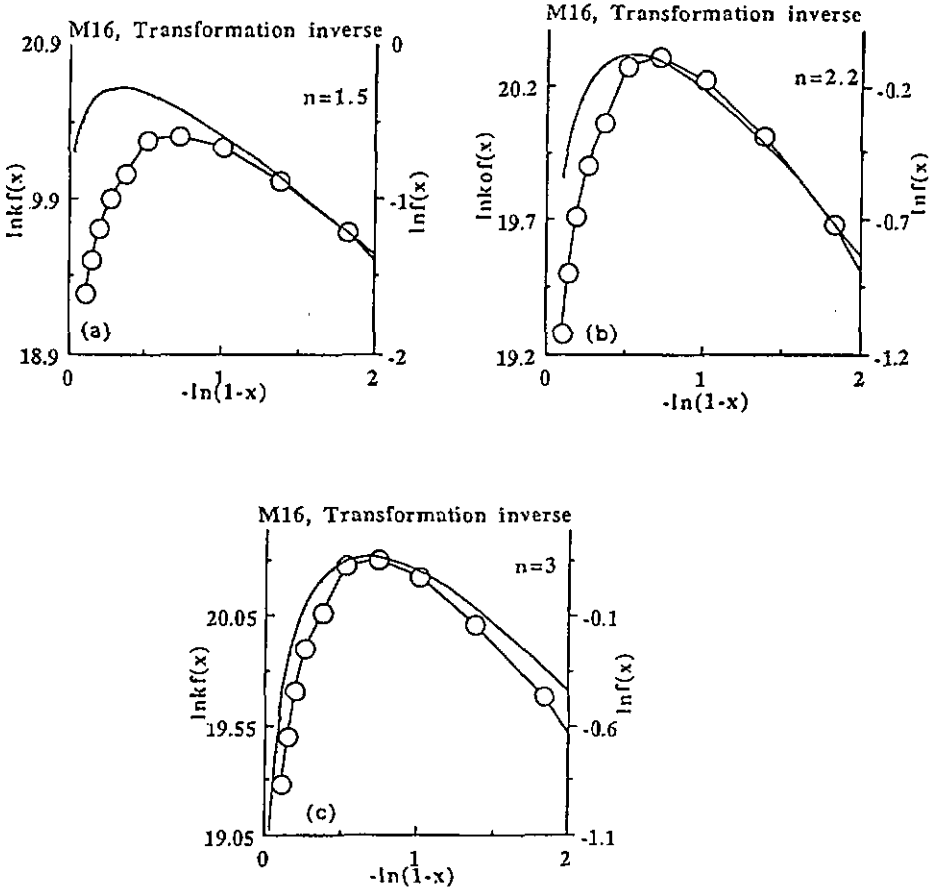


Figure IV.3: Comparaison de la courbe expérimentale  $\ln k_0 f(x)$  avec celle de Johnson-Mehl-Avrami pour différentes valeurs de  $n$ , tracées en fonction de  $-\ln(1-x)$ : (a)  $n=1.5$ , (b)  $n=2.2$ , (c)  $n=3$ . Cas de la transformation inverse de l'alliage M16.

- 1- transformation avec germination et croissance d'aiguilles
- 2- transformation sans germination et croissance bidimensionnelle
- 3- transformation avec germination et croissance bidimensionnelle par diffusion.

En effet l'épaisseur de la lamelle de la martensite est très faible par rapport à la longueur. Cela veut dire que le rayon de courbure des faces de la lamelle est très grand et ainsi les faces de la lamelle peuvent être assimilées à des plans. Alors la dissolution des lamelles de martensite peut être considérée comme une dissolution à deux dimensions; ainsi les valeurs obtenues de l'exposant ne peuvent pas décrire dans ce cas la transformation avec germination et croissance d'aiguilles car tel n'est pas la morphologie des lamelles de la martensite.

La méthode de la fraction transformée fixe ainsi que la méthode de Kissinger confirment que la transformation des alliages M15 et M16 est thermiquement activée et qu'elle a besoin d'une énergie d'activation de  $\sim 80 \text{KJmol}^{-1}$  afin d'avoir lieu. Les valeurs d'énergie d'activation pour différentes fractions transformées fixes sont sensiblement les mêmes. Quand l'énergie d'activation ne dépend pas de la fraction transformée, alors soit le mécanisme pour la germination et la croissance (ou la dissolution de la martensite pendant la transformation inverse) est le même soit il s'agit d'une transformation sans germination [100]. La valeur d'énergie d'activation obtenue est approximativement la moitié de l'énergie de l'autodiffusion dans les alliages cuivreux et elle est donc faible pour expliquer un processus de germination de la phase austénitique en sein de la phase martensitique. Donc la transformation inverse de ces alliages ne peut pas être une transformation qui commence par un mécanisme de germination. L'ordre de grandeur de l'énergie d'activation confirme la conclusion que l'on puisse tirer de la valeur  $n=2$  de l'exposant caractérisant la cinétique d'une transformation sans germination et dont la dissolution d'une phase (équivalent à la croissance) se fait en deux dimensions [99]. Donc la transformation inverse semble être une transformation sans germination qui débute par le rétrécissement des lamelles de martensite laissant ainsi la place à l'austénite. C'est ce type de transformation qui caractérise une transformation martensitique de nature thermoélastique.

Les modèles existants sur la transformation martensitique traitent particulièrement la germination en considérant la croissance (ou la dissolution) de la martensite comme une étape de la transformation qui a lieu rapidement, d'une façon analogue au cisaillement, dont l'énergie d'activation est très faible. C'est un mécanisme qui régit surtout les transformations ayant lieu à basse température et dont la force motrice est très élevée. Pour cette raison elles sont souvent considérées comme transformations n'ayant pas besoin d'être activées thermiquement. Or l'intervalle des températures de transformation de nos alliages est suffisamment élevé pour permettre le mouvement d'atomes individuels. Cela permettrait la relaxation de tensions internes, et la continuation de la transformation par l'intermédiaire d'un court parcours de diffusion ou de

réarrangement thermiquement activé. Par ce moyen il y aurait réduction de forces s'opposant au cisaillement et par conséquent un hystérésis de la transformation plus faible.

Si la force motrice est plus élevée qu'une valeur critique, la croissance contrôlée par le mouvement de l'interface est continue c'est-à-dire que les atomes traversent l'interface en même temps dans tous les points de l'interface. C'est ce type de croissance qui a lieu quand la transformation est analogue au cisaillement. Or si la force motrice est inférieure à la valeur critique, la croissance continue devient impossible et l'interface se déplace par marche de taille atomique. La distinction entre la croissance continue ou par marche se fait aussi sur la base de la diffusivité de l'interface c'est-à-dire du degré de désordre et de l'extension de la région de transition d'une phase à l'autre. La force motrice nécessaire pour déplacer l'interface est dépendante de sa nature. Elle est faible dans le cas de l'interface diffuse au point que même une petite force motrice donnerait une croissance continue. Tandis que les interfaces non diffuses nécessitent une force motrice très élevée qui souvent n'est même pas atteinte [101].

L'interface entre les phases martensitique et austénitique est le plan d'habitat invariant. Dans le cas idéal d'un alliage stoechiométrique c'est une interface non diffuse et la région de transition n'est pas étendue. Nos alliages ne sont pas stoechiométriques mais cela n'impliquerait pas forcément que l'interface est bien diffuse. Une région plus étendue de transition due à une interface diffuse n'assurerait pas l'héritage de l'ordonnance d'une phase à l'autre. Les observations TEM et les analyses par diffractométrie des rayons-x témoignent d'une structure martensitique ordonnée 18R, héritée par la structure austénitique ordonnée DO<sub>3</sub>. Un exemple, de tels domaines observés en TEM, est présenté dans la figure III.7. Donc il semble que dans nos alliages l'interface entre la phase martensitique et la phase mère est tel que l'héritage de l'ordonnance est assuré. La nécessité d'une énergie d'activation d'environ  $\sim 80 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour transformer, prouve que la force motrice n'est pas suffisamment élevée pour que la transformation ait lieu spontanément. L'énergie de l'interface et (ou) l'énergie plastique associées à la transformation ne semblent pas être négligeable. Par conséquent l'énergie motrice, constitué par l'énergie d'origine chimique et l'énergie élastique, emmagasinée lors de la transformation directe, rencontre une telle barrière énergétique qu'il peut le contrebalancer qu'avec l'aide de l'activation thermique. Donc la dissolution de la martensite est assistée par un mécanisme thermiquement activé. La question que l'on se pose est de savoir si le mécanisme diffusionnel se fait à longue distance ou uniquement à l'interface. Si une diffusion à longue distance avait lieu, ceci pouvant être le Mn ou peu de soluté repoussé, la correspondance de réseau disparaîtrait et par conséquent l'ordonnance ne serait pas héritée lors de la transformation. La réponse est donc obtenue en étudiant la variation que l'état d'ordre subi lors de plusieurs transformations successives. Les alliages M15 et M16 sont caractérisés par la stabilité de l'ordonnance lors du cyclage thermique, comme cela est prouvé par la stabilité du dédoublement des pics de familles de plans (128), (208) présenté graphiquement dans la figure III.9.d. Donc il

semble qu'il n'y a pas de diffusion à longue distance lors de la transformation et par conséquent la vitesse de la dissolution de la martensite est contrôlée par l'interface.

La valeur d'énergie d'activation obtenue par les deux méthodes correspond bien à l'énergie nécessaire à fournir pour que la transformation soit contrôlé par le saut atomique à l'interface [102]. Donc le modèle qui décrit notre transformation doit combiner la cinétique de la dissolution de la martensite (équivalent à la croissance de la martensite lors de la transformation directe) par un modèle de croissance contrôlé par l'interface avec les caractéristiques cristallographiques de la martensite. Ce modèle impliquerait un changement des positions relatives des atomes dans une phase ou dans l'autre, mais le voisinage proche de chaque atome reste le même dans les deux phases, et ainsi la transformation de phase est sans changement de composition chimique.

De nombreux chercheurs [103, 104], qui ont étudié la croissance dans les transformation de phase par diffusion ou martensitique, ont souligné les points en commun et les points qui les séparent. Bien que les théories phénoménologiques soient intéressantes pour déterminer le plan d'habitat, les relations cristallographiques et la déformation obtenue au cours de la transformation, elles ne rendent pas compte des phénomènes physiques se produisant lors de la transformation. D'après Aaronson [105], les principes de la théorie phénoménologiques de la martensite (voir 1.1) comme le plan invariant, l'effet de relief sur la surface polie, et la transformation cristallographique ne seraient pas de critères suffisantes pour faire la distinction entre le mécanisme de croissance par diffusion et celui par cisaillement. La meilleure façon de voir si la croissance est faite uniquement par diffusion dans un alliage substitutionnel est de voir si elle est accompagnée d'un changement de la composition et de l'état d'ordre.

Plusieurs cas de transformation par diffusion comme:

- la formation de lamelles de AuCuII dans un alliage désordonné Cu-50% at. Au, accompagnée par un changement d'ordre sans changement de composition chimique [103]
- la précipitation de lamelles  $\alpha_1$  dans les alliages Cu-Zn de structure  $\beta_2$  accompagnée par un changement de la composition chimique sans variation d'ordonnance [104]

semblent satisfaire les critères de la théorie phénoménologique de la martensite et pourtant des mécanismes diffusionnel joue un rôle important dans ces transformations. Ces cas de croissance d'aiguilles ou lamelles pendant des transformations par diffusion obéissent à la théorie phénoménologique de la cristallographie de la martensite. Ce sont des exemples qui montrent que la frontière entre les transformations par mécanismes diffusionnels ou de cisaillement peut être confuse.

Malgré tous ces points en commun entre les deux types de transformation, elles sont considérées totalement différentes du point de vue du mécanisme de la transformation au niveau atomique: la croissance diffusionnelle réalisé par la diffusion atomique au hasard (ou presque) et la croissance

par cisaillement basé sur le transport coopératif d'atomes à travers l'interface par glissement de dislocations. Or ces mécanismes à niveau atomique décrivent respectivement les transformations à haute température où le besoin de la force motrice est faible et celles à basse température qui ont besoin d'une grande force motrice.

La transformation du type martensitique qui a lieu dans nos alliages semble de ne pas faire partie de la dernière catégorie. La force motrice chimique associée à la transformation n'est pas grande; il semble même qu'elle est insuffisante pour balancer les énergies d'origine non chimique et l'énergie de déformation liée à la transformation. Les trois alliages étudiés sont des alliages non stoechiométriques. Ils ont une structure ordonnée  $DO_3$  à l'état austénitique et  $18R$  à l'état martensitique, mais à cause de la non-stoechiométrie l'ordonnance à grande distance n'est pas parfaite. Ce sont des alliages substitutionnels dont la mobilité des différents éléments est proche. Pour cette raison le processus diffusif qui assiste la transformation ne résulte pas à la précipitation d'une autre phase. A cause de la composition non-stoechiométrique de nos alliages, l'état d'ordre de leur structure ne peut pas être parfait. Localement on peut avoir un désordre à courte distance qui serait essentiel à un processus diffusif à petite échelle atomique. Donc le saut d'atomes à l'interface ne nuirait pas d'avantage à l'ordre à longue distance de nos alliages. De l'autre côté, ce désordre local (et changement local de la composition chimique) font croire la force motrice chimique qui devienne ainsi suffisante pour qu'ensuite le changement de structure de type martensitique devient possible. Ainsi la vitesse de transformation est limitée par la vitesse de saut d'atomes à l'interface et la transformation peut être considéré comme une transformation martensitique dont la force motrice est insuffisante.

La transformation de l'alliage M14, dont la concentration de Mn est minimale (2%), se situe à la limite des deux types de transformation: martensitique et par diffusion. La force motrice paraît être plus faible que celle des deux autres alliages telle que la transformation nécessite plus d'activation thermique; effectivement la transformation a lieu à des températures plus élevées. Mais les processus diffusifs deviennent plus importants et la coordination de réseau devient plus difficile à être assurée. Effectivement après la première transformation, la dissolution de la martensite est accompagnée de la formation de dislocations témoignant d'une déformation de la transformation importante. Donc il y a une limite de la concentration de Mn au-dessous de laquelle la réversibilité de la transformation n'est pas assurée et l'accommodation plastique de la déformation de la transformation est loin d'être négligeable. Le processus diffusif qui assiste la transformation de cette alliage, au bout de trois-quatre cycles thermiques, fait que l'alliage retrouve une structure peu ordonnée (ou désordonnée) et par conséquent la transformation n'a plus lieu.

Si on suppose que la croissance de la martensite et sa dissolution sont des transformations dont la barrière énergétique est identique ou très proches, alors la valeur d'énergie d'activation de la

croissance de la martensite peut être considéré comme identique ou proche de celle obtenue pour la dissolution de la martensite. Alors le mécanisme de la dissolution de la martensite serait identique à celui de la croissance de la martensite lors de la transformation directe. Donc la croissance de la martensite de nos alliages est une transformation de phase à l'état solide qui débute par un mécanisme diffusif et qui est régie à la fin par un mécanisme de cisaillement. Nous suggérons une transformation "mixte" dont la description en termes classiques (contrôlé par cisaillement ou par diffusion) dépend du moment considéré par rapport à la durée totale de la transformation.

#### IV.3.2- Cas de la transformation directe

La question que l'on se pose concernant la transformation directe est: est-ce que la germination de la martensite a lieu et par quel mécanisme elle se fait?

On peut considérer trois mécanismes de germination différents [2]:

- 1- la théorie classique de germination par fluctuation thermique, homogène ou distribué au hasard dans la phase mère.
- 2- les germes structuraux ou de fluctuation compositionnelle favorisant la germination et hérités lors de la trempe depuis haute température.
- 3- le mécanisme non thermiquement activé du réarrangement de la structure d'un défaut ou l'interaction de deux ou plusieurs défauts pour donner une configuration qui ressemble à celle de la martensite.

Nous allons pouvoir répondre à la question précédente moyennant:

- l'étude expérimentale de la cinétique de la transformation et la comparaison de celle-ci avec la cinétique de Johnson-Mehl-Avrami
- l'interprétation de l'énergie d'activation, déterminée expérimentalement, nécessaire pour que la transformation ait lieu.

De la même façon que pour la transformation inverse, nous avons comparé la courbe expérimentale présentant la variation de  $\ln k_0 f(x)$  en fonction de  $-\ln(1-x)$  avec la courbe de  $\ln f(x)$  où  $f(x)$  est la fonction de Johnson-Mehl-Avrami. Cette comparaison a été fait pour différentes valeurs de "n". La détermination de la valeur de l'exposant "n", pour lequel la courbe expérimentale coïncide avec la courbe de la fonction de Johnson-Mehl-Avrami, s'avère difficile. Une bonne coïncidence des deux courbes n'existe pas, pour aucune valeur de "n". Mais nous pouvons déterminer deux valeurs extrêmes de cet exposant de telle façon que les courbes de la fonction de Johnson-Mehl-Avrami correspondantes limites un aire en coordonnées  $\{\ln k_0 f(x), -\ln(1-x)\}$ , à l'intérieur duquel se trouve la courbe expérimentale. Comme nous pouvons le constater à la figure IV.4, la courbe expérimentale se trouve entre deux courbes de la fonction de Johnson-Mehl-Avrami dont les exposants varient entre 3 et 4.

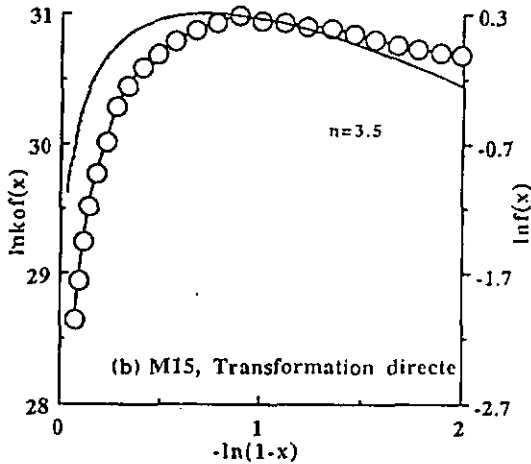
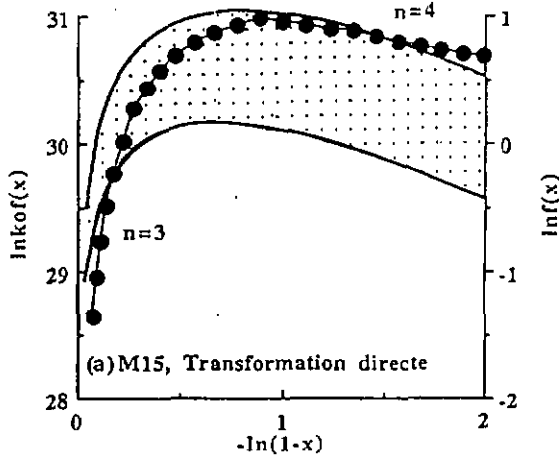


Figure IV.4. Comparaison de la courbe expérimentale  $\ln k_0 f(x)$  avec celle de Johnson-Mehl-Avrami pour différentes valeurs de  $n$ , tracées en fonction de  $-\ln(1-x)$ : (a)  $n=3$  et  $n=4$ , (b)  $n=3.5$ . Cas de la transformation directe de l'alliage M15.

Une telle approximation dans la valeur de l'exposant "n" ne permet pas de déterminer de façon claire et unique la cinétique de la transformation directe. Nous allons tout d'abord étudier les différents cas de transformation que la fonction de Johnson-Mehl-Avrami avec un exposant  $n=3$  peut décrire. Dans ce cas, quatre sont les types de transformation envisageables [106]:

- 1- transformation sans germination et croissance tridimensionnelle à vitesse constante ( $n=0+3$ ).
- 2- transformation avec germination et croissance bidimensionnelle, à vitesses constantes ( $n=1+2$ ).
- 3- transformation avec germination à vitesse croissante et croissance bidimensionnelle par diffusion ( $n=2+1$ ).
- 4- transformation avec germination à vitesse croissante et croissance à une dimension ( $n=2+1$ ).

Les valeurs de l'énergie d'activation déterminées expérimentalement vont nous permettre de choisir la transformation la plus plausible parmi ces trois types de transformation. Nous rappelons que l'énergie d'activation est deux fois plus élevée lors de la transformation martensitique directe par rapport à celle nécessaire pour la dissolution de la martensite. Nous avons supposé que l'énergie d'activation nécessaire pour la dissolution de la martensite est identique à celle qu'il faudrait pour la croissance de la martensite. Alors la différence dans la valeur de l'énergie d'activation de la transformation directe par rapport à celle obtenue pour la transformation inverse semble être due à la germination. Une germination réalisée par la fluctuation thermique et décrit par la théorie classique nécessiterait une énergie d'activation de l'ordre de l'énergie d'autodiffusion dans les alliages cuivreux. Cette énergie serait le double de l'énergie déterminée expérimentalement. Donc malgré que, ce qui précède montre que la martensite se formerait par un mécanisme de germination, ce mécanisme ne peut pas être celui décrit par la théorie classique de la germination par fluctuation thermique.

Lors de l'analyse de la transformation inverse nous avons supposé que la croissance de l'austénite (ou la dissolution de la martensite) peut être considéré comme une croissance à deux dimensions. La détermination de l'exposant de la fonction de Johnson-Mehl-Avrami, lors de l'analyse de la cinétique de la transformation inverse, a confirmée cette supposition. Si tel est le cas, alors la même supposition doit être valable pour la croissance de la martensite, aussi. Dans ce dernier cas, une fonction de Johnson-Mehl-Avrami d'exposant  $n=3$ , décrirait une transformation avec germination et croissance à deux dimensions, à vitesses constantes. Ce serait le mécanisme d'une transformation sans changement de composition chimique entre la phase qui germe et croît et la phase mère. Or la transformation qui a lieu dans nos alliages est une transformation sans changement de la composition chimique et donc le mécanisme prédit par l'exposant  $n=3$  correspondrait à celui de la transformation de nos alliages. Donc au premier abord, nous pouvons

affirmer qu'il s'agit d'une transformation qu'a lieu en deux étapes: germination et croissance de la martensite. Par conséquent des germes de taille sur-critiques ne sont pas stabilisées après la trempe depuis 820°C. En plus :

- ni les mécanismes de transformation sans germination et avec croissance tridimensionnelle à vitesse constante ou avec germination à vitesse croissante et croissance à une dimension, suggérés par la valeur de l'exposant  $n=3$
- ni le 3<sup>ème</sup> mécanisme de germination considéré au début de cette section et impliquant un mécanisme non thermiquement activé

ne peuvent pas décrire la transformation de ces alliages.

Une fonction de Johnson-Mehl-Avrami dont la valeur de l'exposant est  $n=4$ , impliquerait une croissance tridimensionnelle qui serait en contradiction avec ce que nous avons conclu sur la transformation inverse. La coïncidence de la courbe expérimentale avec celle de Johnson-Mehl-Avrami d'exposant  $n=4$  se fait pour des valeurs de taux de la fraction transformée supérieure à 60%. Nous pouvons considérer cet intervalle comme un intervalle dont les conditions de croissance à vitesse constante, imposé par l'étude de la transformation par l'équation de Johnson-Mehl-Avrami, ne serait pas satisfaite, due en partie à l'empiètement des variantes de martensite. Par conséquent nous pouvons considérer que l'application de l'équation de Johnson-Mehl-Avrami est moins rigoureux pour ces taux de transformation et donc il faudra l'interpréter avec plus de prudence.

La valeur de l'exposant  $n=3.5$ , compte tenu de l'imprécision expérimentale, semble décrire mieux la transformation. Même si la coïncidence des courbes expérimentales et celle de la fonction de Johnson-Mehl-Avrami n'est pas parfaite, ce sont les courbes les plus rapprochées l'un de l'autre. La coïncidence est meilleure pour les taux transformés variant de 25% à 65%. La mauvaise coïncidence pour les faibles taux de transformation et les taux élevées n'est pas très surprenante. Elle est due en partie à l'imprécision expérimental liée à la détermination de la ligne de base. Mais aussi, pour de faibles taux de transformation dans les cas de croissance contrôlée par un mécanisme diffusionnel (voir I.3.1, I.3.2 et I.5.3), l'hypothèse de la cinétique linéaire de croissance peut être mal vérifiée. Tandis que vers la fin de la transformation, c'est l'empiètement des différentes variantes qui font que la même hypothèse ne soit pas respectée. Donc la fonction de Johnson-Mehl-Avrami qui décrirait notre transformation serait celle qui coïncide mieux avec la courbe expérimentale pour les taux intermédiaire de la transformation. C'est la fonction dont la valeur de l'exposant est  $n=3.5$  qui semble le plus satisfaisant. Cette valeur de l'exposant décrirait une transformation sans changement de la composition chimique [107] et dont la germination se fait au début de la transformation et sa vitesse diminue par la suite. Dans le cas d'une transformation régit par tel mécanisme, il est compréhensible que l'hypothèse de la cinétique linéaire de croissance est particulièrement mal satisfaite au début de la transformation.

Même pendant la germination et la croissance de la martensite, l'énergie d'activation déterminé pour différents taux de fraction transformée est constante, compte tenu des imprécisions expérimentales. Or comme c'est une transformation qui comprend la germination et la croissance, cela impliquerait que le mécanisme de ces deux processus soit le même [100]. Il semble d'avoir une contradiction en affirmant cela car nous avons vu que le mécanisme de la croissance comme celui de la dissolution de la martensite est décrit par une fonction de Johnson-Mehl-Avrami d'exposant  $n=2$ . Donc le même mécanisme ne devrait-il pas être décrit par la même fonction de Johnson-Mehl-Avrami?

Comme nous l'avons déjà mentionné dans l'introduction, l'exposant "n" est un paramètre qui décrit la vitesse de la germination et la morphologie de la croissance. Il est vrai que pendant la transformation directe et inverse la morphologie de la croissance est la même (croissance en deux dimensions). A part ce facteur de la morphologie de la croissance, lors de la transformation inverse un autre facteur intervient: la vitesse de la germination. C'est un facteur qui n'est pas présent lors de la transformation inverse et qui fait que la valeur de "n" de ces deux transformation ne soit pas la même, même si le mécanisme de la formation d'un germe de taille sur-critique semble être le même de celui de la croissance de la martensite.

Le mécanisme de la transformation directe est donc différent de celui reconnu généralement pour les transformations martensitiques. Dans le cas général des transformation de type martensitique on acceptait que les germes de taille sur-critique soient stabilisés après la trempe depuis haute température et la force motrice très élevée amène la transformation à l'aboutissement [99].

Cependant on conçoit facilement que la présence d'arrangement prédisposés favorablement va faciliter la formation de germes sur-critiques et conduire ainsi à des cinétiques beaucoup plus rapide que ne le prévoit la théorie classique de germination. Donc aucun des trois processus de germination, que l'on a considéré au début de cette discussion, ne semble décrire la germination de la transformation dans notre cas. La valeur d'énergie d'activation obtenue nous permet de conclure que l'énergie nécessaire à un atome pour franchir l'interface est de même ordre de grandeur aussi bien pendant la germination que pendant la croissance. Il en résulte que le mécanisme d'addition d'un atome sur un germe de taille sous-critiques est semblable à celui de la croissance.

D'autres transformations de type martensitique mais dont la vitesse est contrôlée par la diffusion à la proximité de l'interface sont connues et qui de ce point de vue sont semblables avec la nôtre. C'est le cas du rejet du carbone dans l'austénite qui contrôle la transformation martensitique dans les aciers [107], ou de la précipitation qui précède la transformation du type martensitique dans les alliages constitués d'éléments de mobilité différente [92], ou de la diffusion à courte distance aidant l'interface à se déplacer qui autrement est empêché de bouger [108].

Les courbes présentant la variation de la fraction transformée en fonction du temps ont une forme sigmoïdale. Cette forme est due en partie au mécanisme thermiquement activé qui contrôle la transformation. Un exemple typique est montré dans la figure III.23. Elle montre que la réaction débute avec une vitesse lente, puis sa vitesse croît jusqu'à un maximum et décroît ensuite vers zéro. La vitesse de transformation est faible au début de la transformation directe et inverse mais pour des raisons différentes. La transformation directe commence par la germination de la martensite et la vitesse de transformation n'augmente que quand les germes atteignent la taille critique. La germination de la martensite est aussi à l'origine de l'hystérésis de la transformation; si la transformation directe avait lieu sans que la germination soit nécessaire l'hystérésis de la transformation serait plus faible aussi.

La transformation inverse est une transformation sans germination mais elle commence lentement nécessitant un degré de sur-chauffage plus faible que le degré de sur-refroidissement pendant la transformation directe. Cette différence est due à la différente influence que, l'énergie élastique emmagasinée dans le matériau, a dans les transformation directe et inverse. Dans le premier cas elle contrarie la transformation, dans le deuxième cas par contre elle aide la transformation. A la fin de la transformation, la vitesse décroît à cause de l'empiétement des différentes régions qui sont en croissance.

Ces deux phénomènes:

- la germination de la martensite lors de la transformation directe et
  - la contribution dans le terme énergétique moteur, lors de la transformation inverse, de l'énergie élastique emmagasinée pendant la transformation directe
- sont principalement à l'origine de l'asymétrie de la boucle d'hystérésis.

#### IV.4. Propriétés mécaniques

L'addition du Mn et du B dans la composition de l'alliage est efficace pour le raffinement des grains [86] et pour leur stabilité pendant les traitements thermiques, en comparaison avec les alliages conventionnels CuAlNi. Avec un taux de Mn variable et celui du B constant, nos alliages ont tous une taille de grains de l'ordre de 100 $\mu$ m, bien plus petite que celle des alliages CuAlNi qui est de l'ordre de quelques millimètres. La taille de grains ne varie pas lorsque les alliages subissent différents traitements thermiques par exemple: trempe depuis 820°C ou trempe suivie de recuit à 300°C pendant 30 min. Il y a plusieurs raisons à l'origine de la fragilité des alliages CuAlNi, mais la grande taille de grains semble être la cause de plusieurs effets indésirables résultant à une concentration de contraintes élevées aux joints de grains. Ces effets négatifs sont: la large dépendance d'orientation pour la déformation qui accompagne la transformation, la distorsion aux joints de grains, la difficulté d'assurer la continuité de la déformation aux joints de grains ayant une élasticité fortement anisotrope. La diminution de la taille de grains rend tous ces

facteurs moins importants et par conséquent la concentration des contraintes aux joints de grains devient moins élevée.

L'amélioration des propriétés mécaniques de nos alliages en comparaison avec les alliages conventionnels, n'est due qu'en partie à la diminution de la taille de grain. Comme M.A.Morris l'a démontré [86,97], le raffinement de la taille de grains n'est pas une caractéristique microstructurale suffisante pour obtenir de meilleures propriétés mécaniques. D'ailleurs la raison principale de l'adjonction du Mn, ayant un rapport  $\frac{c}{a} = 1$ , est son effet stabilisant de la phase  $\beta$ . Effectivement les observations des microstructures de nos alliages ne révèlent pas la présence de la phase  $\gamma$ . C'est une phase fragile, qui en ségrégeant aux joints de grains, rend aussi les alliages CuAlNi fragiles [109].

Ainsi la ductilité des alliages modifiés par adjonction de B et de Mn, à température ambiante, est environ quatre fois plus élevée que celle des alliages conventionnels CuAlNi [70-72]. La fracture typiquement fragile des alliages conventionnels CuAlNi n'a plus lieu dans ces alliages modifiés. Dans la figure III.30 sont montrés des exemples d'observations par MEB des surfaces de rupture d'éprouvettes de différents alliages. A température ambiante, la fracture ne se fait qu'après une accommodation de la déformation. L'existence des cupules sur les surfaces des joints de grains prouve cela. A cette température les trois alliages sont à l'état martensitique et la déformation commence par un mécanisme de démaclage. Ensuite, comme nous pouvons le constater dans la figure III.35, le déplacement des interfaces entre variantes permet la croissance de certaines variantes au détriment des autres. Suivant la contrainte locale appliquée, ce sont les variantes de martensite qui donnent le maximum de déformation qui vont croître de préférence. Donc il semble que la ductilité des alliages en état martensitique et ayant le même mécanisme de déformation, n'est pas sensible à la variation de la concentration de Mn entre deux et quatre pour cent.

La déformation totale d'un alliage à mémoire de forme a plusieurs origines physiques:

- déformation élastique
- déformation pseudoélastique ou de transformation pure
- déformation pseudoplastique
- déformation plastique

Ces différentes contributions sur la déformation totale ne sont pas les mêmes pour les différents alliages et elles sont régies par des mécanismes qui leur sont propres. Elles dépendent des phases présentes à la température d'essai, de la fraction volumique des différentes phases et de leur microstructure.

A température ambiante ce sont la déformation élastique, pseudoplastique et plastique de la martensite qui contribuent à la déformation totale. Donc d'après nos résultats il apparaît que l'effet résultant de ces contributions ne diffère pas d'un alliage à l'autre.

Or si la ductilité est sensiblement la même à température ambiante, elle varie à plus haute température avec la concentration de Mn. C'est l'alliage le plus riche en Mn qui est le plus ductile, figure III.29. D'autres grandeurs aussi, comme la contrainte d'écoulement ( $\sigma_{0,2}$ ), la résistance maximale ou le module d'Young varient avec la température d'essai: elles diminuent continuellement jusqu'à une température proche de  $A_S$  et ensuite augmentent à nouveau, figure III.29. Afin d'interpréter la variation des grandeurs déterminées par les essais de traction, il faut tenir compte des différentes modes de déformation qui s'activent suivant les phases présentes et la température d'essai. Puisque nos alliages sont des alliages du type II donc des alliages dont les températures de transformation satisfont la relation  $M_f < A_S < M_S < A_f$ , il résulte que la contrainte d'écoulement, déterminée expérimentalement, est minimale aux températures où les deux phases martensitique et austénitique sont présentes. La contrainte d'écoulement de ces phases est différente pour chacune et suivant la valeur de la contrainte appliquée, chaque phase peut subir une "déformation".

A température ambiante la structure est monophasée, martensitique, polyvariante. La contrainte d'écoulement correspond à la contrainte nécessaire pour que le démaclage et le mouvement d'interface entre variantes existantes aient lieu afin de faire croître certaines variantes au détriment d'autres.

A  $M_f < T_d < A_S$ , la légère diminution de la contrainte d'écoulement est liée à l'énergie thermique apportée qui aide au processus de démaclage, avant même l'application de la contrainte extérieure. Ainsi la contrainte nécessaire pour faire croître les variantes donnant le maximum de déformation sera plus faible, comme elle est montré dans la figure III.29. Dans cette intervalle de températures, on constate aussi que la ductilité augmente. Cela confirme que le mouvement d'interfaces entre variantes est plus facile et ainsi une concentration de contrainte plus faible sera produite. La surface de la fracture, par ses plus nombreuses cupules, figure III.30, témoigne d'une meilleure capacité d'accommodation de la déformation. C'est une déformation qui apparaît permanente, mais après chauffage quand la transformation inverse est achevée, la déformation est récupérée. C'est ce phénomène qui constitue l'effet mémoire simple. C'est une expérience qui met en évidence la nature pseudoplastique de la déformation.

A  $T_d \geq A_S$ , la contrainte d'écoulement diminue plus fortement témoignant de l'activation d'un autre mécanisme de déformation différent de celui qui régit la déformation de la phase martensitique. L'effet thermodynamique d'une contrainte exercée sur un alliage en phase austénitique (voir I.2.3)

est tel que la phase martensitique devient stable à une température plus élevée. Avant que les variantes de la martensite thermique existantes se déforment pseudoplastiquement, la contrainte atteint des valeurs qui rendent possible la germination et la croissance de la martensite en sein de la phase austénitique. Si la contrainte d'écoulement est plus faible, cela signifie que la formation de variantes induites par contrainte dans la phase mère est plus facile que la coalescence de certaines variantes de la martensite thermique. Ce sont des variantes d'orientations cristallographiques privilégiées, comme le montrent les observations faites en microscopie optique in-situ (voir figure III.34.a, b) ou celles faites en microscopie optique sur éprouvettes qui ont subi des essais de traction jusqu'à la rupture (voir figures III.32 et III.33). L'orientation cristallographique de ces variantes est telle, que le facteur de Schmid est maximum pour la contrainte locale. L'énergie nécessaire pour leur croissance est donc plus faible que celle qui produirait la coalescence de certaines variantes thermiques au détriment des autres.

L'existence de deux types de variantes de martensite:

- variantes induites par contrainte
- variantes autoaccommodantes d'origine thermique

rend l'interaction entre variantes plus complexe. Ainsi le terme  $A(f)$ , présentant l'influence des paramètres microstructuraux dans la loi d'écoulement à température constante du matériau pseudoplastique [130] devient plus élevé. Cette loi est définie par l'expression suivante:

$$dE^T = \epsilon^{AM} \cdot A(f) \cdot l \cdot R \cdot d\sigma \quad (IV.1)$$

avec	$dE^T$	:	variation de la déformation totale moyenne
	$\epsilon^{AM}$	:	déformation locale de la transformation
	$A(f)$	:	fonction complexe dépendant de la microstructure du matériau (forme de lamelles, interaction entre elles, interaction avec les joints de grains, etc)
	$R$	:	tenseur d'orientation des variantes de la martensite
	$d\sigma$	:	variation de la contrainte appliquée

C'est la raison pour laquelle la pente  $d\sigma/de$ , figure III.28, présentant le durcissement, est plus élevée dans cette intervalle de températures que dans les températures  $T_d \geq A_f$ . Dans cette intervalle de températures,  $T_d \geq A_f$ , les variantes autoaccommodantes d'origine thermique n'existent plus et le terme  $A_f$  est plus faible. Or la ductilité croît d'avantage. Elle est due uniquement aux variantes de la martensite induites par contrainte ainsi qu'à une bonne accommodation élastique de la déformation par la matrice austénitique. La ductilité des alliages augmente beaucoup puisque les variantes de la martensite induites par contrainte, formées dans des orientation cristallographiques préférentielles, sont celles qui contribuent à avoir le maximum

d'élongation de l'échantillon. L'observation en microscopie optique in-situ ainsi que l'observation des éprouvettes qui ont subi des essais de traction jusqu'à la rupture, confirment la présence d'un petit nombre de variantes de martensite induite par contrainte (figures III.33.b). Dans tous les cas les lamelles de la martensite ont des orientations cristallographiques qui diffèrent d'un grain à l'autre. Il apparaît qu'elles se forment à des endroits où la concentration des contraintes est particulièrement élevée comme c'est le cas des joints de grains.

Cette différence que les alliages manifestent dans la capacité de se déformer est certainement liée aux différents taux de déformation de transformation pure que les différents alliages peuvent accommoder, ainsi qu'à la capacité de la phase austénitique d'emmagasiner l'énergie élastique. Il semble que l'alliage M16, qui est plus ductile peut accommoder élastiquement un taux de déformation de transformation plus élevé que les autres alliages.

L'augmentation importante de la contrainte d'écoulement à  $200^{\circ}\text{C} \leq T_d \leq 250^{\circ}\text{C}$  représente la nécessité d'une contrainte plus élevée pour aider la force motrice nécessaire à produire la transformation martensitique, comme définie par l'équation de Clausius-Clapeyron [109]. Plus la température d'essai est élevée, plus faible est le nombre de variantes de la martensite induite par contrainte ayant les mêmes orientations et donc plus faible est le terme  $A(f)$  dans l'équation (IV.1). Cela peut expliquer la légère diminution du durcissement à la plus haute température d'essai. La résistance maximale représente la capacité que les variantes de la martensite induite par contrainte ont pour accommoder la déformation. Elle augmente pour les trois alliages lorsque la température d'essai croît jusqu'à  $200^{\circ}\text{C}$  et elle diminue légèrement ensuite. L'observation des surfaces de rupture montre que les surfaces des joints de grains ont beaucoup de cupules. C'est la preuve que la décohésion finale des joints n'a eu lieu qu'après accommodation d'une déformation importante. On peut en conclure que la ductilité et la haute résistance présentées par ces alliages sont dues à la capacité des joints de grains de supporter la concentration de contrainte.

Les observations par microscopie optique des éprouvettes de traction ayant subi des tests jusqu'à la rupture témoignent d'une stabilité des nouvelles variantes de la martensite induite par contrainte qui continuent d'exister même après la décharge et le refroidissement de l'échantillon. Cela prouve que la déformation totale obtenue n'est pas uniquement une déformation pseudoélastique mais qu'une déformation plastique a eu lieu. Elle a rendu stable les variantes de la martensite induite par contrainte même à température plus basse où elles sont thermodynamiquement instables. L'existence des variantes de la martensite induites par contrainte a empêché la formation de la martensite induite thermiquement, mais par contre, elle a pu se former dans les têtes non déformées des éprouvettes. Les essais de traction jusqu'à la rupture ne permettent pas une investigation précise de la contribution pseudoélastique dans la déformation totale. C'est la raison

pour laquelle des essais de charge-décharge en contrainte ont été effectués avec la machine des essais de traction ainsi qu'in-situ au microscope optique.

#### IV.5. Effet pseudoélastique et réversibilité de la transformation martensitique induite par contrainte.

La température d'essai a été choisie de façon à ce que l'alliage soit en phase austénitique, donc supérieur à  $A_f$ .  $T_d = A_f + 50^\circ\text{C}$ . Ainsi la déformation de la transformation pure peut être identifiée. L'alliage M14, contenant moins de Mn, fait exception puisqu'il ne se transforme pas complètement et à température  $T_d \geq A_f$  il peut être à l'état biphasé: martensitique et austénitique. Les alliages M15 et M16, sont en état austénitique dont la structure est ordonnée du type  $\text{DO}_3$ . Ainsi, dans ces derniers alliages, sous l'effet de la contrainte, les variantes de la martensite induites par contrainte donnant le maximum d'élongation sont formées. Les décharges successives après chaque pourcentage de déformation, permettent de constater que l'effet pseudoélastique est total jusqu'à un certain taux de déformation: 2.7% pour M15 et 4% pour M16. Donc ces alliages de type  $\text{CuAlNi}$  modifiés par adjonctions de B et Mn présentent un effet pseudoélastique contrairement aux alliages polycristallins  $\text{CuAlNi}$  qui subissent la rupture avant que la contrainte n'ait atteint la valeur nécessaire pour induire la martensite [72]. Cette déformation est principalement due à deux contributions d'origine différente:

1. déformation élastique de l'austénite déterminée par le module d'Young de cette phase
2. déformation pseudoélastique pure définie par la contrainte d'écoulement  $\sigma_{0.2}$ , contrainte à partir de laquelle la martensite induite devient thermodynamiquement stable, et de la déformation maximale totalement récupérable.

Tant que la déformation est totalement récupérable, la charge-décharge en contrainte constitue une transformation austénite-martensite totalement réversible. La réversibilité de la transformation est étroitement liée au degré d'ordre de la structure. La méthode de dédoublement des pics des rayons-x diffractés, même si elle ne donne qu'un renseignement qualitatif de l'ordonnance, nous a montré que c'est l'alliage M16 qui est le plus ordonné. C'est la raison pour laquelle le taux de déformation pseudoélastique est plus élevée dans cet alliage que dans le M15.

A partir d'un certain taux de déformation, après décharge, toute la déformation n'est plus récupérable. Une troisième contribution s'ajoute à la déformation totale: la déformation plastique. Le taux de déformation plastique correspond à la déformation non récupérable. Elle est dû à la stabilisation mécanique de la martensite induite par contrainte qui est aussi observé dans les éprouvettes de traction ayant subi les essais de traction jusqu'à la rupture.

L'alliage M14, le moins riche en Mn ne présente pas d'effet pseudoélastique. La phase martensitique étant présente même à 250°C, elle participera à la déformation totale. Ainsi lors de la décharge la déformation n'est jamais récupérée totalement, même si la phase austénitique elle-même peut se déformer pseudoélastiquement. Ainsi des variantes de martensites formées différemment, induites par contrainte et d'origine thermique, seront simultanément présentes. Cela va introduire des concentrations de contraintes qui ne seront pas accommodées élastiquement et rendra stables les variantes de martensite induite par contrainte suivant des orientations privilégiées. La limite élastique de cet alliage est plus élevée à haute température que celle des autres alliages (figure III.31) parce que sa structure est partiellement austénitique et la martensite contribue en augmentant sa valeur. La martensite thermique présente peut aussi, suivant les valeurs de contrainte atteinte, participer à la déformation totale par la déformation pseudoplastique et plastique de ses variantes. Ainsi la déformation devient permanente.

Comprendre l'effet de la température et de la contrainte sur la ductilité des alliages et sur l'effet pseudoélastique est important pour plusieurs raisons:

1° L'effet pseudoélastique témoigne de la capacité des structures austénitique et martensitique de réaliser une transformation réversible de point de vue cristallographique. Une transformation réversible de point de vue cristallographique est une transformation thermoélastique. Les résultats expérimentaux ont montré qu'une concentration élevée de Mn (≥3%) rend la transformation thermoélastique; au contraire l'alliage contenant 2% de Mn se transforme de façon non-thermoélastique.

2° Connaître les propriétés mécaniques et l'effet pseudoélastique permet de prévoir les propriétés intrinsèques de mémoire de forme que l'on peut obtenir en éduquant l'effet mémoire double de ces alliages.

3° Nous pouvons ainsi définir les conditions optimales à utiliser pour réaliser l'éducation de l'effet mémoire double des alliages.

La ductilité des alliages M15 et M16 est suffisamment élevée pour supporter la déformation qui se produit par la martensite induite par contrainte pendant l'éducation en refroidissement sous charge. Les résultats des essais mécaniques ont ainsi permis d'entreprendre l'éducation d'un alliage similaire à l'alliage M15 [88]. Des propriétés de double mémoire de forme, avec une amplitude de ±1% ont été ainsi obtenues.

## CONCLUSIONS

## V. CONCLUSIONS

Les propriétés mécaniques, thermoélastiques et la microstructure des alliages à effet mémoire de forme CuNiAl, modifiés par adjonction de B et Mn, ont été étudiés en fonction de la concentration de Mn. La concentration croissante de Mn améliore les propriétés thermoélastiques, fait croître l'effet pseudoélastique et la ductilité et fait diminuer les températures de transformation. La température de transformation  $A_s$  varie de 111, 115, 66°C et la température  $M_s$  varie de 183, 145, 80°C respectivement pour les alliages contenant 2, 3, 4% Mn. La ductilité, pour ces mêmes alliages, est sensiblement la même à température ambiante (3.5-4%) et elle augmente de 7 à 12% lorsque la concentration de Mn croît de 2 à 4%. L'effet pseudoélastique est absent pour l'alliage le plus pauvre en Mn et elle est de 3.5 à 4.5% de déformation respectivement pour les alliages contenant 3 et 4% de Mn. L'adjonction de 0.04%B dans ces alliages a fait diminuer la taille de grains, de plusieurs millimètres dans le cas des alliages conventionnel, à environ 100µm. Elle est stable lors de traitements thermomécaniques différents effectués sur les alliages. Dans cette série d'alliage, une ségrégation d'autres phases n'a jamais été détectée.

La transformation de ces alliages est une transformation martensitique assistée par un mécanisme thermiquement activé. On peut distinguer deux groupes d'alliages: les alliages riches en Mn (3-4%) et l'alliage pauvre en Mn (2%) :

1° Les alliages riches en Mn se caractérisent par la stabilité de la structure ordonnée, la stabilité thermique des phases et par une transformation martensitique thermoélastique. Il apparaît ainsi qu'il y a une limite de la concentration de Mn au-dessus de laquelle la réversibilité de la transformation est assurée et l'accommodation plastique de la déformation de transformation est négligeable.

2° La transformation de l'alliage pauvre en Mn (2%), apparaît non-thermoélastique, particulièrement après trempé. Après recuit, une transformation partielle est observée. L'enthalpie de transformation diminue lors du cyclage thermique et la transformation n'a plus lieu au bout de quelques cycles thermiques. Ces propriétés ont été attribuées au mécanisme de la transformation en relation avec l'état d'ordre de la structure. La transformation de cet alliage est à la limite entre les transformations par diffusion et celles de types martensitiques. Les mécanismes thermiquement activés sont plus importants lors de la transformation de cet alliage. Par conséquent l'état d'ordre est détérioré et la transformation n'a plus lieu après quelques cycles thermiques.

Parmi les alliages riches en Mn celui contenant 3% de Mn s'avère être le meilleur alliage pour des applications à haute température. La concentration élevée en Mn lui assure une bonne ductilité, une

transformation réversible et stable lors du cyclage thermique avec de bonnes propriétés thermoélastiques, un effet pseudoélastique important et également des températures élevées de transformation.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. Kaufman, M. Cohen, *Prog. Met. Phys.*, 1958, v.7, p.165
- [2] R.W.Cahn, *Physical Metallurgy*, 1970, North Holland Publishing Company, p.471
- [3] L.P. Kubin, "Les alliages à mémoire de forme", Ecole d'hiver-Aussois, Les éditions de physique, 1984, p.183
- [4] A.B. Greninger, A.R. Triano, *Trans. AIME*, 1949, v.187, p. 590-598
- [5] J.S. Bowles, J.K. Mackenzie, *Acta Met.*, 1954, v.2, p.129-137
- [6] M.S. Weschler, T.S. Liebermann, T.A. Read, *Trans. AIME*, 1953, v.197, p.1503-1515
- [7] S.Kajiwara *Trans. Jap. Inst. Met.*, 1976, v.17, p.435-456
- [8] G.Airoldi, G. Riva, dans "The martensitic transformation in Science and Technology", E. Hornbogen et N. Jost éditeurs, Germany, p.305-312
- [9] J. Ortin, A. Planes, *Acta Metall.*, v. 36, 1988, p. 1873-1889
- [10] J. Perkins, G.R. Edwards, C.R. Suchs, J.M. Johnson et R.R. Allen, *Shape Memory Effects in Alloys*, Plenum Press, 1975, p.273
- [11] D.P. Dunne et C.M. Wayman, *Met. Trans.*, v.4, 1973, p.137-147
- [12] Z. Nishiyama, "Martensitic Transformation", Academic Press, New York, 1978
- [13] H. Funakubo, "Shape memory Alloys", Gordon and Breach Science Publishers, 1987, p.14
- [14] A. Planes, J.L. Macqueron, J. Ortins, *Philosophical Magazine Letters*, 1988, v.57, no 6, p.291-198
- [15] H.C. Tong, C.M. Wayman, *Scripta Metall.*, v.8, 1974, p.93
- [16] H.C. Tong, C.M. Wayman, *Acta Metall.*, 1974, v.22, p. 887-896
- [17] C.M. Wayman, H.C. Tong, *Scripta Met.*, 1977, v.11, p.341-343
- [18] R.J. Salzbrenner, M. Cohen, *Acta Metall.*, 1979, v.27, p.739-748
- [19] G.B. Olson, M. Cohen, *Scripta Met.*, 1975, v.9, p.1247-1254
- [20] G.B. Olson, M. Cohen, *Scripta Met.*, 1977, v.11, p.345-347
- [21] L. Delaey, T. Suzuki, J. Van Humbeeck, *Scripta Metall.*, 1984, v.18, p.899-903
- [22] H. Funakubo, "Shape memory Alloys", Gordon and Breach Science Publishers, 1987, p.41-46
- [23] K. Otsuka, C.M. Wayman, K. Nakai, H. Sakamoto, K. Shimizu, *Acta Metall.*, v.24, 1976, p.207-226
- [24] E. Patoor, A. Eberhardt, M. Berveiller, *Acta Metall.* v.35, 1987
- [25] H. Pops, *Metal. Trans.*, 1970, v.1, p.251
- [26] L. Delsey, F. Van de Voorde, R.V. Krishnan, *Shape Memory Alloys*, Plenum Press 1975, p.351-364
- [27] R.J. Wasilewski, *Met. Trans.* 6A, 1975, p.1405
- [28] T.A. Schroeder et C.M. Wayman, *Acta met.*, v.27, 1979, p.405
- [29] K. Otsuka, H. Sakamoto, et K. Shimizu, *Acta met.*, v.27, 1979, p.585

- [30] K. Otsuka, C. M. Wayman, K. Nakai, H. Sakamoto et K. Shimizu, *Acta Met.*, v.24, 1976, p.207
- [31] T.A. Schroeder et C. M. Wayman, *Acta met.*, v.26, 1978, p.1745
- [32] T. Saburi et C.M. Wayman, *Acta met.*, v.28, 1980, 1
- [33] A. Sato, K. Soma, E. Chishima et T. Mori, *ICOMAT 79*, Massachusetts, USA, p.699.
- [34] A. Bushell, J. Harrison, L. Hill, *ICOMAT 79*, Massachusetts, USA, p.699.
- [35] M. Ahlers, *Scripta Met.*, v.9, 1975, p.71
- [36] D.V. Wield, E. Gillam, *Acta Metall.*, v.25, 1977, p.725
- [37] S. Mizazaki, K. Shibata, H. Fujita, *Acta Metall.*, v.27, 1978, p.885
- [38] L. Contardo, G. Guenin, *Acta Metall.*, v.38, 1990, p.1267-1272
- [39] M. Cohen, *Trans. AIME*, 1958, p.171-183
- [40] H. Knapp, U. Dehlinger, *Acta Met.*, 1956, v.4, p.289
- [41] G.B. Olson, M. Cohen, *Metal. Trans.*, 1976, v.7A, p.1897
- [42] K.E. Easterling, A.R. Thölen, *Acta Met.*, 1976, v.24, p.333-341
- [43] G. Guenin, P.F. Gobin, *Metall. Transactions*, 1982, v.13A, p.1127-1134
- [44] T.A. Schroeder, C.M. Wayman, *Acta Met.*, 1979, v.27, p.405
- [45] K. Otsuka, M.Sakamoto, K. Shimizu, *Scripta Met.*, 1977, v.11, p.41
- [46] K. Otsuka, M.Takahashi, K. Shimizu, *Met. Trans.*, v.4, 1973, p.2003
- [47] G. Guenin, D. Rios-Jara, Y. Murakami, L. Delaey, P.F.Gobin, *Scripta Met.*, 1979, v.13, p.289
- [48] R. Rapacioli, M. Ahlers, *Scripta Met.*, 1973, v.7, p.977
- [49] M. Morin, Thèse de doctorat, 1985, Université Claude-Bernard Lyon I
- [50] H.J. Neuhauser, W. Pitsch, *Acta Met.*, 1971, v.19, p.337
- [51] Y.S Sun, G.W. Lorimer, N. Ridley, *Metall. Transactions*, v. 21A, 1990, p.575
- [52] J.L. Macqueron, M. Morin, G. Guenin, A. Planes, J. Elgueta, T. Castan, *Journal de Physique IV*, v.1, 1991, p.C4-259
- [53] M.J. Dugin, W.A. Rachinger, *Acta Metall.*, v.12, 1964, p.1015
- [54] D.P. Duane, N.F. Kennon, *Metals Forum*, v.4, 1981, p.176
- [55] P.R. Swann, H. Warlimont, *Acta Met.*, v.11, 1963, p.511
- [56] M. Bouchard et G. Thomas, *Acta Met.*, v.23, 1975, p.1485
- [57] E.P. Killer et S.M. Grymko, *Metals Trans.*, 185, 1949, p.611
- [58] J. Jellison et E.P. Klier, *Trans. Met. Soc. AIME*, 233, 1965, p.1695
- [59] P. Brezina, *Int. met. Rev.* 27, 1982, p.77
- [60] F. Nakamura, J. Kusui, Y. Shimizu et J. Takamura, *J. Jap Inst. Met.*, 44, 1980, p.1302
- [61] H. Fukunubo "Shape Memory Alloys", Gordon and Breach Science Publishers, 1991
- [62] J. Van Humbeck, L. Delaey et D. Roeldorf, *Proceedings of ICOMAT 1986*, p.862

- [63] O. Adiguzel, L. Chandrasekaran, A.P. Miodownik, dans " The martensitic transformation in Science and Techology", E. Hornbogen et N. Jost editeurs, Allemagne, 1989, p.109-114
- [64] D.W. Roh, E.S. Lee, Y.G. Kim, Metall. Transactions, v.23A, 1992, p.2753-2760
- [65] Q. Xuan, J. Bohong, T.Y. Hsu, Mat. sci. Eng., 1987, p.205-211
- [66] H. Funakubo, "Shape memory Alloys", Gordon and Breach Science Publishers, 1987, p.123
- [67] K. Otsuka, C.M. Wayman, D. Nakai, H. Sakamoto, K. Shimizu, Acta Met, 1976, v.24, p.207
- [68] H. Fujita, S. Mizaki, Acta Metall., v.27, 1979, p.855
- [69] K. Otsuka, H. Sakamoto et K. Shimizu, Acta met., v.27, 1979, p.585
- [70] S. Mizaki, K. Kawai, K. Otsuka, Scripta Met., 1982, v.16, p.431
- [71] S. Mizaki, K. Otsuka, Y. Suzuki, Scripta Met, 1981, v.15, p.287
- [72] K.Oishi, L.C. Brown, Met. Trans., 1971, v.2, p.1971
- [73] M. Suezawa, K. Sumino, Scripta Met., 1976, v.10, p.789
- [74] K. Otsuka, K. Shimizu, Trans JIM, v.15, 1974, p.103
- [75] T. Saburi, S. Nenno, Proc., International Conference on Solid-Solid Phase Transformations, Pittsburgh, 1981, p.1455
- [76] H. Sakamoto, Y. Kijima, K. Shimizu, Trans. JIM., 1982, v.23, p.585
- [77] K. Otsuka, K. Shimizu, Trans. JIM., 1974, v.15, p.103
- [78] S. Mizaki, K. Kawai, K. Otsuka, Proc., ICOMAT-82, Belgique, 1982, Scripta Met., 1982, p.C4-813
- [79] S. Husain et P. Clap, J. mat. sci., 22, 1987, p.2351
- [80] S. Husain et P. Clap, J. mat. sci., 22, 1987, p.509-516
- [81] J. van Humbeeck et L. Delay, " The martensitic transformation in Science and Techology", E. Hornbogen et N. Jost editeurs, Allemagne, 1989, p.15
- [82] M.A. Morris, Journal de Physique, 1991, C4,1, p.335
- [83] G.N. Sure et L.C. Brown, Met. trans., 154, 1984, p.1613
- [84] M.A. Morris, Scripta met., 25, 1991, p.1409
- [85] T.W. Duerig, J. Albrecht et G.H. Gessinger, J. met., 1982, p.14
- [86] M.A. Morris, Scripta met., 25, 1991, p.2541
- [87] M.A. Morris et S. Günter, Scripta met., 26, 1992, p.1663
- [88] M.A. Morris et T. Lipe, Int. Conf. Mart. Trans. ICOMAT 92, 1992
- [89] J.Burke. La cinétique des changements de phase dans les métaux, Masson et Cie, 1968, p.52
- [90] H.E.Kissinger. Analytical Chemistry 29, 11, 1957, p.1702
- [91] D.W.Henderson. Journal of non-crystalline solids 30, 1979, p.301-315

- [92] J.W.Christian. Decomposition of austenite by diffusional processes, V.F.Zackay and H.Aaronson, Interscience, 1963, p.474
- [93] J.W.Christian. The theory of transformation in metals and alloys, Pergamon Press, 1965, p.489
- [94] M.A. Morris, T. Lipe, Acta Metall., sous press, 1994
- [95] M.J. Marcinkowski dans "Electron Microscopy and strength of crystals", G. Thomas et J. Washburn editeurs, Interscience, New York, 1963
- [96] P. Rodriguez, G. Guenin, dans "The martensitic transformation in Science and Techology", E. Hornbogen, N. Jost editeurs, Allemagne, 1989, p.149
- [97] M.A. Morris, Acta Met., 40, 1991, p.1573,
- [98] J. Ortin, A. Planes, dans " The martensitic transformation in Science and Techology", E. Hornbogen et N. Jost editeurs, Allemagne, 1989, p.75
- [99] L.Kaufman, M.Cohen, Progress in metal physics 7, 1958, p.165
- [100] A.L.Greer. Acta Metall. 30, 1982, p.171
- [101] J.W.Christian. The theory of transformation in metals and alloys, Pergamon Press, 1965, 474
- [102] Landolt-Börnstein, Diffusion in Solid Metals and Alloys, Group III: Crystal and Solid State Physics, Springer-Verlag Berlin, 1990, p.483
- [103] H.Aaranson, T. Furuvara, J.M.Rigsbee, W.T. Reynolds, J.M. Howe , Metall. Trans. A, vol. 21A, 1990, p.2369
- [104] M.H.Wu, J.Perkins, C.M.Wayman, Acta Metall. vol 37, 1989, p.1821
- [105] H.Aaronson, Metall. Trans. A 24 A, 1993, p.241
- [106] J.W.Christian. The theory of transformation in metals and alloys, Pergamon Press, 1965, p.21
- [107] G.R.Speich. Decomposition of austenite by diffusional processes, V.F.Zackay and H.Aaronson,,Interscience, 1963, p.366
- [108] F.J.Schoen, W.S.Owen, Metall. Trans. 2, 1971, p.2431
- [109] M.W. Bukart, T.A. Read, Trans, AIME, v.197, 1953, p.1516
- [110] M. Bouchard, G. Thomas, Acta Metall., v. 23, 1975, p.1485-1500

Le présent travail a été réalisé à l'Institut de Métallurgie Structurale de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de Madame le Professeur M.A. Morris. Je lui exprime ici toute ma gratitude pour l'intérêt avec lequel elle a conduit cette étude, pour l'aide et les conseils très précieux qu'elle m'a apportés.

Je voudrais aussi assurer de toute ma reconnaissance Monsieur le Professeur D.G. Morris, Directeur de l'Institut, qui m'a accepté pour effectuer ce travail de recherche. Je suis heureux de le remercier pour ses critiques sur le manuscrit qui ont éclairé bien des points de l'explication du travail.

J'exprime toute ma gratitude au Professeur W. Form et au Professeur G. Guenin, d'avoir accepté de faire partie de la commission de l'examen

Je remercie aussi Messieurs M. Dadras et C. Biselli pour les nombreuses discussions amicales que nous avons eues et pour l'aide qu'ils m'ont apporté.

Je remercie également tous les membres de l'Institut pour leur assistance technique et leur gentillesse.

Ce travail a reçu le soutien matériel de la société Swissmetal SA, dans le cadre de projet de recherche CERS.