

III-5.2 Phénomène de stabilisation de la martensite

La stabilisation de la martensite désigne tous les phénomènes qui conduisent à des irrégularités au cours de la transformation martensitique inverse. Elle se manifeste essentiellement par l'augmentation des températures de transformations inverses vers les hautes températures et une diminution de la quantité de martensite transformée lors de la transformation inverse et parfois même par l'inhibition plus ou moins complète de la transformation inverse avec une perte de l'effet mémoire de forme.

Ce phénomène a été étudié par plusieurs auteurs par différentes techniques de caractérisation: mesure de résistivité [30 à 35], émission acoustique [32, 36], frottement intérieur [37], annihilation de positrons [28], calorimétrie différentielle [18], microscopie électronique et diffraction X [38 à 41]. Une inhibition de la transformation martensitique pour un alliage Cu-Zn-Al trempé en dessous de M_f a été observée par G. Scarbrook et al [38, 42]. Ce problème peut être évité si après une trempe, on effectue un revenu au dessus de A_f pendant un temps suffisant.

Benchiheub a étudié l'effet du cyclage thermique sous contrainte lors de mesures simultanées de résistivité électrique et de déformation en fonction de la température. Il a conclu que pour de faibles contraintes (30MPa) une bonne réversibilité de la transformation inverse est observée tandis qu'une difficulté de réversion prononcée apparaît pour de plus fortes contraintes (80MPa), avec un décalage des points de transformation inverses vers les hautes températures [31].

III-6 QUELQUES PROPRIETES THERMOMECHANIQUES DU CuZnAl

La transformation martensitique de l'alliage ternaire Cu-Zn-Al a un caractère thermoélastique qui peut lui conférer des propriétés très intéressantes du point de vue applications. On peut citer quelques propriétés communes à d'autres alliages de même type tels que: Ti-Ni, Cu-Al, Cu-Al-Be, ...etc.

- ❖ effet caoutchoutique (voir chapitre II).
- ❖ pseudo élasticité ou superélasticité (voir chapitre II).
- ❖ effet mémoire double sens (voir chapitre II).
- ❖ effet d'amortissement.
- ❖ frottement intérieur.

L'amortissement dans les alliages AMF a été étudié [43] par des mesures de frottement intérieur (figure III-10). D'une manière générale, le frottement est la propriété que possède un solide de dissiper de l'énergie lorsqu'il est soumis à des contraintes cycliques. L'étude du frottement intérieur conduit à une meilleure compréhension de la relation existant entre la microstructure et les propriétés fonctionnelles des AMF.

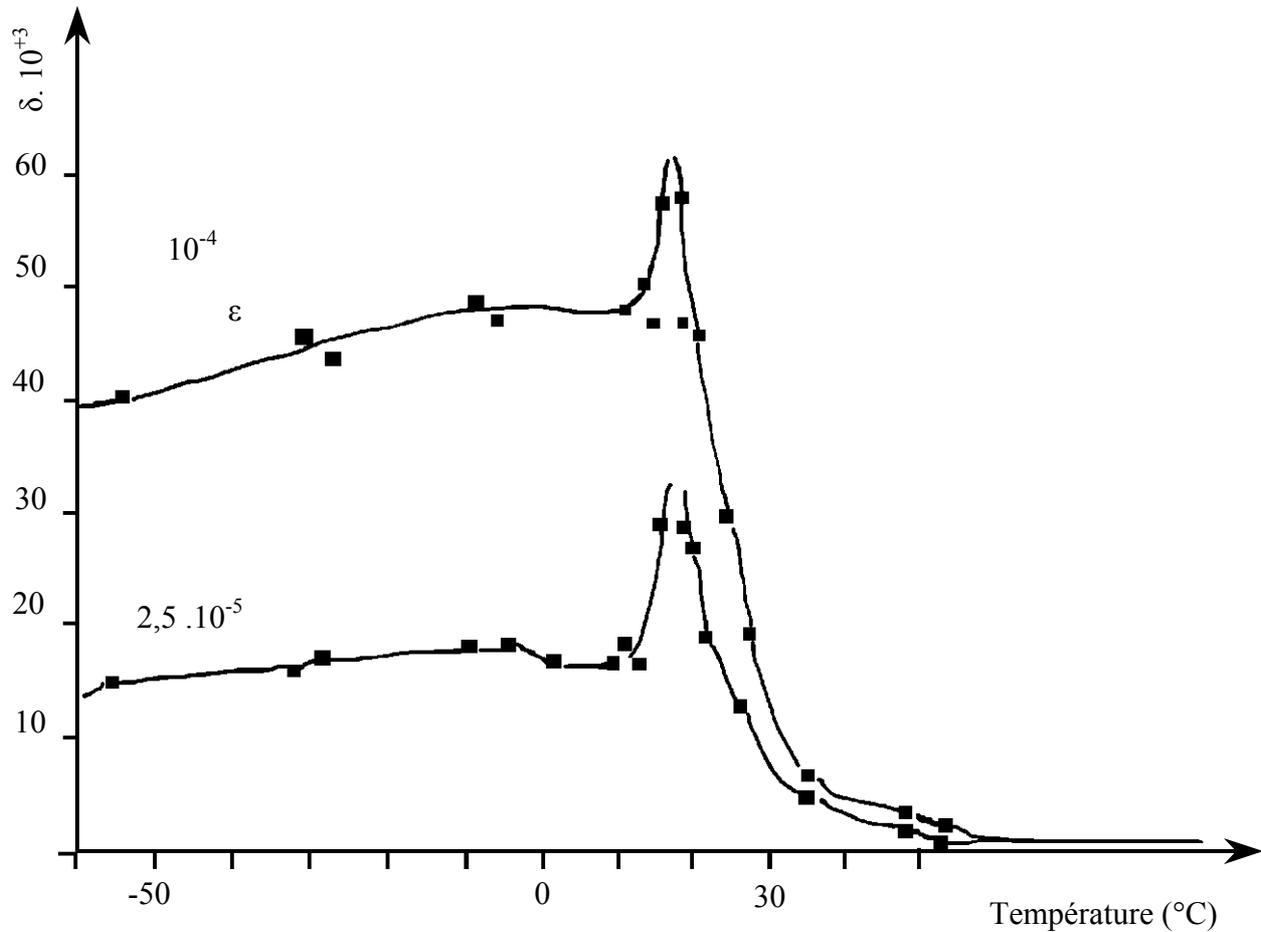


Figure III-10: Evolution du frottement intérieur en fonction de la température [43].

- Pour une température inférieure à 10°C (< M_s) on observe un fort amortissement dans la région martensitique.
- Pour une température supérieure à A_f, on observe un frottement intérieur négligeable.
- On observe un frottement important pendant la transformation.

Le tableau III-1 récapitule quelques propriétés spécifiques aux alliages à mémoire de forme couramment utilisés.

PROPRIETES	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni	Cu-Al-Be	Ti-Ni
Point de fusion (°C)	1020	1050	990	1310
Masse volumique (g cm ⁻³)	7,8 – 8	7,1 – 7,2	7,3	6,4 – 6,5
Résistivité électrique ($\Omega\text{m}\cdot 10^{-6}$)	0,07 – 0,12 A – M	0,1 – 0,14 A – M	0,07 – 0,09 A – M	0,5 – 1,1 A – M
Conductivité thermique à l'ambiante (W/mK)	120	75	75	10 – 18 A – M
Coefficient de dilatation (10^{-6}K^{-1})	17	17	-	6,6 – 10 A – M
Chaleur spécifique (J/Kg)	390	440	-	490
Enthalpie de transformation (J/Kg.K)	7000	9000	7200	2800
Module de Young (GPa)	70 – 100	80 – 100	90	95
Résistance à la traction (MPa)	800 – 900	1000	900 – 1000	800 – 1000
Module d'élasticité en traction de l'austénite (10^4MPa)	7	7	7	9
Module d'élasticité en cisaillement de l'austénite (10^4MPa)	2,5	2,5	2,5	3,5
Allongement à la rupture (%)	15	8 – 10	15	30 – 50
Limite de fatigue en austénite (MPa)	270	360	-	350
Taille de grain (μm)	50 – 30	30 – 300	100 – 500	20 – 100
Température de transformation (°C)	-200 /+100	-150 /+200	-200 /+100	-200 / +100
Hystérésis ($A_s - M_f$) (°C)	+10 – 20	20 – 25	20 – 25	20 – 40
Etalement ($A_s - A_f$) (°C)	10 – 20	20 – 30	15 – 20	30
Résistance à la corrosion	acceptable	bonne	moyenne	excellente
Biocompatibilité	mauvaise	mauvaise	mauvaise	bonne
Température maximale d'utilisation (°C)	150	300	400	400
Nombre de cycles thermiques max.	10000	5000	-	100000

PROPRIETES	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni	Cu-Al-Be	Ti-Ni
Déformation superélastique max (%)				
- polycristallin	2	2	3	6
- monocristallin	10	10	10	10
Déformation mémoire maximale en traction (%)	4 – 6	4 – 6	4 – 6	8
Déformation maximale (%)				
*effet mémoire simple sens	3 – 5	3 – 6	3 – 5	8
*effet mémoire double sens	2	3	2	5
• nombre de Cycles (N) = 10^2	1	1,2	-	5
• nombre de Cycles (N) = 10^5	0,8	0,8	-	2
• nombre de Cycles (N) = 10^7	0,5	0,5	-	0,5

Tableau III-1: Comparaison des différentes propriétés des AMF [13, 12, 43]

M: martensite

A: Austénite

III-7 TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

Nous allons présenter dans cette partie les différentes techniques expérimentales utilisées lors de nos essais afin de caractériser nos échantillons. Pour la caractérisation thermomécanique nous avons utilisé une machine de flexion à quatre points et pour la caractérisation thermique nous avons employé la résistivité électrique. Auparavant, nous allons présenter la préparation des échantillons.

III-7.1 Choix de l'échantillon étudié

Pour cette étude, nous avons choisi de travailler avec l'alliage ternaire Cu-Zn-Al à 4% poids d'Al. Il est plus souple d'utilisation en raison de son caractère ductile et malléable ainsi que de son prix de revient attractif comparé par exemple à : Au-Cd, Fe₃Pt, Ti-Ni, ... Il présente d'autre part une plus grande facilité de mise en forme lors de l'élaboration (fils, barreaux, lingot,...). De plus, ses bonnes propriétés mécaniques et physiques (bonne résistance à la corrosion, bonne conductivité électrique et thermique, ...), lui permettent de nombreuses applications industrielles.

III-7.2 Préparation des échantillons

L'alliage ternaire Cu-Zn-Al, est élaboré par l'entreprise française Tréfinmétaux sous deux formes différentes: fil de diamètre 0,6 mm et tôle d'épaisseur 2 mm. L'alliage nous a été offert gracieusement par Messieurs G. Guénin et M. Morin du laboratoire GEMPPM de l'INSA de Lyon.

Les échantillons de la tôle sont découpés en plaquettes de différentes dimensions à l'aide d'une tronçonneuse et les échantillons sous forme de fils CuZnAl sont laminés à froid en plusieurs passes sous forme de ruban, puis découpés en plaquettes. Généralement, dans notre étude nous avons travaillé avec des échantillons d'épaisseur de 1,2 à 1,5 mm (figure III-11).

III-7.2.1 Laminage à froid

Dans un premier temps, l'alliage est porté à 520°C pendant 30 minutes afin de précipiter la phase α et d'obtenir ainsi un mélange biphasé ($\alpha+\beta$); ce qui lui confère une plus grande malléabilité pour un travail aisé à froid. Ensuite, on fait passer l'échantillon entre les deux rouleaux cylindriques d'un laminoir manuel. On ne pourra cependant exécuter que deux ou trois passes avec un taux de réduction inférieur ou égale à 10% entre chaque passe afin d'éviter de fissurer l'échantillon (figure III-11). Juste après laminage, les échantillons sont polis au papier abrasif de différentes grosseurs, pour éliminer les bavures laissées par l'usinage et d'assurer une bonne planéité des surfaces en contact avec les mors du dispositif de flexion.

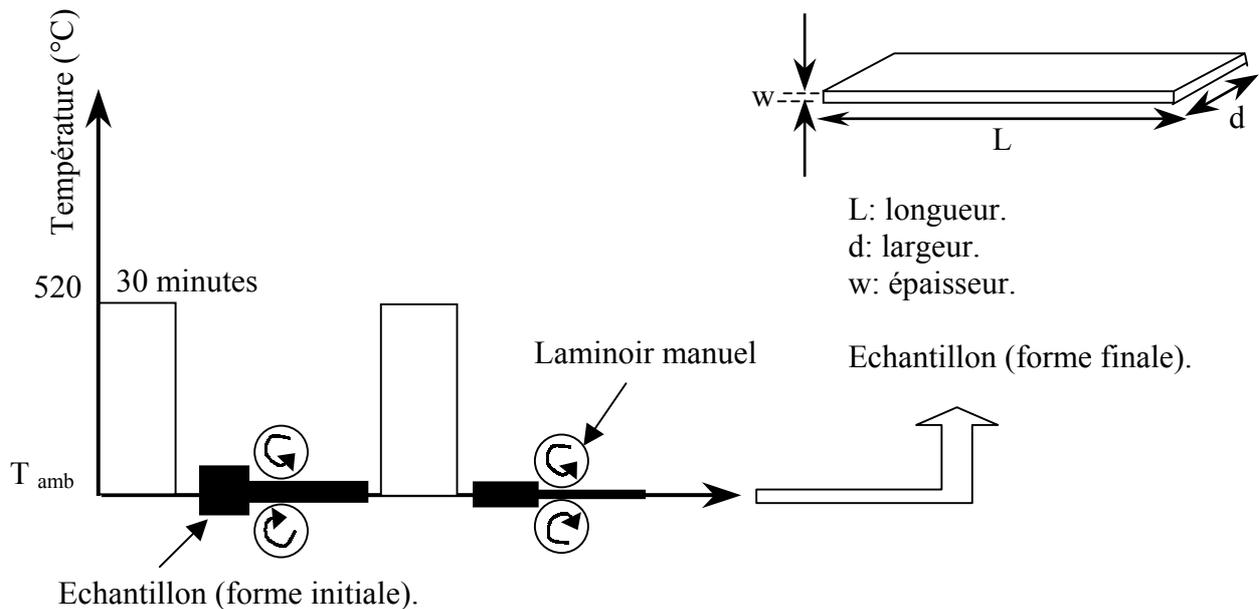


Figure III-11: Représentation schématique des étapes du laminage à froid.

III-7.2.2 Traitement thermique

Deux types différents de traitements thermiques standards peuvent être utilisés pour l'alliage Cu-Zn-Al: le traitement par trempe directe et le traitement par trempe étagée. Pour nos travaux nous avons choisi le traitement thermique standard par trempe directe (figure III-12), qui consiste à:

Homogénéisation à 850°C pendant un temps t (15 minutes pour les échantillons sous forme de fil et 20 minutes pour les échantillons provenant de la tôle) suivie d'une trempe à l'eau (température ambiante) puis d'un revenu d'une demi heure dans l'eau à 100°C.

Nous avons préféré ce traitement qui permet d'obtenir des températures de transformation plus stables suite aux travaux de Contardo [17], de Mantel [32] et de Gonzalez et al [44]. En effet, le revenu effectué après la trempe provoque une remise en ordre et élimine les lacunes de trempe qui se trouvent en sursaturation afin d'éviter les problèmes de la stabilisation de la martensite [17]. Après le traitement thermique, on effectue un second polissage plus fin pour avoir des surfaces de contact lisses et planes avec les mors de dispositif de flexion à quatre points ainsi qu'un bon contact pour les mesures de résistivité électrique.

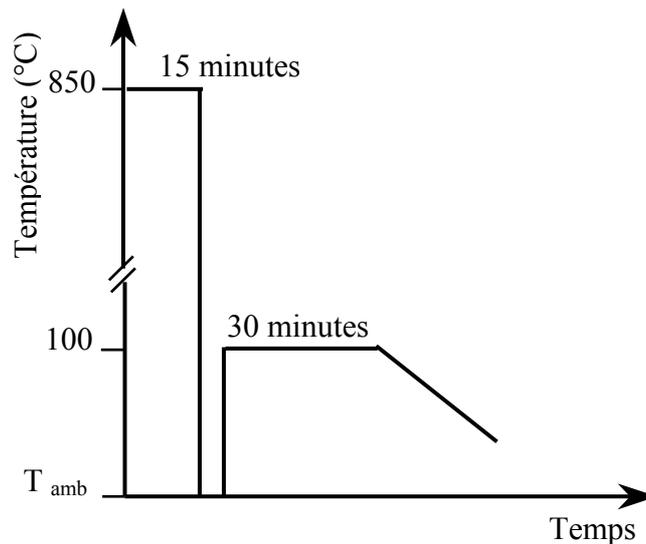


Figure III-12: Traitement thermique standard utilisé.

III-7.3 Procédures expérimentales de caractérisation

III-7.3.1 Mesure de résistivité

Cette technique est très utilisée pour déterminer les températures de transformation lors d'un changement de phase à l'état solide notamment pour les métaux et les alliages. Le principe de cette méthode est basé sur la mesure des variations de résistance électrique de l'échantillon pendant la transformation. En effet, la transformation martensitique n'entraîne que de faibles variations dimensionnelles, donc les variations de la résistance électrique sont dues principalement à des variations de la résistance de l'alliage.

Pour mesurer la variation de résistance électrique, on a utilisé la méthode des quatre points. Le dispositif de mesure mis au point au sein de notre équipe est représenté sur la figure III-13. La cellule de mesure de la résistance électrique est constituée d'une plaque en aluminium (3), isolée électriquement par une feuille de mica (4), sur laquelle ont été fixés des fils de kanthal; deux pour l'arrivée de courant (8) et deux pour la mesure de la tension (7). Le contact électrique se fait par pression mécanique sur l'échantillon (6). Cette cellule est reliée au reste du système grâce à un mécanisme mobile (1) qui permet d'immerger la cellule dans un bain d'huile silicone régulé en température de marque (Haake F3) (5). La précision de mesure de la température du bain est de 0,2°C. L'évolution de la température est suivie grâce à un thermocouple (2) de type K à soudure froide.

En appliquant à l'échantillon un courant électrique continu d'une intensité constante ($I = 1 \text{ A}$) à l'aide d'une alimentation stabilisée en courant (9), on crée une différence de potentiel U aux extrémités de l'échantillon. D'après la loi d'Ohm, la résistance du matériau est donnée par la relation suivante:

$$U = R.I$$

Quand $I = 1 \text{ A}$, la variation du potentiel est identique à la variation de résistance électrique R . La mesure de cette différence de potentiel est enregistrée directement sur une table traçante de type SEFRAM X-Y (10). Un cycle de mesure de la résistivité électrique en fonction de la température est constitué généralement par une montée en température jusqu'à +100°C suivie d'un refroidissement jusqu'à 0°C.

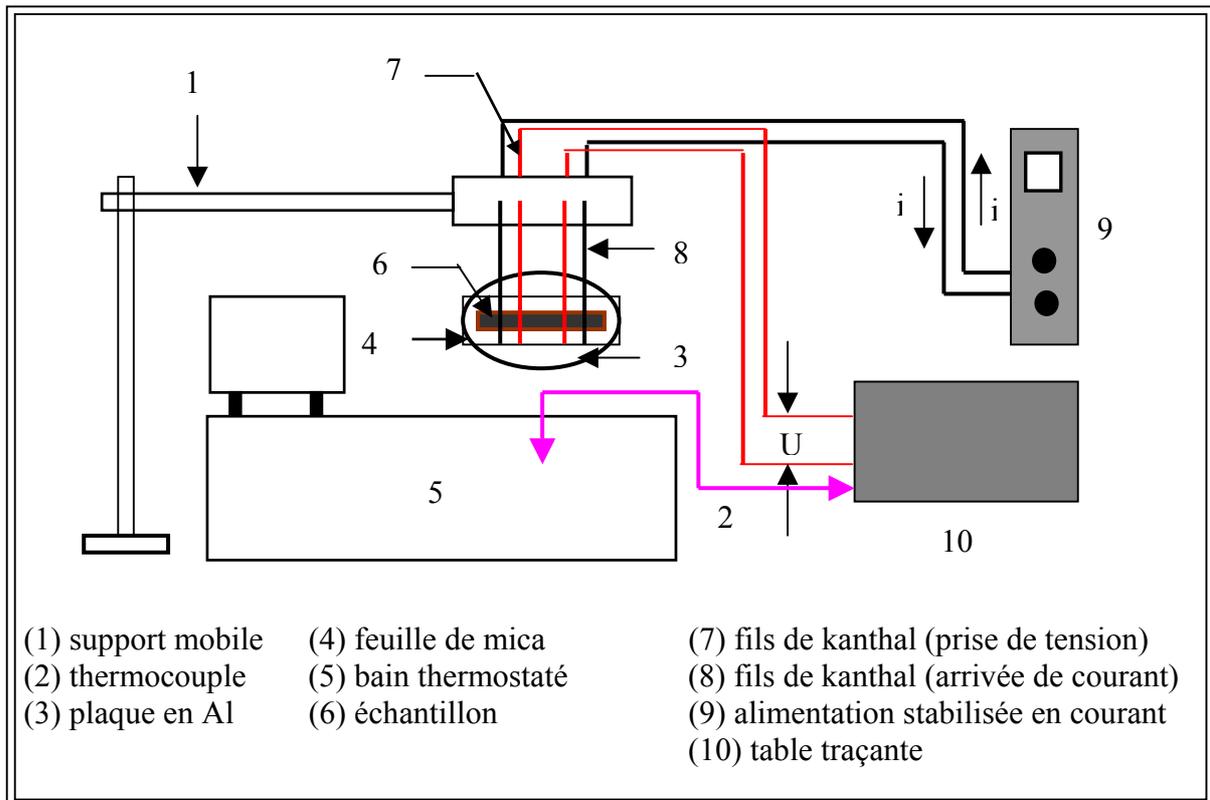


Figure III-13: Schéma du dispositif de mesure de la résistance électrique.

III-7.3.2 Description du dispositif de flexion

Le mode de sollicitation utilisé dans nos essais pour la caractérisation thermomécanique de l'alliage ternaire Cu-Zn-Al est une machine de flexion à quatre points. A cet effet, un appareillage spécifique aux AMF a été mis au point en étroite collaboration avec le laboratoire GEMPPM (INSA, Lyon). Il permet d'appliquer une contrainte homogène au sein de l'échantillon dont les valeurs sont déterminées par des relations simples de résistance des matériaux.

On peut ainsi suivre avec ce montage, pour une température donnée, l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation lors de la charge et la décharge (application et retrait progressif de la contrainte). On peut également suivre l'évolution de la contrainte en fonction de la température lors d'un cycle thermique (chauffage-refroidissement) pour une déformation imposée.

La figure III-14 représente schématiquement le montage de flexion dont le principe consiste à appliquer manuellement une force sur un échantillon (5) positionné entre les mors (6 et 7), en tournant une molette graduée (1). Cette dernière, liée à une tige filetée (2), permet de transmettre une déflexion qui permet de remonter à la déformation. La valeur de la contrainte correspondante est déterminée à l'aide d'un capteur de déplacement (4) qui repose sur une lame élastique (3).

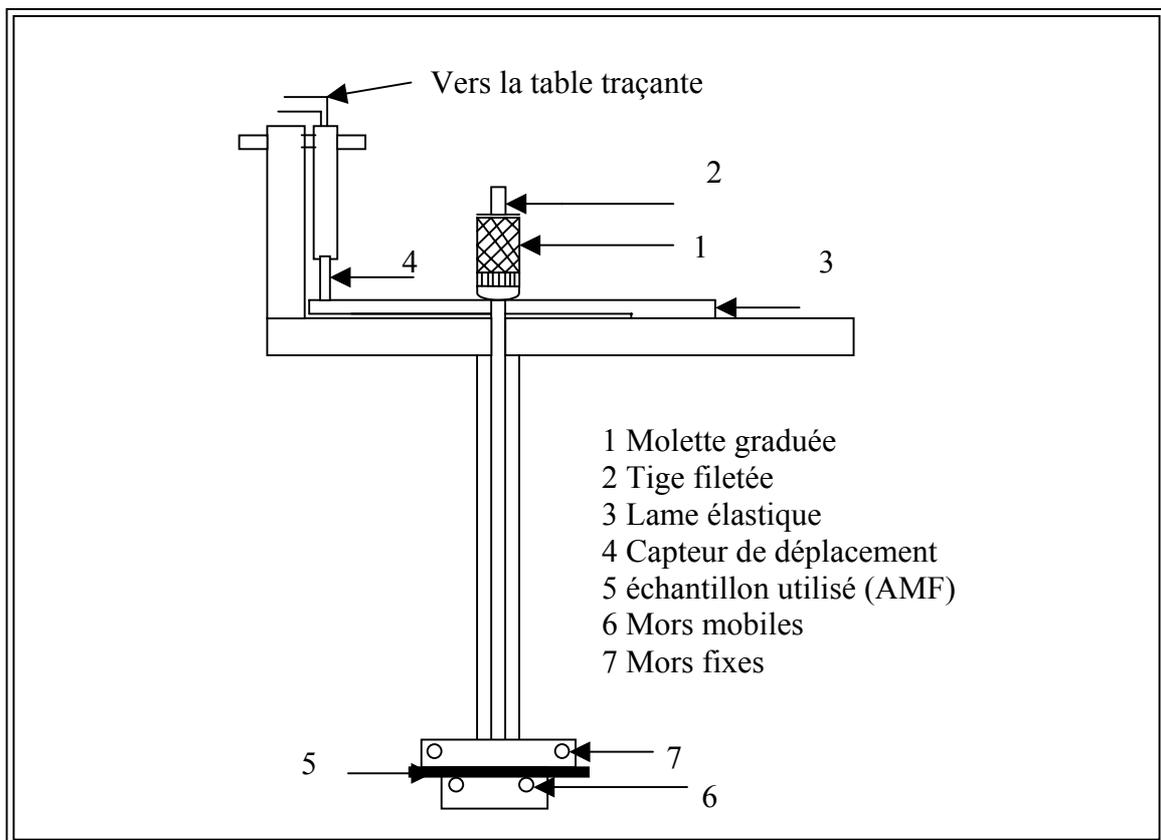


Figure III-14: Représentation schématique du dispositif de flexion à quatre points.

III-7.3.3 Calculs

Nous avons calculé les valeurs de la déformation et de la contrainte à partir des relations spécifiques liées au montage utilisé (figure III-15).

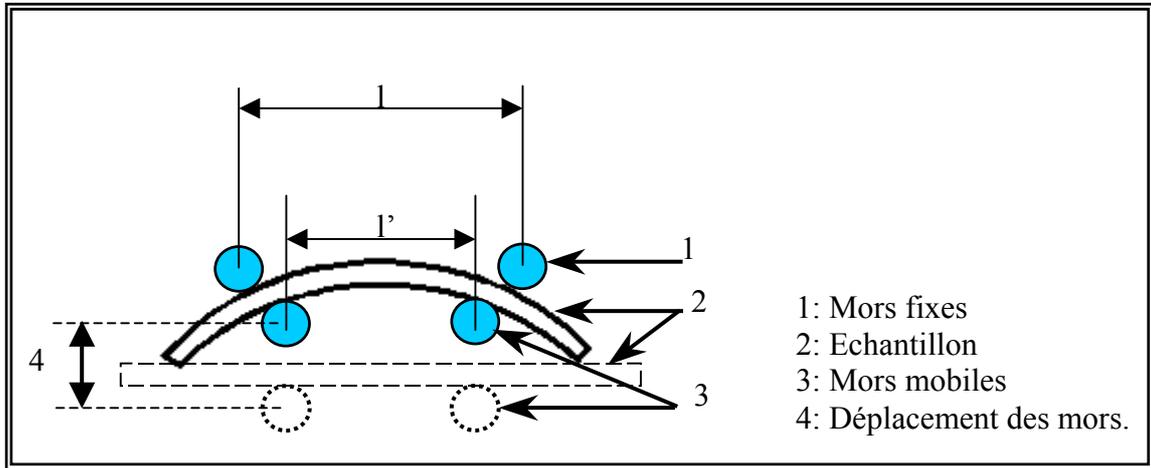


Figure III-15: Détail de la partie immergée du dispositif

La déformation de l'échantillon est déterminée par la relation suivante:

$$\varepsilon = \frac{6 \omega}{(l - l')(l + 2l')} \cdot y$$

La contrainte maximale appliquée à l'échantillon est définie par la formule suivante:

$$\sigma = \frac{2(l - l')}{3 d w} \cdot P$$

avec:

- w: épaisseur de l'échantillon (mm).
- d: largeur de l'échantillon (mm).
- l: distance entre les mors fixes (mm).
- l': distance entre les mors mobiles (mm).
- P: force appliquée (N).
- y: déplacement vertical du mors mobile (mm).

REFERENCE

[1] **E. Patoor, M. Berveiller**

“Les alliages à mémoire de forme”

Technologies de point, Paris: Hermes, 64 p., (1990).

[2] **W. J. Moberly, K. N. Melton**

“NiTiCu shape memory alloys”

T. W. Duering. Engineering aspects of shape memory alloys, London: Butterworth-Heimenann, pp. 46–56, (1990).

[3] **S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka, Y. Suzuki**

“Characteristics of deformation and transformation pseudoelastique in Ti-Ni alloys”

Journal de physique, Supplément n°12, Colloque C4, Tome 46, pp. 255–260, (1982).

[4] **S. Chouf**

“Effet du cyclage et des traitements thermomécaniques sur les caractéristiques de l’alliage à mémoire de forme Ti-Ni équiatomique”

Thèse de Magistère, Université d’Annaba (Algérie), 109 p., (1997).

[5] **F. Khalfaou, G. Guénin**

“Annealing of cold-worked equiatomic TiNi alloy followed by DSC and TEP methods”

In ESOMAT’2000, (Como, Italie), Journal de Physique IV, Vol. 11, pp. 81–86, (2001)

[6] **S. Chouf, S. Belkahla, F. Khalfaoui, M. Morin, G. Guénin**

“Martensitic transformation of equiatomic TiNi: study of thermal cycling effects by differents techniques”

Revue de Métallurgie–CIT/ Science et Génie de Matériaux, n°2, pp. 159–167, (2004).

[7] **M. J. Bigeon**

“Etude thermomécanique de fils fins d’alliage à mémoire de forme, fatigue de l’effet superélastique de l’effet mémoire de forme, comparaison entre le Ti-Ni et le Cu-Zn-Al”

Thèse de Doctorat, INSA (Lyon), 188 p., (1995).

[8] **L. Federzoni**

“Etude d’un acier inoxydable à mémoire de forme”

Thèse de Doctorat, INSA (Lyon), 256 p., (1993)

[9] **N. Bergeon**

“Transformation martensitique γ - ε d’un alliage à mémoire de forme Fe-Mn-Si-Cr-Ni microstructure de dixième de millimètre, de nanomètre et corrélation à la mémoire de forme”

Thèse de doctorat, INSA (Lyon), 194 p., (1996).

[10] **L. Buffard**

“Influence des interactions des défauts de l’ordre-désordre et de la transformation martensitique sur l’hystérésis mécanique d’un alliage à mémoire de forme Cu-Zn-Al-Ni”

Thèse de Doctorat, INSA (Lyon), 349 p., (1991).

[11] **S. Belkahla, H. Flors Zuniga, G. Guénin**

“Elaboration and characterization of new low temperature Shape Memory Alloy Cu-Al-Be”

Materials Science and Engineering A, Vol. A189, pp. 119–124, (1993).

[12] **G. Guénin**

“Alliage à mémoire de forme”

Technique de l’ingénieur, Vol. M530, pp 1–13, (1996).

[13] **G. Guénin**

“Mémoire de forme et alliages cuivreux”

Traitement thermique. GEMPPM, INSA (Lyon), n°234, pp. 21–26, (1990).

[14] **P. Rodriguez**

“Etude de la fatigue thermique et thermomécanique sur les caractéristiques de l’alliage à mémoire de forme haute température type CuAlNi”

Thèse de Doctorat, INSA (Lyon), 204 p., (1989).

[15] **S. Belkahla**

“Dégénération thermique de l’effet mémoire de forme d’un alliage ternaire: Cu-Zn-Al”

Thèse de Magister, Université d’Annaba (Algérie), 86 p., (1985).

[16] **M. P. Baron**

“Etude du comportement des interfaces austénite/martensite et martensite/martensite de deux alliages à mémoire de forme, le CuZnAl et le CuAlBe”

Thèse de Doctorat, INSA (Lyon), 189 p., (1998).

[17] **L. Contardo**

“Etude des traitements d’éducation de la stabilité et de l’origine de l’effet mémoire de forme double sens dans un alliage Cu-Zn-Al”

Thèse de Doctorat, INSA (Lyon), 118 p., (1988).

[18] **D. Schofield, A. P. Miodownik**

“Aging effects in copper based Shape Memory Alloys”

Metals Technology, Vol. 10, pp. 167–173, (1980).

[19] **M. Ahlers**

“Martensite and equilibrium phases in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys”

Progress in Material Science, Vol. 30, pp. 135–186, (1986).

[20] **A. Planes, J. L. Macqueron, R. Rapacioli, G. Guénin**

“Martensitic transformation quenching effects in Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys”

Philosophical Magazine A, Vol. 61, n°2, pp. 221–231, (1990).

[21] **S. C. Singh, Y. Murakami, L. Delaey**

“Remarks on ordering in ternary β Cu-Zn-Al alloys”.

Scripta Met., Vol. A2, pp. 435–438, (1978).

[22] **N. F. Kennon, D. F. Dunne, L. Middleton**

“Aging effects in copper based Shape Memory Alloys”

Metal. Trans. A, Vol. 13A, pp. 551–555, (1982).

[23] P. Charbonnier

“Influence des traitements thermiques sur la transformation martensitique d’un alliage à mémoire de forme Cu-Zn-Al-Ni. Phénomènes d’oxydation et de mise en ordre”

Thèse de Doctorat, INSA (Lyon), 156 p., (1992).

[24] L. P. Kubin

“Les alliages à mémoire de forme”

Ecole d’hiver de métallurgie physique sur l’ordre et le désordre dans les matériaux, Aussois, 17 p., (1984).

[25] R. Rapacioli, M. Ahlers

“The influence of short rang on the martensitic transformation in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys”

Acta. Metall., Vol. 27, pp. 777–784, (1973).

[26] R. Rapacioli, M. Ahlers

“Ordering in ternary β phase Cu-Zn-Al alloy”

Scripta. Metall., Vol. 11, pp. 1147–1150, (1977).

[27] M. Wamba–Ngoie

“Etude d’une transformation de phase par analyse thermique différentielle et émission acoustique”

Thèse de Doctorat. Barcelone (Espagne), 151 p., (1981).

[28] D. Segers, J. Van Humbeeck, L. Deleay

“Positron annihilation study by defects in the cyclically transformed martensite in a Cu-Zn-Al alloy”

App. Phys. A, Vol. A36, pp. 179–182, (1985).

[29] J. Van Humbeeck, D. Segers, L. Deleay

“The stabilization of step quenched Cu-Zn-Al martensite. Part. III”

Scripta. Met., Vol. 19, pp. 477–480, (1985).

[30] **M. Benchiheub**

“Contribution à l’étude du vieillissement sous contrainte d’un alliage ternaire à mémoire de forme Cu-Zn-Al”.

Thèse de Magister, Université d’Annaba (Algérie), 107 p., (1993).

[31] **M. Benchiheub. S. Belkahla. G. Guénin**

“Etude de la stabilisation sous contrainte d’un alliage ternaire à mémoire de forme type Cu-Zn-Al”

Revue de Métallurgie–CIT/ Science et Génie de Matériaux, pp. 1471–1479, (2000).

[32] **M. Mantel**

“Influence de l’ordre et des défauts ponctuels sur la stabilisation de la phase martensitique dans un alliage à mémoire de forme Cu-Zn-Al”

Thèse de Doctorat, INSA (Lyon), 144 p., (1985).

[33] **M. Mantel, R. Rapaciolo, G. Guénin**

“Etude des cinétiques de vieillissement en martensite de l’alliage Cu-Zn-Al. Relation avec la transformation martensitique inverse”

Revue de Métallurgie–CIT/ Science et Génie de Matériaux, pp. 893–898, (1984).

[34] **J. Van Humbeeck, J. Janssen, M. Wamba–Ngoie, L. Delaey**

“The stabilization of step quenched Copper Zinc Aluminium martensite Part I: the reverse transformation temperature”

Scripta. Metal., Vol. 18, pp. 893–898, (1984).

[35] **E. Zelaya, J. L. Pelegrin, M. Ahlers**

“Quenching and aging behaviour of quaternary CuZnAlNi single crystals”

In ESOMAT’2000, Journal de physique IV, Vol. 11, pp. 147–152, (2001).

[36] **H. Sakamoto, K. Otsuka, K. Shimuzu**

“Rubber like behaviour in Cu-Al-Ni Alloy”

Scripta. Metal., Vol. 11, pp. 607–611, (1977).

[37] **M. Haouriki**

“Contribution à l’étude de la phase martensitique de l’alliage Cu-Zn-Al par la méthode de frottement intérieur”

Thèse de Doctorat, INSA (Lyon), 120 p., (1988).

[38] **G. Scarbrook, J. M. Cook, W. M. Stobbs**

“The stabilisation of martensite in Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys”

Metal. Trans. A, Vol. 14A, pp. 1977–1986, (1984).

[39] **L. Deleay, T. Suzuki, J. Van Humbeeck**

“The stabilisation of step quenched Cu-Zn-Al martensite”. Part II: Crystal structure and reordering”

Scripta. Metal., Vol. 18, pp. 899–903, (1984).

[40] **Y. Hashigushi, M. Hguchi, I. Matsiri, T. Nitani, H. Tokunoh, Y. Ikai**

“The crystal structure and the change in long range order of thermoelastic martensite in a Cu-Zn-Al alloy”

ICOMAT’86, (Nara, Japon). The Japan Institute of Metals, pp. 832–837, (1987).

[41] **P. Sittner, P. Lukas, D. Neov, M. R. Daymond, V. Novak, G. M. Swallove**

“Stress induced martensitic transformation in CuZnAlMn polycrystal investigated by two in situ neutron diffraction techniques”

Materials Science and Engineering, Vol. A 324, pp. 225–234, (2002).

[42] **G. Scarsbrook, J. Cook, W. M. Stoobs**

“Ageing effects in Cu-Zn-Al martensite”

ICOMAT’82, (Leuven, Belgique), J. Phys. Colloque. C4, pp. 703–709, (1982).

[43] **M. Morin, G. Guénin, S. Etienne, P. F. Gobin**

“New aspects of internal friction during martensitic transformation of CuZnAl alloy”

Transaction of the Japan Institute of Metals, Vol. 22, n°1, pp. 1–5, (1981).

[44] **C. H. Gonzalez, M. Morin, G. Guénin**

“Behaviour of electrical resistivity in single crystals of CuZnAl and CuAlBe under stress’

In ESOMAT’2000, Journal de Physique IV, Vol. 11, pp. 167–172, (2001).