

TRANSFORMATION MARTENSITIQUE MULTIPLE DANS UN ALLIAGE À MÉMOIRE DE FORME Ni-Ti

THÈSE N° 1518 (1996)

PRÉSENTÉE AU DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Laurent BATAILLARD

Ingénieur physicien diplômé EPF
originaire de Romanel - sur - Morges (VD)

acceptée sur proposition du jury:

Dr R. Gotthardt, directeur de thèse
Dr J.E. Bidaux, corapporteur
Dr W. Bühner, corapporteur
Prof. B. Ilshner, corapporteur
Prof. J. Van Humbeeck, corapporteur

Lausanne, EPFL
1996

Version abrégée

Ce travail a pour but d'établir la relation qu'il peut exister entre la microstructure et la transformation martensitique dans un alliage NiTi. La transformation martensitique est une transformation de phase displacive, qui peut être induite par une variation de température ou par l'application d'une contrainte. Dans des fils minces, les contraintes peuvent être relaxées à la surface, c'est pourquoi les caractéristiques de la transformation de phase martensitique ont été étudiées dans des fils NiTi en fonction de leur diamètre, de la température et du temps de traitement thermique. La microstructure des fils tels que reçus est écrouie, le taux d'écrouissage (déformation résiduelle) variant entre 10 et 40%.

Les résultats obtenus par analyse thermique différentielle (ATD) ont montré que cette déformation résiduelle influence la transformation martensitique, mais qu'il n'existe pas de véritable effet de taille.

Par contre, il existe un effet important de la température et du temps de traitement thermique. En effet, lorsque celui-ci est effectué en-dessous de la température de recristallisation de l'alliage (550°C), une transformation complète de l'austénite en phase R a lieu avant l'apparition de la martensite, et les températures de transformation augmentent avec la température du traitement thermique. En revanche, lorsque la température de ce dernier est supérieure à 550°C, la transformation montre que seule une faible fraction de l'austénite se transforme encore en phase R, et que les températures de transformation se stabilisent. Une étude en fonction du temps de traitement à 520°C a montré que les températures de transformation martensitique augmentent avec le temps et des observations, effectuées par microscopie électronique à transmission (MET) ont montré qu'il apparaît des précipités incohérents de type Ni_4Ti_3 et Ni_3Ti_2 .

L'utilisation d'un traitement d'homogénéisation de 30 minutes à 900°C permet de s'affranchir du problème lié aux déformations résiduelles. Cependant, malgré ce traitement thermique préalable, les caractéristiques de la transformation évoluent encore lorsqu'un traitement thermique supplémentaire, entre 350°C et 550°C, est effectué. La séquence de transformation est fortement influencée par la température du second traitement, qui provoque une augmentation globale des températures, ainsi que le dédoublement de la transformation de la phase R en martensite (transformation multiple). L'origine de cette transformation multiple est liée à une modification de la microstructure des échantillons. En effet, des observations, réalisées par MET, ont mis en évidence, suite au second traitement thermique, l'apparition de précipités cohérents de type Ni_4Ti_3 . Des expériences réalisées par MET in-situ, sur des échantillons qui présentent une transformation multiple, ont montré que la martensite apparaît d'abord autour de ces précipités avant de croître dans le reste de la matrice. Leur présence influence donc la transformation, d'une part en provoquant un appauvrissement du contenu en nickel de la matrice, ce qui a pour effet une élévation globale des températures de transformation et d'autre part en introduisant un champ de contrainte qui modifie l'équilibre thermodynamique local. Celle-ci se déroule alors localement à plus haute température, causant le dédoublement de la transformation de la phase R en martensite.

Ce travail a permis de mettre en évidence l'importance de la microstructure, par son effet sur l'équilibre thermodynamique local, sur le déroulement de la transformation martensitique, et a permis de valider un modèle lié à la présence de contraintes internes locales autour de précipités cohérents de type Ni_4Ti_3 .

Abstract

The purpose of the present work is to study the relation between the microstructure and the martensitic transformation in a binary NiTi alloy. Moreover, it has been conducted on wires which diameters are between 1.52mm and 50 μ m in order to demonstrate the possible appearance of a size effect.

The transformation temperatures during the martensitic transformation in wires made of Ti-51.14at.% Ni have been studied as a function of the wire's diameter, the temperature and the duration of the heat treatment. The as-received wires are cold drawn but the amount of residual stress can vary from one to the other between 10 and 40%.

Results obtained using differential thermal analysis (DTA) have not shown any size effect on the martensitic transformation. One does, however, observe small changes that can be attributed to the residual stresses after cold-drawing.

There is a strong effect of the temperature associated with the heat treatment. When the annealing is performed below the recrystallisation temperature (550°C), the transformation proceeds through a complete R-phase transformation followed by the appearance of the martensite, and the transformation temperatures increase as a function of the heat treatment temperature. If it is above this temperature only a partial R-phase transformation occurs together with a slight decrease or even a stabilization of the transformation temperatures. When the ageing time, performed at 520°C, is prolonged (up to 40 hours) the transformation temperatures increase and incoherent precipitation of Ni₄Ti₃ and Ni₃Ti₂ is observed.

To avoid residual stresses, samples have been solution treated at 900°C followed by water quenching and further aged between 350°C and 550°C. DTA measurements have shown that the characteristics, as well as, the transformation sequence are strongly affected by the annealing temperature during this second treatment. The transformation temperatures increase together with the appearance of a multiple step transformation.

This new behaviour of the transformation is linked to a modification of the microstructure of the samples. Transmission electron microscopy (TEM) observations have revealed after the aging treatment the occurrence of fine coherent precipitates of the Ni₄Ti₃ type.

In-situ TEM observations on a sample showing the multiple step transformation have shown that both the R-phase and the martensitic transformations are strongly affected by the presence of these precipitates. The first effect of the precipitation process is the depletion in the nickel content of the matrix which is accompanied by an increase of the transformation temperatures. The second effect is the occurrence of a multiple step transformation which is due to the presence of a local stress field around precipitates which modify the local thermodynamic equilibrium and promotes the transformation. The R-phase to martensite transition then proceeds locally at a higher temperature, leading to the appearance of the three step transformation.

This work has demonstrated the importance of the microstructure on the thermodynamic equilibrium and its effect on the transformation sequence. It also provides evidence for a transformation model based on the presence of internal stresses surrounding precipitates of the Ni₄Ti₃ type.

"Je suppose donc que toutes les choses que je vois sont fausses; je me persuade que rien n'a jamais été de tout ce que ma mémoire remplie de mensonges me représente; je pense n'avoir aucun sens; je crois que le corps, la figure, l'étendue, le mouvement et le lieu ne sont que des fictions de mon esprit. Qu'est-ce donc qui pourra être estimé véritable? Peut-être rien autre chose, sinon qu'il n'y a rien au monde de certain."

(Descartes, méditation seconde, Méditations métaphysiques)

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 1 |
| CHAPITRE 1 Revue bibliographique | 5 |
| 1.1 Introduction générale à la transformation martensitique | 6 |
| 1.1.1 Définition de la transformation martensitique | 6 |
| 1.1.2 Thermodynamique de la transformation martensitique | 8 |
| 1.1.3 Transformations martensitiques thermoélastiques et non-thermoélastiques | 9 |
| 1.2 Propriétés mécaniques | |
| 1.3 Description macroscopique et microscopique de la transformation | 15 |
| 1.4 Effets prémartensitiques | 19 |
| 1.5 Cristallographie de l'alliage NiTi | 20 |
| 1.5.1 La phase austénitique | 20 |
| 1.5.2 La phase martensitique | 22 |
| 1.5.3 La phase R | 23 |
| 1.6 Effets de composition | 24 |
| 1.6.1 Précipitation dans les alliages à base de nickel-titane | 25 |
| 1.6.2 Effets liés à la précipitation | 27 |
| CHAPITRE 2 Procédures Expérimentales | 29 |
| 2.1 Analyse thermique différentielle (ATD) | 30 |
| 2.1.1 Dispositif expérimental | 30 |
| 2.2 Microscopie électronique en transmission | 33 |
| 2.2.1 MET conventionnelle | 33 |
| 2.2.2 MET à haute résolution | 36 |
| 2.2.3 Préparation des lames minces | 37 |
| 2.3 Spectroscopie mécanique | 37 |
| 2.3.1 Pendule de torsion inversé | 39 |
| 2.3.2 Frottement interne et transformation martensitique | 41 |
| 2.4 Composition et traitements thermomécaniques de l'alliage étudié | 41 |
| 2.5 Propriétés du fil original | 42 |
| CHAPITRE 3 Caractérisation de la transformation martensitique par analyse thermique différentielle | 45 |
| 3.1 Analyse des mesures effectuées en analyse thermique différentielle (ATD) | 46 |
| 3.2 Composition et traitement thermomécanique | 49 |

| | |
|--|------------|
| 3.3 Caractérisation de la transformation martensitique après un traitement de recuit unique | 51 |
| 3.3.1 Effets de la température de recuit sur les températures de la transformation martensitique | 51 |
| 3.3.2 Effets de la température de recuit sur l'hystérèse et les intervalles de transformation | 58 |
| 3.4 Transition de phase multiple | 60 |
| 3.4.1 Conditions d'apparition d'une transformation de phase multiple | 61 |
| 3.4.2 Séquence de transformation au cours de la transformation de phase multiple | 66 |
| 3.4.3 Caractérisation générale de la transformation multiple | 70 |
| 3.4.4 Mise en évidence d'une transformation multiple suite à d'autres traitements | 73 |
| 3.5 Disparition de la transformation multiple | 78 |
| 3.6 Discussion | 79 |
| CHAPITRE 4 Caractérisation de la transformation multiple par frottement interne, résistivité électrique et mesure de fréquence de vibration | 83 |
| 4.1 Frottement interne (FI) dans les alliages NiTi | 84 |
| 4.2 Transformation "normale" | 86 |
| 4.3 Transformation multiple | 87 |
| 4.3.1 Comparaison de Q^{-1} , R, f, ΔL et Z | 87 |
| 4.3.2 Comparaison entre les mesures de Q^{-1} et d'ATD | 90 |
| 4.4 Résistance électrique, fréquence de résonance propre et Q^{-1} au cours de la transformation martensitique, multiple ou non | 91 |
| 4.4.1 Résistance électrique | 91 |
| 4.4.2 Fréquence de vibration propre | 93 |
| 4.4.3 Evolution de Q^{-1} | 95 |
| 4.5 Décomposition de Q^{-1} en Q^{-1}_{Tr} et Q^{-1}_{isoth} | 96 |
| 4.5.1 Décomposition de Q^{-1} dans la cas de la transformation normale | 97 |
| 4.5.2 Décomposition de Q^{-1} dans le cas de la transformation multiple | 98 |
| 4.6 Mesure d'un épaulement en ATD et apparition de la phase R | 101 |
| 4.7 Discussion | 102 |
| CHAPITRE 5 Etude par microscopie électronique en transmission de la microstructure de l'alliage nickel-titane | 105 |
| 5.1 Effet d'un traitement thermique unique | 106 |
| 5.1.1 Microstructure après un traitement unique de 30 minutes | 106 |
| 5.1.2 Microstructure après un traitement d'homogénéisation | 107 |
| 5.1.3 Influence du traitement à 520°C | 108 |
| 5.2 Effet d'un traitement thermique double | 109 |
| 5.2.1 Evolution de la microstructure en fonction du second traitement | 109 |

| | |
|---|------------|
| 5.2.2 Evolution de la microstructure en fonction du temps de recuit à 520°C après homogénéisation | 112 |
| 5.3 Précipitation | 114 |
| 5.3.1 Précipitation après un second traitement thermique | 114 |
| 5.3.2 Précipitation après un traitement unique à 520°C de longue durée | 115 |
| 5.3.3 Influence des précipités sur la matrice NiTi | 117 |
| 5.3.4 Interface matrice précipité observée en HREM | 119 |
| 5.4 Mise en évidence de la séquence de transformation directe par microscopie in-situ | 120 |
| 5.4.1 Phase R | 121 |
| 5.4.2 Morphologie de la phase R | 123 |
| 5.4.3 Phase Martensitique | 124 |
| 5.5 Mise en évidence de la séquence de transformation inverse par microscopie in-situ | 126 |
| 5.5.1 Disparition de la phase Martensitique | 126 |
| 5.6 Discussion | 129 |
| CHAPITRE 6 Discussion | 131 |
| 6.1 Transformation multiple | 132 |
| 6.1.1 Description macroscopique | 132 |
| 6.1.2 Description microscopique | 133 |
| 6.2 Différents modèles | 134 |
| 6.2.1 Deux types de martensite | 134 |
| 6.2.2 Présence de lacunes et la modification locale de l'ordre | 136 |
| 6.2.3 Modification locale de la composition | 139 |
| 6.2.4 Apparition de contraintes internes locales | 141 |
| 6.3 Interprétation des résultats obtenus au cours de ce travail | 146 |
| 6.4 Conclusion | 149 |
| Conclusion | 151 |
| Annexes | 155 |
| Annexe A | 157 |
| Annexe B | 159 |
| Annexe C | 163 |
| Annexe D | 171 |
| Références | 173 |
| Remerciements | 179 |
| Curriculum Vitae | 181 |

Introduction

La transformation martensitique doit son nom à A. Martens, qui a longtemps étudié, dans les années 1930, la structure des aciers trempés. Le nom de transformation martensitique désignait alors la transformation de phase responsable du durcissement des aciers trempés. Depuis lors, l'appellation de transformation martensitique s'est élargie aux transformations de phases qui présentent les mêmes caractéristiques que la transformation γ (c.f.c) \rightarrow α' (t.c.) dans les aciers au carbone.

Dans un cadre plus général, les transformations martensitiques satisfont au moins les critères suivants. Ce sont des transformations qui s'effectuent par un mouvement coopératif des atomes, sans diffusion, pour lesquelles il existe des relations d'orientation entre la phase "martensitique" et la phase mère (généralement appelée austénite), ainsi qu'un plan non déformé commun aux deux structures (le plan d'habitat). L'apparition de la martensite provoque l'apparition d'un changement de forme qui peut être caractérisé par l'apparition d'un relief à la surface d'un cristal parfaitement poli.

Parmi les nombreux alliages qui présentent une transformation de phase martensitique, certains exhibent une transformation de phase martensitique thermoélastique qui est à l'origine de l'effet de mémoire de forme et de la pseudoélasticité. L'effet de mémoire de forme a été observé pour la première fois en 1951 par Read et ses collaborateurs, dans un alliage Au-Cd. C'est en 1962 que Bühler qui travaillait alors au "Naval Laboratory Ordinance" découvrit que le nickel titane faisait partie des alliages à mémoire de forme, et il le baptisa dès lors NiTiNOL. Très rapidement les potentialités de ce matériau furent reconnues et la première application industrielle et commerciale date de 1969 (manchon d'accouplement pour les systèmes hydrauliques à haute performance Cryofit® de la maison Raychem).

Les alliages à base de nickel-titane sont depuis lors reconnus pour leurs propriétés thermomécaniques remarquables, comme l'effet de mémoire de forme, les effets pseudoélastique et pseudoplastique ou encore l'effet mémoire double sens et leur forte capacité d'amortissement lors de la transformation ainsi qu'en phase martensitique. De plus, leur potentiel d'application est important en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques, de la bonne stabilité de leur effet mémoire, mais également grâce à leur biocompatibilité. C'est pourquoi de nombreuses applications du NiTi ont vu le jour depuis les années 1980, notamment dans les secteurs de l'aéronautique, de la robotique et du biomédical. C'est également pour ces raisons, que cet alliage est le sujet de beaucoup de travaux partout dans le monde depuis environ 20 ans.

Si l'utilisation des alliages à mémoire de forme semble difficile à envisager dans le cadre de gros systèmes pour lesquels des solutions moins coûteuses existent déjà, il existe un vaste domaine d'applications potentielles dans le cadre des microsystèmes où ces alliages peuvent fonctionner comme des actionneurs. Ils apportent alors de nombreuses qualités, comme une puissance élevée par unité de volume, de grandes amplitudes de déformation et de forces qu'ils peuvent produire ainsi que la simplicité du mécanisme qui dès lors se prête bien à la miniaturisation.

L'absence d'éléments de friction ainsi que la possibilité de générer des changements de forme complexes sont encore autant d'arguments en faveur de l'utilisation du NiTi.

Si la connaissance des propriétés des alliages à mémoire de forme de grande dimensions sont actuellement bonnes, il n'est pas certains que ces connaissances soient encore valables à l'échelle microscopique. Bien que Miyazaki ait montré qu'il existe encore un effet mémoire dans des couches minces de NiTi (10 μm), des effets de surface peuvent conduire à une modification des températures caractéristiques de la transformation martensitique, voir peut-être à sa disparition. Actuellement une préoccupation importante consiste donc à caractériser et comprendre comment se comporte et comment évolue la transformation martensitique lorsque la taille du système ou de la pièce réalisée en NiTi diminue, en effectuant des liens entre les propriétés mesurables et la microstructure.

Motivation et objectifs de ce travail

L'objectif du présent travail est de contribuer à la compréhension des liens qui existent entre la microstructure d'un alliage NiTi et son comportement macroscopique. Au cours de cette étude, notre attention se portera particulièrement sur l'effet du traitement thermique à la fois sur la microstructure et sur la séquence de transformation martensitique. Cette dernière sera étudiée par analyse thermique différentielle (calorimétrie), tandis que la microscopie électronique en transmission (MET) sera l'outil principal de la caractérisation de la microstructure. Des expériences de MET in-situ serviront à établir les liens qui peuvent exister entre les mécanismes microscopiques et le comportement macroscopique de la transformation martensitique.

Le chapitre 1 présente une revue bibliographique dont le but est de mettre en évidence les caractéristiques importantes de la transformation martensitiques dans le nickel-titane. Dans le chapitre suivant (chapitre 2), les principales techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail sont présentées. Tandis que les résultats expérimentaux sont présentés dans les trois chapitres suivants.

Le chapitre 3 présente les résultats d'une étude par analyse thermique différentielle (ATD) de l'évolution des caractéristiques de la transformation martensitique en fonction du diamètre du fil et de la température de recuit. L'effet de la température de recuit sur les caractéristiques de la transformation est étudié sur des échantillons ayant subi ou non un traitement d'homogénéisation. Ce traitement a été réalisé afin d'éviter la présence de contraintes résiduelles qui peuvent exister dans un fil lorsque celui-ci vient d'être tréfilé. L'apparition d'une transformation multiple est mise en évidence dans ce chapitre, et les conditions d'apparition de cette transformation ainsi que ses propriétés sont discutées.

Le chapitre 4 se concentre sur l'étude de la transformation martensitique multiple par la mesure simultanée de différentes grandeurs physiques comme le frottement interne (Q^{-1}), la résistance électrique ou la fréquence de vibration propre. Le frottement interne est une technique particulièrement sensible à l'évolution de la microstructure, et son utilisation a pour but de relier les propriétés mécaniques de l'alliage et sa microstructure à la transformation multiple. Ces mesures effectuées dans le cas d'une transformation normale, avec ou sans l'apparition de phase R, sont comparées à des mesures réalisées lorsque la transformation est multiple.

Le chapitre 5 présente une étude systématique par microscopie électronique en transmission (MET) de la microstructure de l'alliage après chaque traitement thermique présenté au chapitre 3. La MET permet d'observer directement la microstructure et permet ainsi d'établir des liens entre celle-ci et les propriétés macroscopiques observées par ATD (chapitre 3) ou les résultats présentés dans le chapitre 4. Ce chapitre présente également l'étude par MET in-situ de la transformation de phase martensitique induite thermiquement, dans le cas de la transformation multiple.

Les chapitres 3 à 5 comportent une discussion ou une synthèse des résultats essentiels obtenus par cette technique, tandis que le dernier chapitre de ce travail (chapitre 6) est le sujet d'une discussion centrées sur l'origine de l'apparition d'une transformation multiple. Afin de ne pas alourdir cette discussion, tous les points abordés dans les discussions des chapitres 3 à 5, et qui ne sont pas essentiels à la discussion finale ne sont pas repris.

CHAPITRE 1 Revue bibliographique

La transformation de phase martensitique dans les alliages à base de Ni-Ti

" we will know it by the noise it makes "

(Clapp, 1995)

Ce chapitre a pour but d'introduire les notions clés nécessaires à la compréhension de la transformation martensitique en général et de la transformation martensitique dans les alliages à base de nickel-titane en particulier. L'état des connaissances actuelles sur ce type de transformation est passé en revue, notamment dans le domaine de la cristallographie, de la thermodynamique et des propriétés mécaniques liées à cette transformation. L'influence de la composition sur les propriétés de ces alliages sera également exposée. Les notions importantes pour la suite de la lecture sont introduites dans ce chapitre, toutefois, de plus amples informations sur les transformations de phase martensitique en général peuvent être trouvées dans certains livres traitant du sujet (Nishiyama, 1978; Funakubo, 1984; Duerig, 1990) ou dans de récentes publications (Wayman, 1994).

1.1.1 Introduction générale à la transformation martensitique

1.1.1 Définition de la transformation martensitique

La transformation martensitique fait partie des transformations de phase displacive (voir figure 1.2) à l'état solide qui se déroulent sans diffusion. Un changement de structure est dit sans diffusion si au cours de la transformation, le déplacement des atomes est tel que chaque atome ne se déplace pas sur une distance supérieure à une distance inter-atomique. Il existe de multiples types de transformations de phase sans diffusion (figure 1.2) parmi lesquelles les transformations de type martensitiques, dont une définition reconnue a été donnée par Cohen, Olson et Clapp (Cohen, 1979) de la façon suivante:

“A martensitic transformation is a lattice-distortive, virtually diffusionless structural change having a dominant deviatoric component and associated shape change such that the strain energy dominates the kinetics and morphology during the transformation”

La transformation martensitique transforme une phase mère ou austénite en une autre phase appelée martensite. Cette transformation est une transformation de phase du premier ordre, qui a lieu par nucléation et croissance. La transformation ne s'effectue pas à une température fixe, mais dans un intervalle de température pour lequel il y a coexistence des deux phases, donc existence d'interfaces. D'autre part, lorsque la transformation a lieu, il apparaît, aux surfaces libres, des reliefs de surface (figure 1.1), qui sont dus à l'existence d'une déformation de transformation. La martensite apparaît par plaquettes, qui croissent de façon quasi-instantanée à travers le matériau.

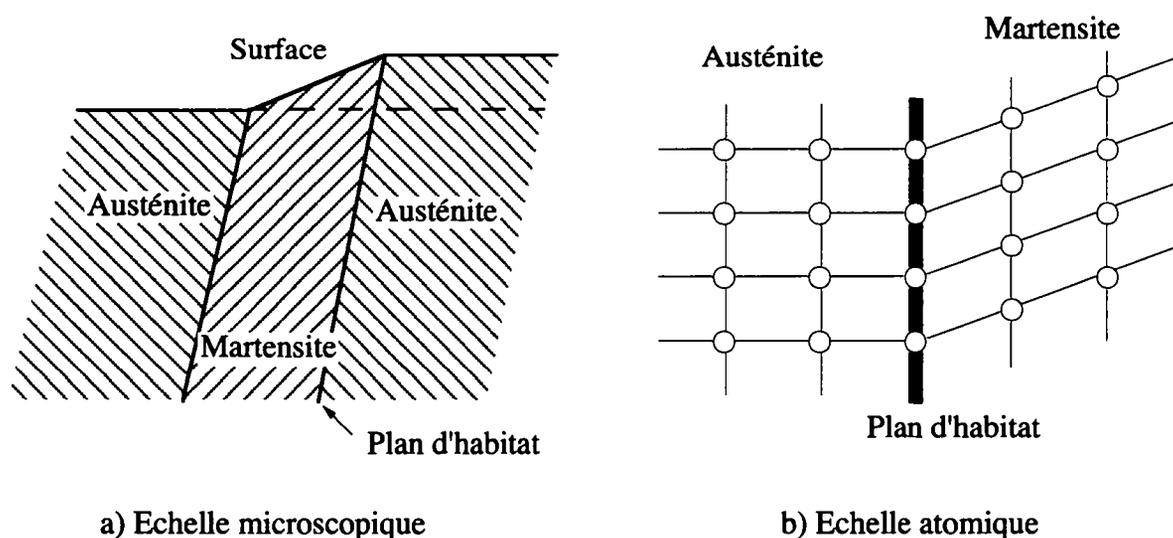


Figure 1.1 Représentation schématique du relief de surface et du plan d'habitat entre les phases austénitique et martensitique. a) Echelle microscopique, b) Echelle atomique.

La transformation a lieu par un mouvement coopératif des atomes, qui se propage de façon ordonnée à travers le matériau, en même temps que le front de la transformation se déplace.

Il existe entre les phases austénitique et martensitique une relation cristallographique qui peut être décrite par la combinaison d'une déformation du réseau de l'austénite et d'un réarrangement atomique à l'intérieur de la nouvelle maille, c'est-à-dire de la maille originale déformée, avec l'existence d'un plan commun non déformé, le plan d'habitat (figure 1.1).

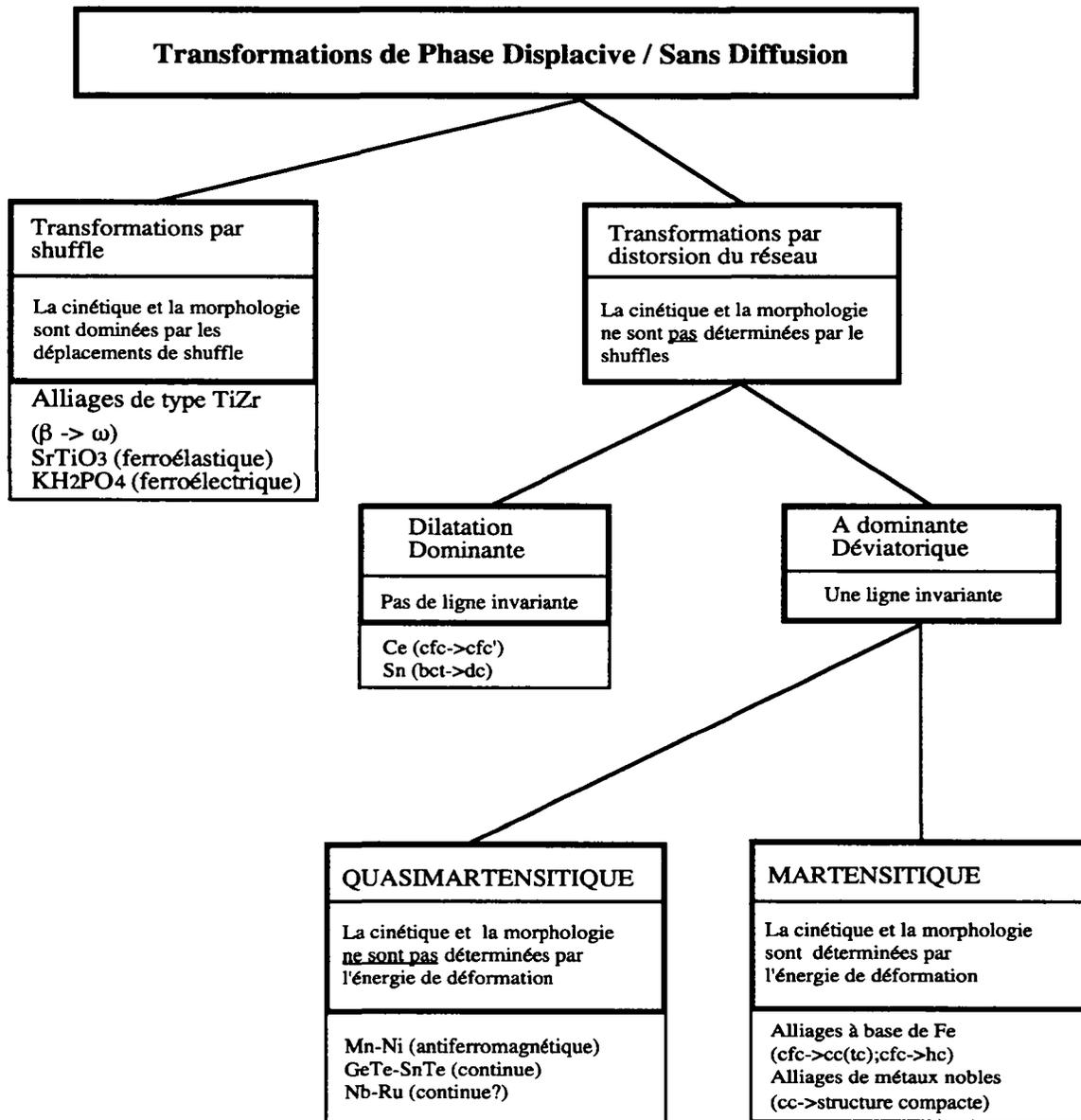


Figure 1.2 Classification des transformations de phase displacives ou sans diffusion, selon Cohen (Cohen, 1979).

Dans les transformations martensitiques, la distorsion (déformation) du réseau est prédominante par rapport au réarrangement atomique souvent appelé "shuffle" (voir figure 1.3). La déformation du réseau est décrite par une transformation dite de Bain (Nishiyama, 1978) suivie d'une déformation laissant le réseau invariant, et d'une rotation rigide du cristal conduisant à l'existence d'un plan commun aux deux phases, le plan d'habitat. L'existence d'un plan non déformé, au cours de la transformation de phase, place les transformations martensitiques dans

la catégorie des transformations de phase sans diffusion pour lesquelles la composante de cisaillement, plutôt que la composante de dilatation est dominante au cours de la déformation du réseau (figure 1.2). Dans ces transformations, le cisaillement est suffisamment important pour que la cinétique et la morphologie de l'apparition de la martensite soient dominées par l'énergie de déformation.

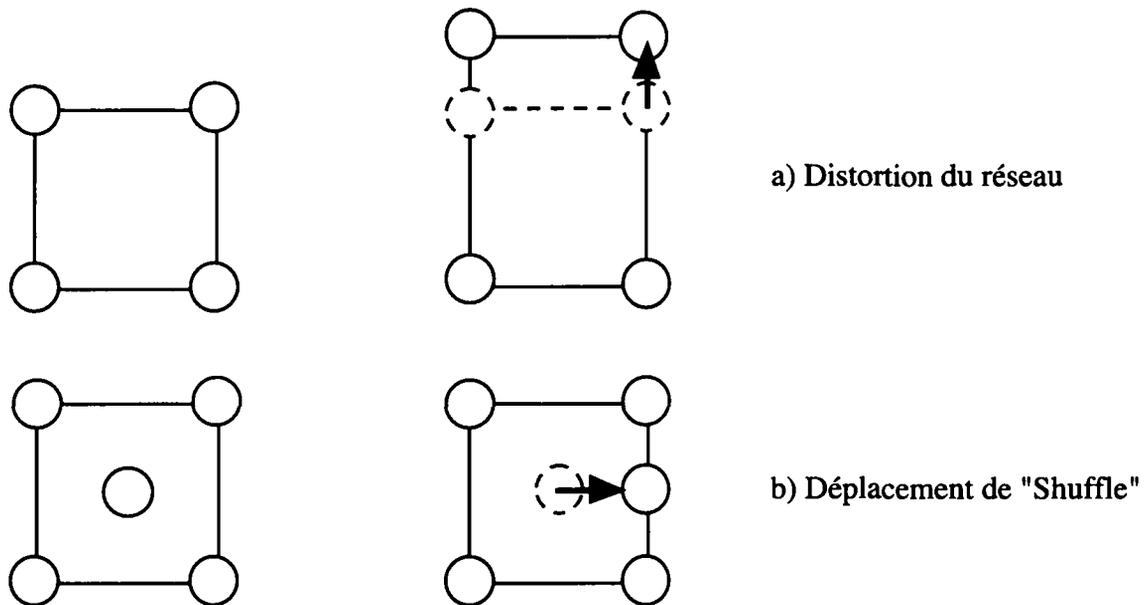


Figure 1.3 Représentation schématique a) d'une transformation par distorsion simple du réseau et b) d'une transformation par "shuffle".

La transformation de phase martensitique fait ainsi partie des transformations de phase à l'état solide, dont la cinétique et la croissance est dominée par une déformation par cisaillement du réseau, sans diffusion, ayant lieu par nucléation et croissance. Bien que cette description semble satisfaisante, le problème de la définition de la transformation martensitique n'est pas résolu, tant la diversité des transformations de phase appartenant à cette catégorie est grande. Il est donc difficile de trouver une définition qui soit suffisamment générale pour ne pas restreindre cette définition à un cas particulier, mais suffisamment précise pour que ce genre de transformation puisse être reconnue sans peine.

1.1.2 Thermodynamique de la transformation martensitique

L'apparition spontanée d'une nouvelle phase à une température donnée (M_s), doit être accompagnée d'une diminution de l'énergie libre de Gibbs (G) du système. En effet, la phase stable à haute température, l'austénite ou phase mère, ne se transformera que si le système minimise son énergie en changeant de phase. La différence entre les énergies libres de Gibbs des deux phases martensitique et austénitique (G^M et G^P respectivement) est la force motrice chimique qui est à la base de la théorie des transformations de phase du premier ordre.

Fraction volumique transformée [%]

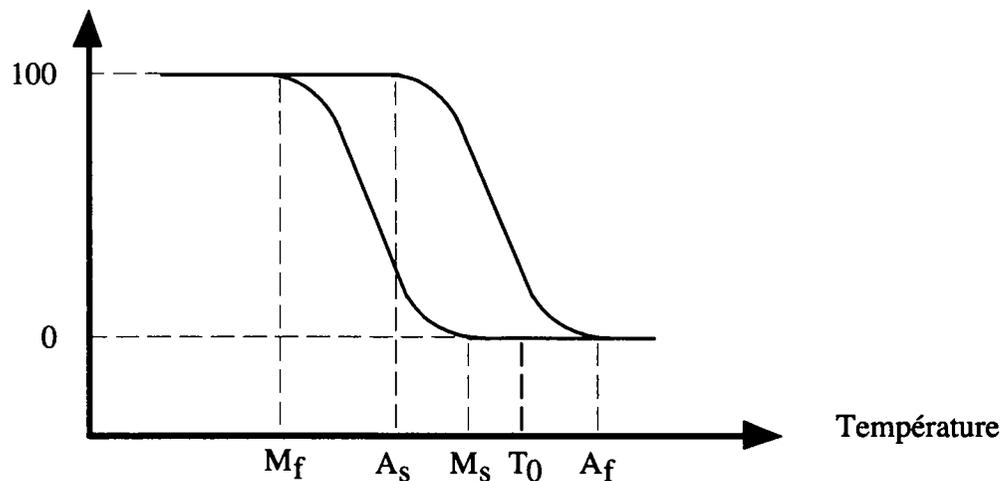


Figure 1.4 Représentation schématique de l'évolution de la fraction volumique transformée en fonction de la température. T_0 est la température d'équilibre chimique entre l'austénite et la martensite.

Dans le cas de la transformation martensitique, la transition de phase ne démarre pas exactement à la température T_0 pour laquelle les énergies libres des deux phases sont égales, mais elle débute à une température M_s ("martensite start") inférieure, un certain sur-refroidissement étant nécessaire à la nucléation de la martensite. Cette transformation n'étant pas activée thermiquement, il faut pour que la transformation progresse, diminuer la température afin de compenser les effets liés à des contributions non chimiques, notamment à l'énergie de déformation associée à la transformation, qui s'opposent à la transition. La transformation se termine donc à une température M_f ("martensite finish") plus basse que M_s . Au réchauffement on assiste au même processus, c'est-à-dire que la transformation débute à une température A_s ("austenite start") différente de T_0 et se termine à A_f ("austenite finish").

Les différences de température ($M_s - M_f$) ou ($A_f - A_s$) qui caractérisent les intervalles de transformation sont dues à l'existence d'une énergie élastique stockée au cours de la transformation, laquelle sera restituée au cours du réchauffement (effet *thermoélastique* (§1.1.3)), tandis que les différences entre les températures de début et de fin de transformation au cours du refroidissement et au cours du réchauffement ($A_s - M_f$ et $A_f - M_s$) sont dues à l'existence d'une certaine énergie dissipée, qui est à l'origine de l'*hystérèse de transformation*.

1.1.3 Transformations martensitiques thermoélastiques et non-thermoélastiques

La différence entre les transformations martensitiques thermoélastiques et non thermoélastiques se situe au niveau des mécanismes de croissance de la martensite.

Dans les transformations non thermoélastiques, lorsqu'une plaquette de martensite s'est développée jusqu'à une certaine taille, elle ne croît plus, même si le refroidissement continue, car l'interface est devenue immobile. La transformation inverse se produit par nucléation de l'austénite dans la martensite, l'austénite ne retrouvant pas nécessairement son orientation d'origine.

Dans le cas des transformations martensitiques thermoélastiques, la fraction volumique de martensite croît de façon continue lorsque la température est abaissée. Les interfaces austénite-martensite se déplacent laissant apparaître toujours plus de martensite. A tout moment, si la température est maintenue constante, ces interfaces cessent de bouger (la transformation est athermique) et si la température augmente, elles se déplacent en sens inverse, en suivant le même chemin que lors du refroidissement, mais avec une certaine hystérèse en température. Ce comportement, appelé thermoélastique, est possible à condition qu'il y ait, à tout instant, un équilibre local entre les forces chimiques et non chimiques à l'interface entre les deux structures. Le caractère local de l'équilibre est à l'origine de la croissance et décroissance "ordonnée" de la martensite, à savoir que les premières plaquettes de martensite à apparaître sont également les dernières à disparaître (Olson, 1975). A chaque température correspond donc un état d'équilibre entre l'austénite et la martensite et il faut changer la température pour que l'équilibre change faisant ainsi croître ou décroître les variantes de martensite. C'est une des raisons qui explique l'existence d'un intervalle de température à l'intérieur duquel la transformation a lieu (figure 1.4).

Comme cela a été mentionné plus haut, la différence entre les énergies libres de Gibbs dans les deux phases est la force motrice de la transformation. Celle-ci a toujours tendance à promouvoir l'apparition de la phase ayant la plus faible énergie libre. Cette différence, appelée force motrice chimique (ΔG_{ch}) provient de contributions structurales qui trouvent leur origine dans la différence de structure atomique entre les deux phases.

Au cas où la martensite pourrait apparaître (énergie de nucléation nulle) et croître sans difficulté, la transformation aurait lieu de façon isotherme à T_0 . Ceci n'est pas le cas, car il existe des forces non-chimiques responsables du sur-refroidissement nécessaire au démarrage de la transformation ($M_s \neq T_0$) ainsi que de la constante nécessité de modifier la température pour que la transformation continue (intervalle de température). Ces forces proviennent d'une part de la nécessité d'accommoder la variation de forme et de volume liées à la transformation et d'autre part de phénomènes dissipatifs. L'accommodation du changement de forme et de volume de la martensite est partiellement réalisé par la croissance préférentielle des variantes qui accommodent le mieux la déformation, le reste étant accommodé au moins en partie élastiquement. Cette énergie élastique (ΔG_{el}^{P-M}), provenant d'une part des déformations élastiques et d'autre part de l'énergie d'interface entre les variantes est stockée dans l'échantillon et peut être récupérée lors de la transformation inverse. Cette énergie s'oppose à l'apparition de la martensite mais facilite l'apparition de l'austénite. L'existence de cette énergie élastique stockée est une condition nécessaire à la thermoélasticité.

Avant d'être en mesure de dresser le bilan de l'équilibre thermoélastique, il faut encore considérer les phénomènes dissipatifs qui existent au cours de la transformation. Ces phénomènes ont trois origines, la première est l'énergie de friction nécessaire au déplacement des interfaces qu'il faut fournir au système lors de la transformation (Liu, 1994), la seconde provient du changement des énergies libres des phases suite à l'introduction de défauts induits par la transformation elle-même, tels que des joints de macles ou des fautes d'empilement (Ortin, 1988), tandis que la troisième provient d'une certaine quantité d'accommodation plastique de la déformation. Dans le Cu-Zn-Al, Stoiber a montré que la principale composante de l'énergie dissipée n'est pas liée au mouvement des interfaces isolées mais à l'interaction entre diverses interfaces ainsi qu'au mouvement de certaines dislocations partielles lors du déplacement des interfaces, qui ont pour effet de relaxer une certaine quantité d'énergie élastique stockée

(Stoiber, 1993). Les contributions irréversibles (regroupées dans le terme E_{irr}^{P-M}) sont à l'origine de l'hystérèse de transformation.

Bilan thermoélastique

Le détail du bilan thermodynamique thermoélastique (équation 1.1) permet de mettre en évidence les différentes contributions à la force motrice qui viennent d'être décrites. La condition d'équilibre thermoélastique s'écrit donc de la façon suivante⁽¹⁾:

$$\Delta G^{A-M} = -\Delta G_{ch}^{A-M} + \Delta G_{nch}^{A-M} = 0 \quad (1.1)$$

où A-M signifie que l'on considère la transformation directe de l'austénite à la martensite et les indices "ch" et "nch" se réfèrent aux contributions chimiques et non-chimiques de l'énergie libre de Gibbs.

Dans le cas idéal où les contributions non chimiques seraient nulles l'équilibre aurait lieu à T_0 et il n'y aurait donc pas besoin de sur-refroidir. Ceci serait le cas dans un cristal où les deux phases ne contiendraient ni défauts ni déformations.

Les contributions non-chimiques peuvent être séparées en deux contributions distinctes (équation 1.2), à savoir l'énergie élastique stockée $\Delta G_{él}^{P-M}$ et les contributions irréversibles E_{irr}^{P-M} .

$$\Delta G_{nch}^{A-M} = \Delta G_{él}^{A-M} + E_{irr}^{A-M} \quad (1.2)$$

La condition d'équilibre thermoélastique peut donc être écrite pour les transformations directes et inverses de la façon suivante:

$$\begin{aligned} A - M: -\Delta G_{ch}^{A-M} + \Delta G_{él}^{A-M} + E_{irr}^{A-M} &= 0 & (T < T_0) \\ M - A: -\Delta G_{ch}^{M-A} - \Delta G_{él}^{M-A} + E_{irr}^{M-A} &= 0 & (T > T_0) \end{aligned} \quad (1.3)$$

Il faut insister sur le caractère local de ces équations d'équilibre qui en quelque sorte représentent l'équation d'équilibre à l'interface austénite-martensite. En effet, les termes liés à l'énergie élastique stockée ainsi qu'à l'énergie dissipée par friction ont un caractère local sans lequel l'équation d'équilibre serait satisfaite au même moment dans tout le matériau et la transformation serait homogène. La contribution élastique est positive au cours du refroidissement car elle empêche l'apparition de la martensite alors que son effet est inverse au cours du réchauffement. Ling et Owen (Ling, 1981) ont mis en évidence deux caractéristiques importantes liées à la thermoélasticité. La première est la nécessité d'avoir des interfaces austénite-martensite glissiles au cours des deux transformations tandis que la seconde est un adoucissement des constantes élastiques, notamment de C' ⁽²⁾, lorsque la température approche de M_s , qui a pour effet de réduire la force chimique nécessaire à la nucléation ainsi que de rendre plus facile l'accommodation élastique de la déformation au cours de la transformation de

(1) Les quantités mise en jeu dans cette équation sont prises en valeurs absolues. Si ces valeurs sont négatives, cela est explicitement indiqué par un signe moins. Cette convention est reprise de (Ortin, 1988).

(2) $C' = 1/2 (C_{11}-C_{12})$

phase. Lovey a plus récemment montré qu'il existe une certaine quantité d'énergie stockée au cours de la transformation par le changement de caractère des dislocations présentes dans l'austénite. Il a montré dans le CuZnAl, qu'une dislocation parfaite ne l'est plus dans la martensite, et qu'il apparaît alors une faute d'empilement, de sorte que plus la martensite avance, plus elle traîne de fautes d'empilement, ce qui nécessite un sur-refroidissement (Lovey, 1990). Cette énergie de faute est récupérée lors de la transformation inverse, elle participe donc à l'effet thermoélastique.

Il existe encore une propriété importantes des transformations thermoélastiques, qui est la possibilité d'induire la transformation de phase par l'application d'une contrainte. Ceci se manifeste par la possibilité, lorsque le matériau est en phase austénitique à une température supérieure à M_s , de faire apparaître la martensite en appliquant une contrainte. Cette contrainte modifie suffisamment l'énergie libre des phases austénite et martensite pour que l'équilibre thermodynamique soit modifié (figure 1.5). La contrainte modifie l'équilibre par l'introduction d'un terme de travail ($-\sigma\Delta\epsilon$) dans la composante enthalpique de la variation de l'énergie libre (équations 1.4 et 1.5).

$$\Delta G_{ch} = \Delta H - T\Delta S \quad (1.4)$$

$$\Delta H = \Delta U + W = \Delta U + P\Delta V - V_0\sigma\Delta\epsilon \quad (1.5)$$

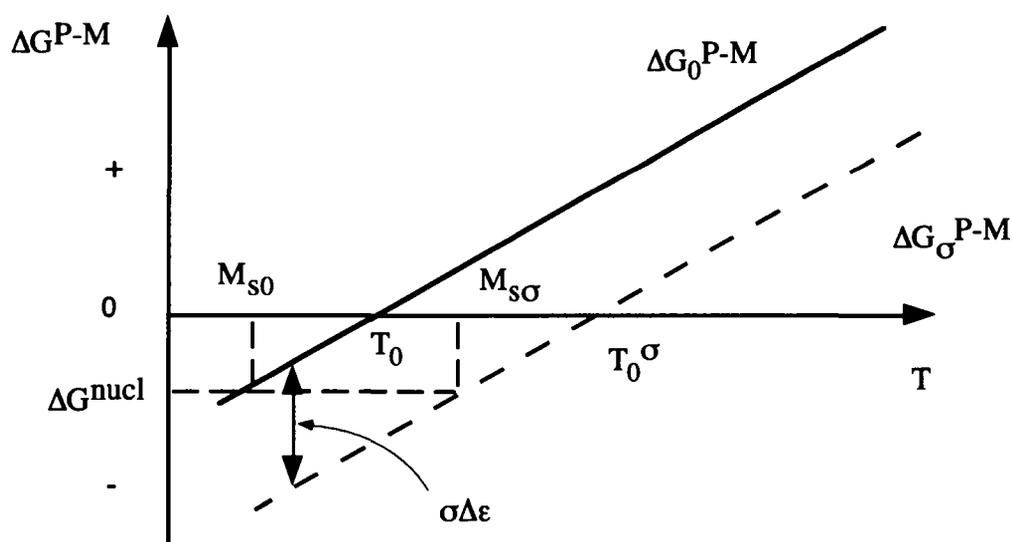


Figure 1.5 Effet d'une contrainte externe sur la température d'équilibre.

Où V_0 est le volume du cristal non déformé, et où l'équation 1.5 est dérivée dans le cas d'une contrainte appliquée uniaxiale.

La relation entre la température de transformation et la contrainte appliquée est donnée par l'équation de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\rho \frac{\Delta H_0}{\varepsilon T_0} \quad (1.6)$$

où ρ est la densité de l'alliage, T_0 est la température d'équilibre, ε la déformation de transformation et ΔH_0 l'enthalpie de transformation mesurée lorsque la contrainte externe est nulle.

1.2 Propriétés mécaniques:

Effet mémoire de forme, pseudoélasticité et haute capacité d'amortissement

La transformation martensitique est souvent accompagnée d'effets secondaires, comme l'effet de mémoire de forme, la pseudoélasticité ou une forte capacité d'amortissement.

L'effet mémoire de forme

Afin de mettre en évidence l'effet de mémoire de forme, il est nécessaire de refroidir le matériau à une température inférieure à M_f . Celui-ci se trouve alors complètement transformé en martensite et en appliquant une contrainte il est apparemment possible de le déformer plastiquement. Toutefois, en réchauffant le matériau un changement de forme de l'échantillon est observable dès que la température A_s est atteinte, et celui-ci retrouve, lorsque la température atteint A_f , la forme qu'il avait avant la déformation. Ce principe est illustré sur la figure 1.6, où le chemin a)-b)-c) schématise "l'effet de mémoire de forme". Au cours de cette série, l'étape b) constitue l'étape de déformation à basse température. Si au cours du refroidissement suivant l'échantillon se transforme en martensite sans changer de forme, on assiste à un effet dit de mémoire de forme simple. Par contre, si l'échantillon se déforme spontanément lors du refroidissement pour retrouver la forme qu'il avait après la déformation initiale, on parle d'effet mémoire à double sens. Cet effet est illustré sur la figure 1.6 par le cas e). L'apparition d'un effet mémoire à double sens n'a lieu que lorsque l'échantillon a été préalablement éduqué et requière donc une procédure d'entraînement. Ceci peut se faire de plusieurs façons, et notamment, en cyclant thermiquement l'échantillon et en lui imposant à chaque passage à basse température de prendre la forme désirée. Une autre méthode consiste à effectuer des cycles de transformation sous contrainte. Dans les deux cas, la procédure a pour but d'introduire des défauts propres aux variantes apparaissant lors de la mise en forme à basse température. Ces défauts (schématisés par des points sur la figure 1.6) sont, le plus souvent, des réseaux de dislocations qui ne sont énergétiquement pas favorables pour toutes les variantes, et qui provoqueront l'apparition des même variantes que celles obtenues lors de l'éducation du matériau. De ce fait il apparaîtra une déformation macroscopique lors de la transformation martensitique sans l'aide d'une contrainte extérieure. Une étude détaillée de ce phénomène a récemment été effectuée par Liu (Liu, 1990b).

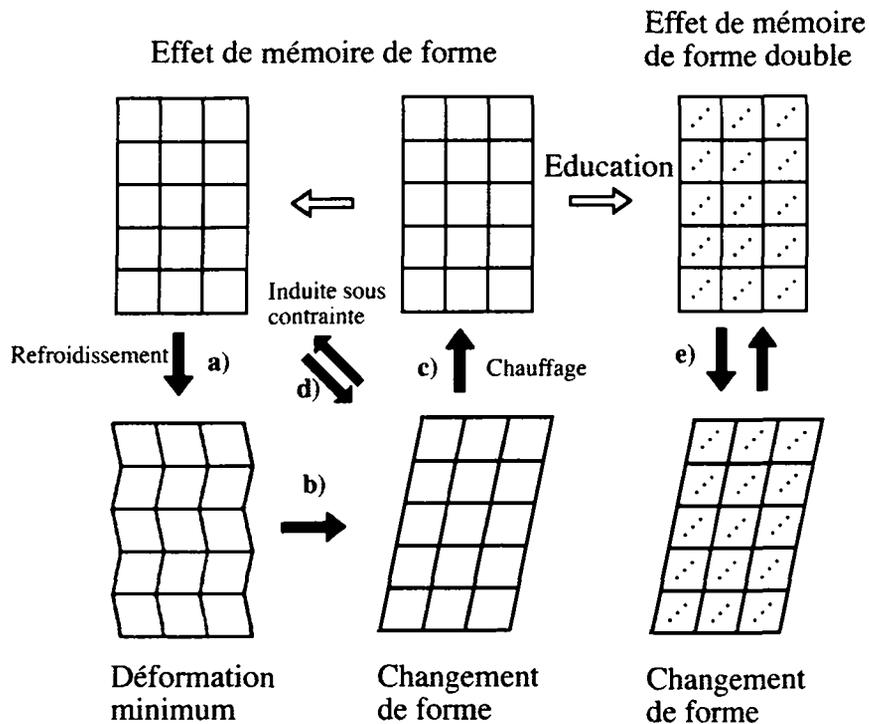


Figure 1.6 Représentation schématique de l'effet de mémoire de forme (série a)-b)-c)) et de l'effet de mémoire de forme double e).

La pseudoélasticité et la pseudoplasticité

Le comportement d'un alliage à mémoire de forme au cours d'un essai de traction est très fortement dépendant de la température à laquelle a lieu l'essai. Si la température d'essai est inférieure à M_f (figure 1.7), le matériau peut se déformer de façon importante et permanente (jusqu'à 7% (Miyazaki, 1984)). Toutefois, lorsqu'il est réchauffé au-dessus de A_f , il retrouve sa forme originale. Il ne s'agit donc pas d'un phénomène de plasticité. Cette capacité de se déformer fortement est appelée effet "*pseudoplasticité*". Cet effet est lié à la réorientation des différentes variantes cristallographiques de la martensite sous l'effet d'une contrainte. Les variantes favorisées par la contrainte croissent au dépens des autres. Ainsi, c'est l'effet pseudoplasticité combiné à un réchauffement qui donne lieu à l'effet de mémoire de forme. Cet effet est également montré sur la figure 1.6, par l'étape b), qui décrit la réorientation des variantes de martensite sous l'effet d'une contrainte appliquée.

Lorsque la température d'essai T est supérieure à A_f , il existe une contrainte critique (σ_c) à partir de laquelle la transformation de phase commence, ce qui se manifeste par l'apparition d'un plateau de transformation. Lorsque la transformation est achevée, la déformation élastique de la martensite peut commencer. Si la contrainte est relâchée avant que la martensite ne se déforme plastiquement, la déformation disparaît au cours de la décharge. Ceci est dû à la retransformation (martensite \rightarrow austénite). Cet effet est appelé "*effet pseudoélastique*". La déformation réversible est importante puisqu'elle peut atteindre 10% (Saburi, 1989). La surface de la courbe σ - ϵ est une mesure directe de l'énergie dissipée au cours d'un cycle de transformation.

Dans ces alliages, il existe une température supérieure T_d à partir de laquelle il n'est plus possible d'induire la transformation sous contrainte. Dans ce cas le matériau a un comportement classique, où l'élasticité est suivie d'une déformation plastique (figure 1.7).

D'autres termes sont souvent utilisés lorsque l'on cherche à décrire le comportement des alliages à mémoire, notamment "la superélasticité, la ferroélasticité ou encore l'effet caoutchoutique". Selon Hornbogen (Hornbogen, 1995), ces termes ne sont pas adaptés et ne devraient pas être utilisés, les termes "pseudoélasticité", utilisé pour décrire les anomalies élastiques dans les alliages à mémoire de forme, et "pseudoplasticité" étant suffisants.

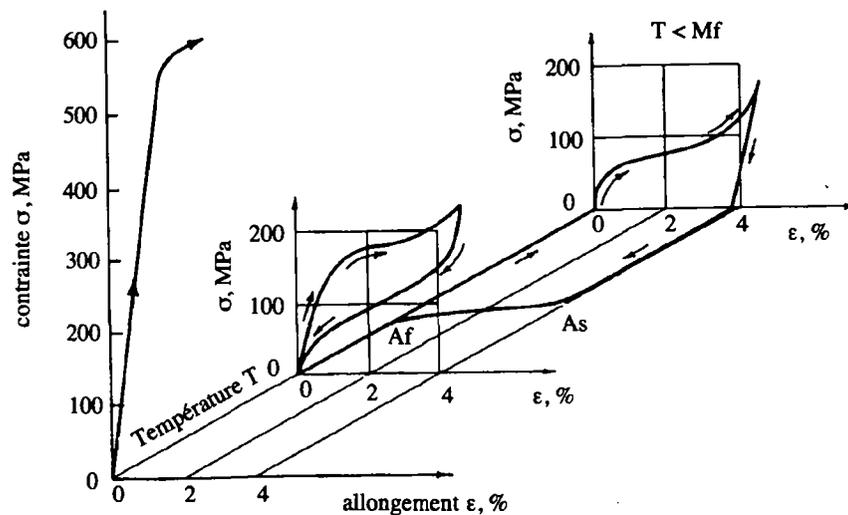


Figure 1.7 Effet de la température sur le comportement d'un alliage de type NiTi au cours d'essais de traction.

La forte capacité d'amortissement

Au cours de la transformation, une certaine quantité d'énergie est dissipée de façon irréversible par le mouvement des interfaces austénite-martensite. Ceci contribue à l'effet d'hystérèse mais également à la forte capacité d'amortissement de ces matériaux. Ce fort amortissement provient d'une part des régions qui sont en cours de transformation et des régions déjà transformées en martensite où le mouvement des interfaces martensite-martensite dissipe de l'énergie. Dans les deux cas c'est essentiellement l'énergie dissipée par le mouvement des interfaces qui provoque l'amortissement.

1.3 Description macroscopique et microscopique de la transformation

La théorie phénoménologique a pour but de décrire la cristallographie des transformations de phase martensitiques. Cette théorie développée par Wechsler, Lieberman et Read en 1953 (Wechsler, 1953) et indépendamment par Bowles et Mackenzie en 1954 (Bowles, 1954) est une formulation matricielle des déformations qu'il est nécessaire d'appliquer à la phase mère pour obtenir la phase martensitique. A partir des structures et des paramètres de maille des deux phases, cette théorie permet de prédire l'orientation cristallographique relative des deux structures, l'orientation du plan d'habitat ainsi que la déformation macroscopique. Cette théorie se fonde sur l'hypothèse qu'il existe un plan commun aux deux structures qui n'est pas déformé d'un point de vue macroscopique (*le plan d'habitat*). Cette condition impose à la

transformation d'être à plan invariant (*invariant plane strain ou IPS*). Le cas le plus général d'une telle transformation est obtenu par la combinaison d'un cisaillement, parallèle au plan d'habitat, combiné à une déformation normale à celui-ci, qui est à l'origine de la variation de volume observée au cours de la transformation (figure 1.8).

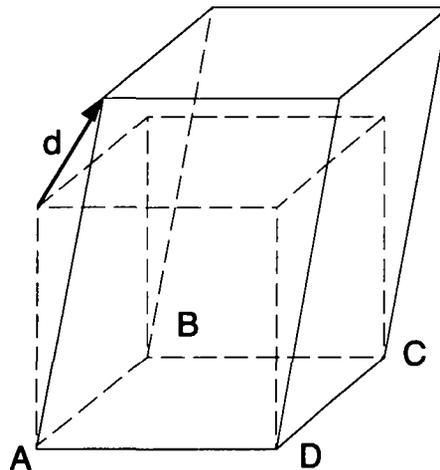


Figure 1.8 Représentation idéale d'une transformation à plan invariant. Le plan ABCD est invariant, la direction de déplacement d a une composante de déformation (perpendiculaire à ABCD) et de cisaillement (parallèle à ABCD) (Wayman, 1994).

La théorie phénoménologique, sous sa forme matricielle, décrit la variation de forme macroscopique du matériau associée à une transformation à plan invariant par une matrice S qui est la combinaison d'une déformation du réseau (matrice B), d'une rotation rigide du réseau (R) et d'une déformation inhomogène laissant le réseau invariant (P). Dans cette description, la correspondance entre les deux réseaux est décrite par la matrice B . Cependant, B n'étant pas à plan invariant, il est nécessaire d'appliquer une transformation supplémentaire P , telle que RPB soit à plan invariant. La matrice R permet de faire coïncider les deux réseaux le long du plan d'habitat et de ce fait représente la relation d'orientation entre la phase mère et la martensite. La matrice de la transformation complète peut donc s'écrire de la façon suivante:

$$S = R P B$$

La déformation inhomogène contenue dans P consiste en l'apparition à l'intérieur de la martensite de macles ou de glissements nécessaires à l'existence d'un plan non déformé commun aux deux structures (Wayman, 1994). Dans les alliages à base de cuivre, cette déformation inhomogène est réalisée essentiellement grâce à l'apparition de fautes d'empilement. Dans les alliages à base de nickel-titane, ce sont des macles qui apparaissent. La figure 1.9 illustre une transformation à plan invariant, pour laquelle le plan ABC est invariant. La ligne DE qui le traverse est déformée par la transformation et se trouve transformée en DF.

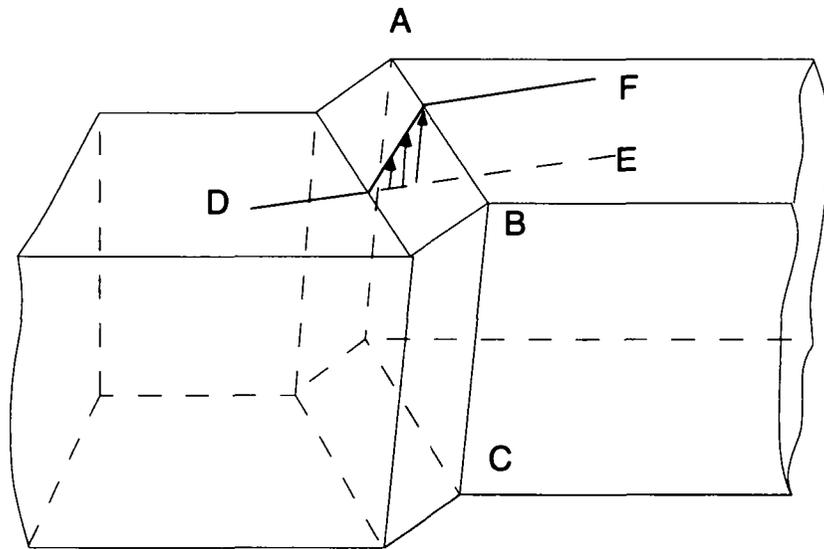


Figure 1.9 Représentation idéale d'une transformation à plan invariant. Le plan invariant défini par ABC est commun à la martensite et à l'austénite. La ligne DE est transformée en DF après l'apparition de la martensite (Wayman, 1994).

Le développement de cette théorie est essentiellement basé sur des considérations macroscopiques et ne renseigne pas sur les mouvements atomiques réels au cours de la transformation. Toutefois, cette théorie est la seule qui permette de décrire avec simplicité et exactitude les caractéristiques macroscopiques de la transformation martensitique. Dans une récente publication de revue, Kato (Kato, 1992) reprend la description de la cristallographie des interfaces en introduisant non seulement la notion de plan invariant, mais également en insistant sur l'existence de relations cristallographiques pouvant comprendre une direction invariante seulement (invariant line strain ou ILS). Cette approche peut être utilisée pour décrire certaines transformations de phase d'un autre type, comme la précipitation dans des composés cubique centré (cc) ou cubique à face centré (cfc) tels que Ni-Cr, Cu-Cr, Fe-Cu ou encore dans le cas des aciers inox α - γ .

“Auto-accommodation” dans le nickel-titane

Au cours de la transformation martensitique, en l'absence de contrainte appliquée, il se forme à partir de l'austénite différentes variantes de martensite qui croissent de façon à minimiser la déformation de transformation macroscopique et de façon à créer entre elles des interfaces cristallographiquement cohérentes.

Une variante peut être définie comme une fraction de martensite, dont l'orientation cristallographique avec l'austénite est définie. Dans le nickel-titane, il existe ainsi 12 “façons” d'obtenir la maille monoclinique à partir de la maille originale qui est de type B_2 . Ces 12 correspondances sont listées dans le tableau 1. Dans cette notation, le symbole “prime” permet de différencier deux variantes qui ne diffèrent que par le sens du cisaillement, qui a lieu le long de l'axe \bar{c} dans le plan défini par \bar{b} et \bar{c} , dans la maille monoclinique définie par les axes \bar{a} , \bar{b} , et \bar{c} ⁽³⁾ (Miyazaki, 1989).

(3) \bar{c} est la direction monoclinique de la maille de la martensite.

Tableau 1.1 Correspondances cristallographiques entre la phase B₂ (notée A) et la martensite (notée M) (Madangopal, 1990).

| Variant | [100] _M | [010] _M | [001] _M |
|---------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 1 | [100] _A | [011] _A | [0-11] _A |
| 1' | [-100] _A | [0-1-1] _A | [0-11] _A |
| 2 | [100] _A | [0-11] _A | [0-1-1] _A |
| 2' | [-100] _A | [01-1] _A | [0-1-1] _A |
| 3 | [010] _A | [101] _A | [10-1] _A |
| 3' | [0-10] _A | [-10-1] _A | [10-1] _A |
| 4 | [010] _A | [10-1] _A | [-10-1] _A |
| 4' | [0-10] _A | [-101] _A | [-10-1] _A |
| 5 | [001] _A | [110] _A | [-110] _A |
| 5' | [00-1] _A | [-1-10] _A | [-110] _A |
| 6 | [001] _A | [-110] _A | [-1-10] _A |
| 6' | [00-1] _A | [1-10] _A | [-1-10] _A |

Lors de la transformation martensitique du NiTi, la déformation inhomogène du réseau, nécessaire à l'existence d'un plan d'habitat, a lieu grâce à l'apparition de macles. Il existe deux types de macles qui sont les macles de type I et II (Knowles, 1981; Nishida, 1995).

Afin de satisfaire à la condition de plan d'habitat entre l'austénite et la martensite, des macles apparaissent à l'intérieur d'une zone transformée. Ceci a pour effet de transformer une partie de la variante originale en une autre variante. Le type de maclage qui a été prédit par la théorie correspond à celui qui a été observé, à savoir un maclage de type II sur le plan <011> (Nishida, 1995). Deux variantes se combinent ainsi pour satisfaire la condition de transformation à plan invariant. La combinaison de ces deux variantes forme une paire de variantes correspondantes ("correspondance variant pair" ou CVP). Pour des raisons cristallographiques, il n'est pas possible de combiner toutes les variantes entre elles pour former des "CVP" et seules les variantes qui sont reliées entre elles par une symétrie miroir peuvent se combiner. Dans ces conditions, et considérant qu'il est possible d'obtenir pour une même paire de variantes deux configurations selon que l'une ou l'autre des variantes est majoritaire, il existe 24 façons de former une paire de variantes correspondantes (Madangopal, 1990).

Selon une étude très détaillée effectuée par Miyazaki dans un alliage à base de NiTi, il existe autour de chaque pôle <100> du cristal cubique un groupe de quatre variantes, qui devraient s'arranger pour minimiser la déformation macroscopique au cours de la transformation. Cependant, les observations effectuées par Miyazaki ont montré que l'auto-accommodation nécessaire afin de minimiser la déformation macroscopique est réalisée par l'arrangement triangulaire de trois variantes autour de chaque pôle <100> du cristal cubique. Les plans d'habitat ou les plans de jonction entre les variantes appartenant à un groupe auto-accommodant appartiennent à l'un des plans de maclage <001>_M (type I) et à deux des plans de maclage <011>_M (type II). Il existe ainsi 4 sous-groupes qui forment une morphologie auto-

accommodante autour de chaque pôle $\{100\}_{B2}$ tant au niveau macroscopique que microscopique, résultant en 72 combinaisons possibles dont seules 48 ont été observées par Miyazaki (Miyazaki, 1989).

1.4 Effets pré-martensitiques

Parmi les effets liés à la transformation martensitique, certains auteurs ont pu constater que bien avant le début de la transformation certaines grandeurs physiques variaient de façon "anormale". Mercier a notamment montré lors de mesures des constantes élastiques dans un monocristal NiTi, que non seulement C' diminue lorsque la température approche de M_s , mais également C_{44} et cela même de façon plus importante (Mercier, 1980). Cette double diminution est inhabituelle dans les alliages à mémoire, en effet, s'il est courant d'observer un adoucissement de C' , par exemple dans le CuZn, CuZnAl, AuCuZn, CuAlNi ou le NiAl, celui-ci est plus faible que dans le NiTi et les autres constantes élastiques ne sont pas affectées. Dans le cas de certains autres alliages, comme l'InCd ou l'InTi, l'adoucissement de C' est plus fort que dans le NiTi mais alors C_{44} ne varie pas. Le cas du NiTi est donc probablement unique.

D'autres grandeurs physiques se comportent également de façon singulière à l'approche de la transition de phase. Il est par exemple possible d'observer une anomalie de la résistivité, des lignes d'intensité diffuse en diffraction électronique, ainsi que des taches de diffraction supplémentaires ou encore une anomalie de la chaleur spécifique, une diminution de la vitesse du son ou un pic de frottement interne.

Au cours d'une étude sur les effets pré-martensitiques dans un alliage NiTiFe, Hwang (Hwang, 1983a) a mis en évidence l'apparition de taches de diffraction électronique, très proches des positions $1/3(110)$ et $1/3(111)$ du réseau cubique, incommensurables avec celui-ci. L'apparition continue, au cours du refroidissement, de ces taches l'a conduit à émettre l'hypothèse selon laquelle leur apparition serait liée à une onde de densité de charge (CDW) associée à une transition de phase de deuxième ordre. A plus basse température apparaît une structure rhomboédrique provenant d'un "lock-in" de cette structure, dont les réflexions se trouvent alors en position commensurable avec le réseau. La maille rhomboédrique est obtenue par l'élongation de la maille cubique le long d'une de ses diagonales. L'apparition instantanée d'un angle rhomboédrique puis son évolution lors du refroidissement est typique d'une transition de phase du premier ordre. La transformation pré-martensitique se déroule donc en deux étapes, la première qui est "normal-incommensurable" (deuxième ordre) et la seconde "incommensurable-commensurable" (premier ordre), donnant naissance à une structure cristalline rhomboédrique appelée phase R (Hwang, 1983a; Hwang, 1983b). Néanmoins, l'apparition de cette phase n'est pas indispensable à l'apparition de la martensite, et le terme de phase précurseur ou pré-martensitique, souvent utilisé, est quelque peu abusif.

La résistivité électrique est une méthode bien adaptée à la mise en évidence des phases apparaissant au cours de la transformation. Celle-ci permet en effet de séparer les domaines d'existence des phases car l'évolution de la résistance est très différente selon la phase qui apparaît. En effet, comme le montre la figure 1.10, le début de l'accroissement de la résistance à T_R a lieu simultanément à l'apparition des réflexions incommensurables. Lorsque la courbe de la résistance change de pente, à T_R , le "lock-in" se produit, puis elle atteint rapidement une sorte de plateau où le matériau ne se compose plus que de phase R. La chute de la résistance correspond alors à l'apparition de martensite.

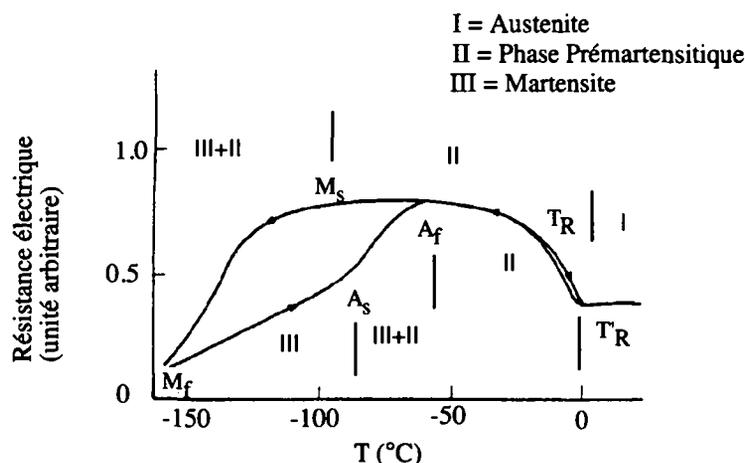


Figure 1.10 Résistivité électrique en fonction de la température au cours d'un cycle complet de transformation au cours duquel apparaissent des effets prémartensitiques dans $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ (Hwang, 1983a).

En conséquence, lorsqu'il y a apparition d'effets prémartensitiques dans le nickel-titane, la séquence de transformation lors du refroidissement est la suivante: B_2 (phase mère) \rightarrow incommensurable (I) \rightarrow commensurable (C) ou phase R \rightarrow martensite (M) (Wayman, 1986).

1.5 Cristallographie de l'alliage NiTi

La plupart des alliages à mémoire de forme présentent une phase haute température ordonnée (austénite) qui est généralement de type cubique à faces centrées ou cubique centrée. Cette phase de haute symétrie se transforme lors du refroidissement en une phase de symétrie moins élevée, la martensite. L'ordre atomique est important pour la réversibilité de la transformation thermoélastique, sans être une condition nécessaire à son apparition il s'agit d'une condition suffisante.

1.5.1 La phase austénitique

Les alliages à base de nickel titane, présentant un effet de mémoire de forme, ont une structure cristallographique à haute température de type cubique B_2 (figure 1.11).

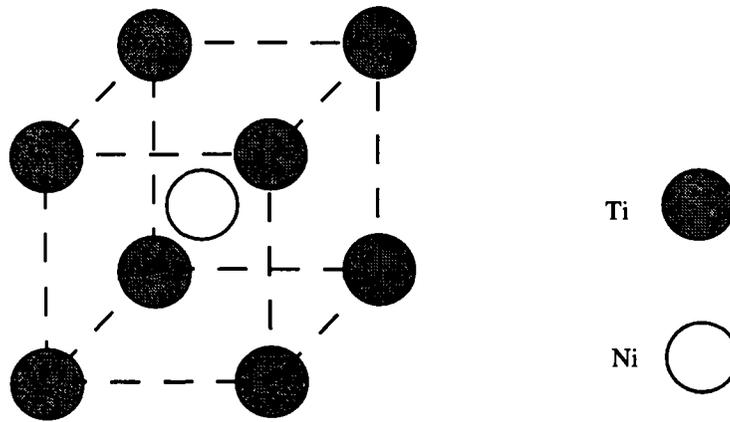


Figure 1.11 Structure de la phase mère du NiTi, il s'agit d'une maille cubique ordonnée de type B₂.

Cette phase, appelée phase mère ou austénite, est une phase ordonnée qui n'est stable que pour une gamme de composition très proche de la composition équiatomique (figure 1.12).

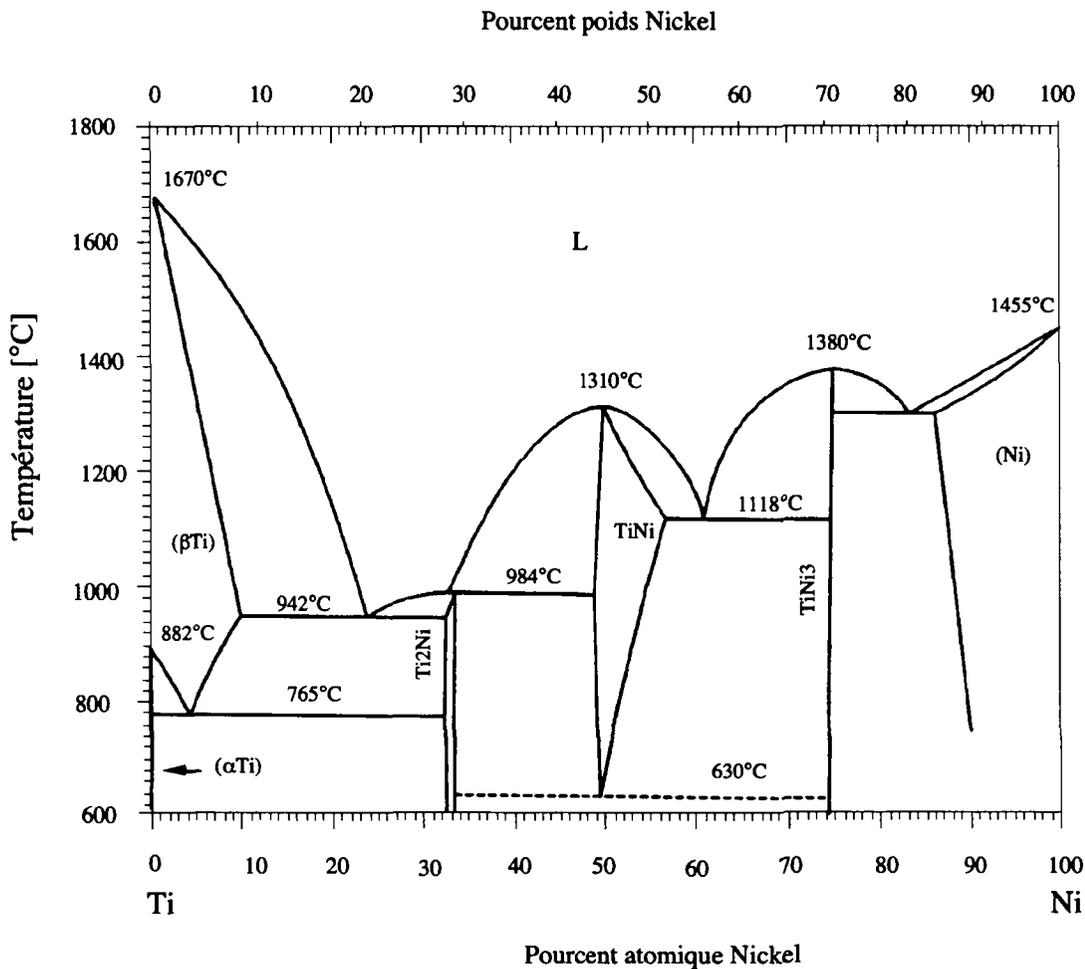


Figure 1.12 Diagramme de phase pour le système Ni-Ti (Massalski, 1986).

Lors de l'élaboration du matériau, il est nécessaire d'effectuer une trempe afin d'éviter la précipitation des composés Ti_2Ni et $TiNi_3$.

1.5.2 La phase martensitique

Plusieurs auteurs (Hehemann, 1971; Otsuka, 1971; Michal, 1981; Bührer, 1983) ont tenté de déterminer la structure de la martensite dans le nickel titane. Toutefois, seul Bührer et ses collaborateurs ont réussi, en 1983, à obtenir des résultats complets en diffraction neutronique qui ont confirmés que la structure de la martensite est monoclinique, que le groupe d'espace est $P2_1/m$, et qui ont permis de déterminer les positions atomiques, tout en affinant les valeurs expérimentales des paramètres de maille proposées par d'autres auteurs (tableau 1.2 et figure 1.13).

Tableau 1.2 Détermination de la structure de la martensite dans NiTi, selon HS (Hehemann, 1971), MS (Michal, 1981), OSS (Otsuka, 1971) et BGKMS (Bührer, 1983).

| | HS | MS | OSS | BGKMS |
|-----------------|--|--|---|--|
| Système | Monoclinique | Monoclinique | Monoclinique | Monoclinique |
| Groupe d'espace | $P 112_1/m$ | $P 112_1/m$ | $P 12/C_1$ | $P 2_1/m$ |
| a (Å) | 2.883 | 2.885 | 2.889 | 2.884 |
| b (Å) | 4.623 | 4.622 | 4.120 | 4.110 |
| c (Å) | 4.117 | 4.120 | 4.622 | 4.665 |
| β (°) | | | 96.8 | 98.10 |
| γ (°) | 96.8 | 96.8 | | |
| 2 (e) | (x,y,1/4) (-x,-y,3/4) Ti : x = 0.5 y = 0.3125 Ni : x = 0.0 | (x,y,1/4) (-x,-y,3/4) Ti : x = 0.5 y = 0.3125 Ni : x = 0.0 | (0,y,1/4) (0,-y,3/4) Ti : y = 0.667 | (x,1/4,z) (-x,3/4,-z) Ti : x = 0.561 z = 0.267 Ni : x = -0.034 |
| 2 (f) | y = 0.8125 | y = 0.8125 | (1/2,y,1/4) (1/2,-y,3/4) Ni : y = 0.167 | z = 0.830 |

Les différentes structures proposées par ces auteurs ne sont pas très différentes les unes des autres, en effet, excepté dans le cas du modèle proposé par OSS, les structures proposées ont le même groupe d'espace et ne diffèrent que par quelques pour-cent dans les paramètres de maille ou les positions atomiques.

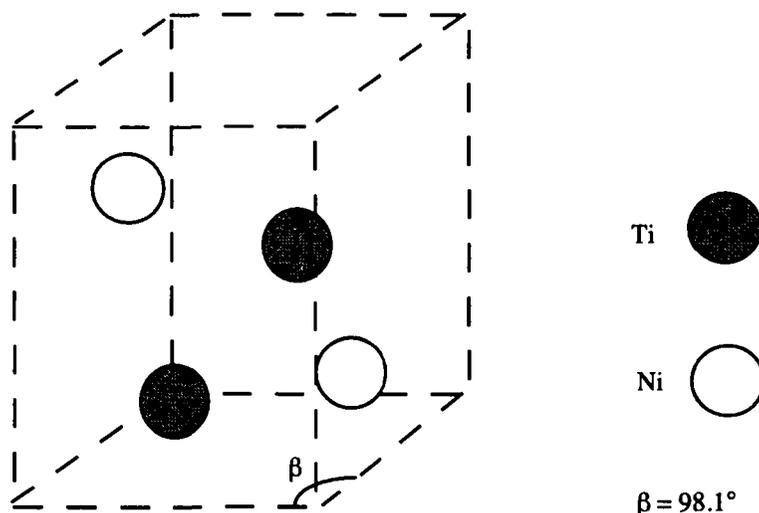


Figure 1.13 Représentation schématique de la maille monoclinique dans le nickel-titane, selon le modèle BGKMS.

1.5.3 La phase R

Comme cela a été mentionné lors de la présentation des effets prémartensitiques (§1.4), dans le NiTi, l'apparition de la martensite peut être précédée par l'apparition d'une phase R. La structure de cette phase correspond à une distorsion rhomboédrique de la maille cubique dont le résultat est tel que la transformation a le même effet qu'un allongement de la maille cubique dans la direction d'une des diagonales du cube avec une contraction dans les directions perpendiculaires telle que le changement de volume soit nul (figure 1.14).

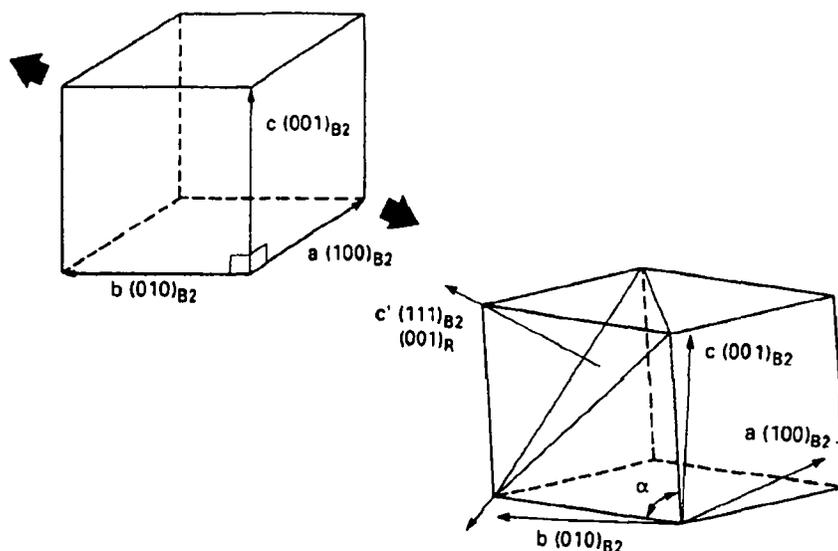


Figure 1.14 Représentation schématique de la déformation nécessaire pour transformer une maille cubique en une maille rhomboédrique.

Il existe comme pour la martensite plusieurs variantes cristallographiquement équivalentes de la phase R. En effet, chaque diagonale du cube représente un axe d'élongation possible donnant lieu à une variante. Il existe donc quatre variantes (tableau 1.3) qui sont reliées entre elles par des relations de maclage (tableau 1.4) (Hwang, 1983b; Fukuda, 1992).

Tableau 1.3 Correspondances cristallographiques entre la phase R et la phase cubique du NiTi. L'indice M se réfère à la phase mère, l'indice R à la phase R (Fukuda, 1992).

| Variant | $[100]_R$ | $[010]_R$ | $[001]_R$ | $(0001)_R$ |
|---------|------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | $[1-21]_M$ | $[11-2]_M$ | $[111]_M$ | $(111)_M$ |
| 2 | $[211]_M$ | $[-11-2]_M$ | $[-111]_M$ | $(-111)_M$ |
| 3 | $[121]_M$ | $[112]_M$ | $[-1-11]_M$ | $(-1-11)_M$ |
| 4 | $[211]_M$ | $[11-2]_M$ | $[1-11]_M$ | $(1-11)_M$ |

Comme dans le cas de la martensite, l'apparition de la phase R se fait de façon auto-accommodante, mais la morphologie auto-accommodante n'est plus constituée par des triangles, mais par un arrangement complexe des quatres variantes (Miyazaki, 1988b). Chaque variante est en relation de maclage avec les autres mais il n'existe que deux systèmes de maclage, qui sont donnés dans le tableau 1.4.

Tableau 1.4 Systèmes de maclages dans la phase R (Fukuda, 1992).

| | | K_1 | η_1 | K_2 | η_2 |
|--------|--------------------|----------|----------|----------|----------|
| Mode 1 | Indices en phase R | (11-21) | [11-2] | (11-2-2) | [111] |
| | Indices en phase M | (100) | [011] | (011) | [100] |
| Mode 2 | Indices en phase R | (11-2-2) | [111] | (1121) | [11-2] |
| | Indices en phase M | (011) | [-100] | (-100) | [011] |

La structure ainsi que les positions atomiques de la phase R ont été récemment mesurées par Hara. Il a montré que le groupe d'espace est P3, et a donné les positions atomiques des atomes de nickel et titane (Hara, 1995).

1.6 Effets de composition

Dans le but de stabiliser ou de déplacer les températures de transformation caractéristiques d'un alliage à base de nickel-titane, il faut soit parfaitement contrôler la composition de l'alliage binaire, soit utiliser un alliage proche de la composition stoechiométrique et remplacer une partie du nickel par un autre élément.

Dans le cas du contrôle de la composition, il est extrêmement difficile technologiquement de réaliser des compositions précises au dixième voire au centième de pour-cent atomique, la précision nécessaire pour obtenir les caractéristiques souhaitées étant supérieure aux erreurs

d'analyse chimique (Melton, 1990). Dans la plupart des cas, les caractéristiques sont donc mesurées après l'élaboration de l'alliage.

Dans le cas où une partie du nickel est remplacée par un autre élément, les éléments le plus souvent utilisés sont le cuivre, le fer ou le cobalt. Parfois l'élément de substitution peut être de l'or ou de l'aluminium. Les quantités substituées sont généralement de l'ordre de 0.1 à 2 ou 3 pour-cent atomique, mais il existe des alliages à mémoire de forme contenant jusqu'à 25% atomique de cuivre. Chaque élément de substitution a un effet différent sur le comportement de la transformation martensitique. Par exemple, l'ajout de cuivre a pour effet de diminuer l'hystérèse de transformation qui est de l'ordre de 30K dans un alliage binaire pour atteindre environ 5K dans un alliage ternaire contenant 5 pour-cent de cuivre. Les températures de transformation sont globalement augmentées par la présence du cuivre, l'effet étant particulièrement marqué sur M_s et M_f qui augmentent de 30K environ. Les autres effets intéressants liés à l'ajout de cuivre sont notamment un meilleur comportement en fatigue ainsi que des variations de température de transformation très faibles en fonction du nombre de cycles de transformation. D'autre part ces alliages ne présentent pas de phase prémartensitique de type R comme souvent dans les alliages à base de NiTi. Toutefois des alliages contenant 10% de cuivre subissent une transformation de phase en deux étapes lors du refroidissement, faisant passer de l'austénite à une martensite orthorhombique (B_{19}) puis à une martensite monoclinique ($B_{19'}$) (Nam, 1990a; Nam, 1990b).

L'ajout d'un élément tel que le cobalt ou le fer a pour effet de diminuer les températures de début et de fin de la transformation martensitique. La diminution étant plus faible sur les températures liées à l'apparition de la phase R que sur l'apparition de la martensite elle-même. Dans ces deux cas, le troisième élément a donc pour effet de séparer ces deux transformations, permettant de mettre en évidence la phase R ainsi que les effets prémartensitiques (Hwang, 1983a).

Des effets plus compliqués sont observés dans le cas d'ajout de platine ou de palladium, pour lesquels les températures caractéristiques commencent par diminuer avant de réaugmenter (Lindquist, 1990). Les effets liés à l'ajout d'un troisième élément sont discutés de façon très générale dans certains articles, comme par exemple par Kolomytsev (Kolomytsev, 1994).

Finalement, dans le cas des alliages binaires, la composition joue un grand rôle. Par exemple, des alliages sur-stoechiométriques en titane ont des températures de transformation qui sont généralement de l'ordre de 80°C, alors que lorsque l'alliage est sur-stoechiométrique en nickel, les températures de transformation sont beaucoup plus basse, de l'ordre de -30°C et, le plus souvent, il apparaît une séparation de la transformation austénite-martensite en austénite-phase R et phase R-martensite.

1.6.1 Précipitation dans les alliages à base de nickel-titane

Très liée aux effets de composition, la précipitation d'une nouvelle phase peut se produire sous certaines conditions de traitement thermomécanique. Les alliages sur-stoechiométriques en nickel sont particulièrement sensibles aux phénomènes de précipitation. Différents auteurs ont reportés des phénomènes de précipitation dans des alliages contenant 50.2 at.% de nickel, et Miyazaki a observé des effets de précipitation lors de traitements thermiques dans un alliage contenant 50.6 % at. de nickel (Miyazaki, 1986b).

La séquence de précipitation en fonction de la température de traitement thermique a été étudiée, par Nishida, dans un alliage binaire contenant 52 at.% de nickel (Nishida, 1986a). Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau 1.5.

Tableau 1.5 Etapes de la précipitation dans un alliage Ti-52at.% Ni en fonction de la température de recuit (Nishida, 1986a).

| Température de recuit T_a | Séquence de décomposition |
|-----------------------------|---|
| $T_a < 950K$ | $NiTi \rightarrow \beta_1 + Ti_{11}Ni_{14} \rightarrow \beta_2 + Ti_2Ni_3 \rightarrow \beta_3 + TiNi_3$ |
| $950K < T_a < 1023K$ | $NiTi \rightarrow \beta'_1 + Ti_2Ni_3 \rightarrow \beta'_2 + TiNi_3$ |
| $T_a > 1023K$ | $NiTi \rightarrow \beta''_1 + TiNi_3$ |

Dans ce tableau, β_1 représente la composition de la matrice en équilibre avec les précipités de $Ti_{11}Ni_{14}$ et ainsi de suite. Afin de compléter ce tableau, il est nécessaire de tenir compte du temps de recuit faisant passer d'une étape de précipitation à l'autre, c'est ce que montre le diagramme "Température-Temps-Transformation" (TTT).

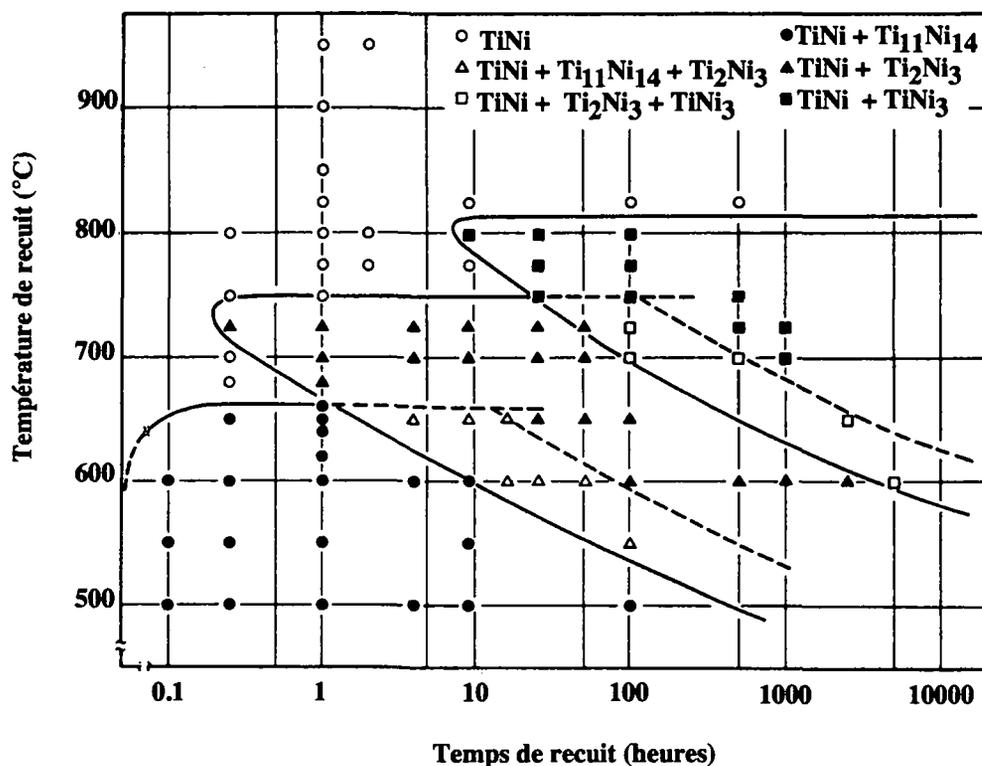


Figure 1.15 Diagramme TTT décrivant le comportement au cours de traitements thermiques dans un alliage Ti-52at.%Ni (Nishida, 1986a).

L'apparition au cours d'un traitement thermique d'une phase métastable a été établie en 1981 par Kolomytsev (Kolomytsev, 1981) qui a observé dans des échantillons recuits à des températures comprises entre 450°C et 550°C l'apparition de précipités. En 1986 plusieurs

auteurs (Nishida, 1986b; Saburi, 1986b; Tadaki, 1986) ont tenté de déterminer avec précision la composition ainsi que la structure des précipités obtenus au cours des premiers stades de précipitation. La structure de cette phase souvent appelée phase X a été déterminée indépendamment par Tadaki (Tadaki, 1986) et Saburi (Saburi, 1986b) comme étant rhomboédrique avec un paramètre de maille de 0.67 nm et un angle de 113.8°. Cette phase X peut être indexée soit à l'aide d'une maille rhomboédrique soit à l'aide d'une maille hexagonale (voir l'annexe B). Le motif de la maille élémentaire a été déterminé par Saburi, qui le décrit dans une maille hexagonale, comme étant formé de 24 atomes de nickel et 18 atomes de titane. La composition de ces précipités est donc Ni_4Ti_3 , ce qui est très proche de la composition mesurée en EDS par Nishida (Nishida, 1986b) qui est de 56 at.% Ni et 44 at.% Ti, correspondant à $Ni_{14}Ti_{11}$ ou $Ni_4Ti_{3.15}$ ⁽⁴⁾.

Ces précipités qui apparaissent au cours du premier stade de précipitation du NiTi ont une forme lenticulaire et leurs plans d'habitat sont les plans {111} de l'austénite, qui sont parallèles au plan (111) de la phase Ni_4Ti_3 . D'autre part, cette phase Ni_4Ti_3 présente des paramètres de réseau différents de ceux de la matrice, et Saburi (Saburi, 1986b) a estimé qu'à l'apparition de ces précipités est associé un rétrécissement de 2.7% dans la direction (111) de l'austénite et 0.3% dans les directions perpendiculaires {011}. Ces précipités provoquent donc des déformations locales de la matrice, qui sont à l'origine de l'apparition de contraintes internes en tension localisées autour des précipités (Xie, 1989).

1.6.2 Effets liés à la précipitation

S'il est généralement souhaitable d'éviter l'apparition de précipités, Miyazaki a montré que la présence d'une fine dispersion de précipités a pour effet de diminuer les effets liés au cyclage thermique stabilisant ainsi la transformation martensitique (Miyazaki, 1986a).

D'autres auteurs ont pu constater que lorsque la précipitation de la phase Ni_4Ti_3 a eu lieu, l'effet de mémoire de forme double est amélioré. Selon Kainuma (Kainuma, 1986), la présence de précipités de type $Ni_{14}Ti_{11}$ et d'un champ de contrainte autour de ces précipités est à l'origine d'une croissance préférentielle de certaines variantes de phase R et de martensite. Le champ de contrainte serait ainsi suffisant pour provoquer l'apparition d'une martensite orientée, à l'origine de l'amélioration de la mémoire de forme double.

Nishida et al. (Nishida, 1986b) ont déterminé la relation d'orientation entre le précipité Ni_4Ti_3 et la matrice en phase austénitique. Cette relation peut être étendue à la phase R et à la martensite ce qui donne le résultat suivant:

$$[111]_{B_2} // [111]_{Ni_4Ti_3} // [111]_R // [-101]_M$$

La présence de précipités a souvent été utilisée pour expliquer certains phénomènes apparaissant dans des alliages binaires riches en nickel. Wu, par exemple, a observé que dans les premiers stades de vieillissement (recuit à 400°C) d'un alliage Ti-51 at.% Ni, la transformation de phase martensitique n'est pas observée et que seule la phase R apparaît (Wu, 1990). Il a relié ce phénomène à l'existence de contraintes dues aux précipités cohérents qui auraient pour effet de

⁽⁴⁾ Dans la suite de cet exposé, le premier stade de précipitation est considéré comme étant formé par la phase Ni_4Ti_3 .

diminuer dramatiquement la température M_s , sans affecter la température R_s . Selon cet auteur, cette contrainte aurait encore pour effet de diminuer l'intervalle de transformation R car les maximums de frottement intérieur mesurés au cours de cette transformation sont très étroits. Au cours d'une autre étude publiée en 1991 par le même auteur (Wu, 1991), celui-ci a montré que dans un alliage binaire contenant 50.8 at.% de nickel, des singularités apparaissent sur les courbes de températures de transformation en fonction du temps de recuit à 300°C, ainsi que sur la dureté Vickers. Il attribue ces effets à la précipitation d'une phase métastable dans cet alliage. Selon toute vraisemblance, il s'agit de cette phase Ni_4Ti_3 .

CHAPITRE 2 Procédures Expérimentales

"...par le mot d'expérience , nous nous référons à une situation où nous pouvons dire à d'autres hommes ce que nous avons fait et ce que nous avons appris..."

(Niels Bohr, Physique atomique et connaissance humaine)

Ce chapitre décrit les différentes techniques expérimentales qui ont été utilisées pour tester et caractériser le comportement des fils de nickel-titane étudiés au cours de ce travail. L'analyse thermique différentielle (ATD), la spectroscopie mécanique (FI), et la mesure de la résistance électrique sont des méthodes de mesure globales ou macroscopiques. Elles apportent des informations sur le déroulement de la transformation martensitique dans son ensemble, telles que les températures caractéristiques et l'hystérèse de transformation ou encore l'apparition de phases intermédiaires, mais ne permettent pas de caractériser de façon directe la microstructure de ces matériaux. Le large recours à la microscopie électronique en transmission (MET), a permis d'obtenir des informations détaillées sur la microstructure qui comme cela sera mis en évidence par la suite permettent d'expliquer les comportements macroscopiques observés.

2.1 Analyse thermique différentielle (ATD)

Il est courant de confondre l'analyse thermique différentielle (ATD) avec la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). En effet, les deux techniques permettent la mesure du flux de chaleur entre un échantillon et l'environnement au cours d'une variation contrôlée de la température. Toutefois le principe des deux méthodes est différent (figure 2.1). Dans le cas du DSC, un échantillon de référence ainsi qu'un échantillon à mesurer sont contenus dans une enceinte fermée. L'échantillon et la référence sont chauffés individuellement et par le jeu d'une compensation de puissance, il est possible de mesurer directement la différence d'énergie nécessaire pour faire varier, de la même quantité, la température de l'échantillon et celle de la référence. Cette mesure se fait en fonction de la température.

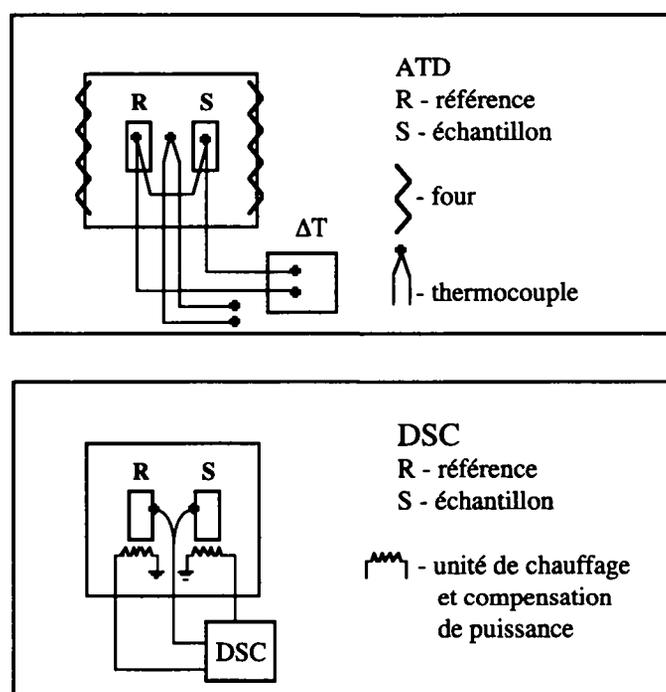


Figure 2.1 Schémas de principe d'installations ATD et DSC (Kwarciak, 1988).

Dans le cas de l'ATD, la référence et l'échantillon sont placés dans un même four, et sont donc soumis au même flux de chaleur. La différence de température entre la référence et l'échantillon est mesurée. Par une calibration adéquate, il est possible de relier cette différence de température au flux de chaleur différentiel nécessaire pour chauffer l'échantillon. Cette méthode permet ainsi d'obtenir une courbe du flux de chaleur en fonction de la température.

2.1.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est constitué d'un appareil d'analyse thermique différentielle Mettler TA4000 présenté sur la figure 2.2 fonctionne sur le mode de l'analyse thermique différentielle quantitative. Les différentes parties représentées sur le schéma de principe de la figure 2.1 sont facilement reconnaissables sur la figure 2.2. La sonde platine mesure la température du four

tandis que la différence de température entre la référence et l'échantillon est mesurée grâce à des éléments thermoélectriques contenus dans la tête de mesure. Ce signal est amplifié (sélecteur d'amplification) avant d'être enregistré.

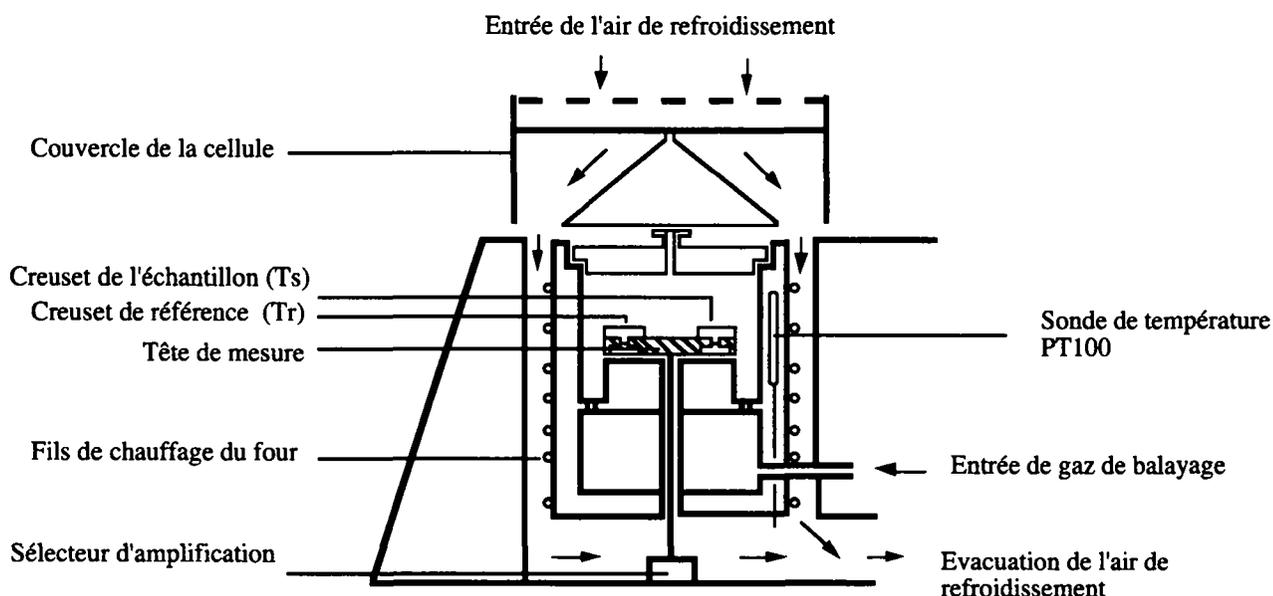


Figure 2.2 Schéma en coupe à travers l'appareillage Mettler TA 4000.

La figure 2.3 est une représentation schématique de la variation de température des différents composants à l'intérieur du four du calorimètre. Sur ce schéma, la température du four est notée T_c . La relation entre la différence de température, entre l'échantillon et la référence (ΔT), et l'enthalpie de transformation ΔH est donnée par l'équation suivante:

$$m\Delta H = g\lambda \int_{t_a}^{t_b} \Delta T dt \quad (2.1)$$

où ΔH est la variation d'enthalpie par gramme de matière réagissante, m la masse de matière réagissante et t_a et t_b les temps correspondants au début et à la fin de la transformation. g et λ sont respectivement un coefficient de forme géométrique et de conductivité thermique.

Dans le cas de l'appareil Mettler, la variation d'enthalpie peut être exprimée, en réécrivant (2.1) de façon à tenir compte explicitement de tous les paramètres connus par:

$$\mathcal{H} = \mathcal{Q}_s - \mathcal{Q}_r = \frac{T_c - T_s}{R_{th}} - \frac{T_c - T_r}{R_{th}} = -\frac{T_s - T_r}{R_{th}} = \frac{\Delta U}{R_{th} \cdot S} \quad (2.2)$$

où la différence de température entre l'échantillon T_s et la référence T_r , soit $(T_s - T_r)$ a été remplacée par ΔU qui est la différence de tension mesurée aux bornes du thermocouple, tandis que S est la différence de pouvoir thermoélectrique entre les deux matériaux composant le

thermocouple (équation des thermocouples⁽¹⁾). Cette équation donne l'expression de la variation de l'enthalpie de l'échantillon en fonction de ΔU , connaissant les constantes de l'appareillage R_{th} et S . Ainsi, ΔU mesuré en fonction de la température permet d'obtenir le flux de chaleur à travers l'échantillon en fonction de la température. Cette équation a été établie en ne tenant compte que des résistances thermiques, il existe toutefois des capacités thermiques, qui induisent un amortissement du signal avec une certaine constante de temps, agissant de la même façon qu'une capacité dans un circuit électrique de type RC. Dans le système Mettler, cette constante de temps est de l'ordre de 7.5 secondes. Afin de tenir compte de cet effet, il est possible de déconvoluer le signal. Cette opération ne modifie que très légèrement la forme des pics mesurés, ne provoquant qu'une faible augmentation de la pente du pic du côté de la fin de la transformation, laissant inchangé le maximum ainsi que la forme du pic au cours du début de la transformation. Ce type de correction n'est pas essentiel dans notre cas puisque notre étude à partir des résultats d'ATD sera essentiellement comparative, en conséquence, les valeurs d'enthalpies reportées ne seront pas corrigées.

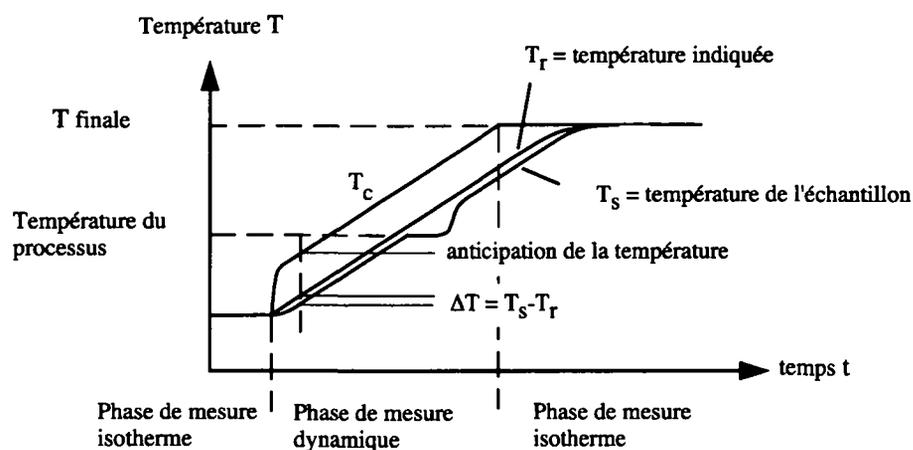


Figure 2.3 Schéma de principe des variations de température de l'échantillon et de la référence au cours d'une analyse thermique différentielle. La température indiquée est celle de la référence tandis que T_c est la température de consigne du four.

Les paramètres de mesure en ATD

La qualité des courbes obtenues en ATD (ligne de base et bruit de fond) dépend beaucoup de la masse mesurée, qui, pour cet appareil est idéale lorsqu'elle se situe entre 10 et 50mg. Les échantillons à tester sont coupés directement à partir des fils puis traités thermiquement, soigneusement pesés et enfin mesurés. L'appareillage Mettler permet d'effectuer des mesures à différentes vitesses, comprises entre 0 et 20K/minutes, toutefois le standard de mesure adopté tout au long de cette étude consiste à effectuer les mesures à 10 K/minutes. Les différents types de traitement thermomécaniques subis par les échantillons sont présentés plus en détails au paragraphe 2.4.

(1) L'équation des thermocouples (effet Seebeck) est exprimé par $\Delta U = (\epsilon_b - \epsilon_a)(T_r - T_s)$, où T_s et T_r sont les températures de l'échantillon et de la référence, et $(\epsilon_b - \epsilon_a)$ la différence des pouvoirs thermoélectriques des matériaux constituant le thermocouple.

2.2 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique très répandue et extrêmement utile pour l'étude de la microstructure des matériaux. La MET conventionnelle donne accès à des informations jusqu'à une échelle de l'ordre du nanomètre, tandis que la MET à haute résolution (HREM) permet d'obtenir des informations à l'échelle atomique (~0.2 nanomètres).

2.2.1 MET conventionnelle

La MET permet en utilisation conventionnelle d'obtenir des images en contraste de diffraction en champ clair ou en champ sombre ainsi que des diagrammes de diffraction. Comme son nom l'indique, le contraste de l'image provient de la diffraction des électrons selon une direction précise donnée par la loi de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (2.3)$$

Cette loi exprime le fait que les électrons sont diffractés par les plans réticulaires du réseau de translation. Elle découle des équations de Laue et donc exclusivement de la périodicité de la structure cristalline, voire par exemple Schwarzenbach (Schwarzenbach, 1993).

Au cours d'une observation, le faisceau incident est partiellement diffracté par l'échantillon, de sorte qu'à la sortie de celui-ci, il existe un faisceau électronique transmis, ou non diffracté, ainsi qu'un certain nombre de faisceaux diffractés. Ce nombre dépend presque uniquement, pour un cristal donné, de l'orientation du cristal par rapport au faisceau incident.

Une image en champ clair ("bright field" ou BF) est réalisée en sélectionnant à l'aide du diaphragme de contraste le faisceau transmis, réalisant ainsi une image à l'aide des électrons dont la trajectoire n'a pas été modifiée par le cristal. Dans ce cas, le contraste est lié aux électrons diffractés. Dans le cas d'une image en champ sombre ("dark field" ou DF), le diaphragme est disposé de telle manière à ne sélectionner qu'un seul faisceau diffracté, l'image est donc constituée des électrons diffractés par le cristal dans une seule direction donnée par un vecteur \vec{g} . Ce vecteur est celui qui relie sur un diagramme de diffraction le faisceau transmis au faisceau diffracté choisi.

Ce mode de formation d'une image est sensible à la présence de défauts car ceux-ci ont pour effet de déformer localement les plans du cristal, créant des régions où la loi de Bragg est satisfaite alors que sans déformation et donc sans défaut ces mêmes régions ne devraient pas diffracter. De ce fait il apparaît sur l'image "bright field" des zones noires qui sont l'image de l'influence du défaut sur les plans avoisinants. Le contraste des images ainsi obtenues peut être modélisé par les théories cinématique et dynamique de la diffraction des électrons par la matière (Edington, 1975).

Les théories cinématique et dynamique du contraste de diffraction permettent de calculer le contraste de certains défauts de structure. Dans les deux cas, le but est de trouver une solution de l'équation de Schrödinger (équation 2.4) indépendante du temps, dans laquelle sont introduits le vecteur de l'onde incidente (χ) ainsi que le potentiel du cristal, qui peut contenir des défauts.

$$\left[\nabla^2 + 4\pi^2 k_0^2 \right] \Psi(\underline{r}) = -4\pi^2 \sum_{\underline{g}} U_{\underline{g}} \exp[-2\pi i(\underline{k}_0 + \underline{g}) \cdot \underline{r}] \quad (2.4)$$

Dans cette équation, \underline{k}_0 est le vecteur d'onde de l'onde plane se propageant dans le cristal, $U_{\underline{g}}$ le potentiel du cristal, et \underline{g} les vecteurs du réseau réciproque.

Dans ce but, la théorie dynamique tient compte du couplage possible entre les différents faisceaux diffractés ainsi que de la possibilité d'avoir à l'intérieur du cristal une onde diffractée plusieurs fois. La théorie cinématique est une simplification de cette théorie, elle fait appel aux approximations de la diffusion élastique et de l'interaction faible de l'onde incidente et du cristal, ce qui simplifie les calculs, tout en expliquant l'essentiel du contraste de diffraction.

En supposant que l'onde incidente est très peu modifiée par le milieu diffractant (l'électron ne subit qu'une seule diffusion), l'équation de Schrödinger dans l'approximation cinématique possède une solution composée d'une superposition d'ondes planes d'amplitude $\phi_{\underline{g}(\underline{r})}$ et de vecteur d'onde $\underline{k}_0 + \underline{g}$.

La figure suivante (figure 2.4), présente schématiquement la géométrie du problème. Le bâtonnet⁽²⁾ passant par H coupe la sphère d'Ewald en S. La distance HS mesure l'erreur d'excitation $s_{\underline{g}}$ de la réflexion \underline{g} , c'est-à-dire la déviation à la condition de Bragg. Dans la théorie cinématique, l'onde diffractée est approximée par une seule onde plane $\phi_{\underline{g}(\underline{r})}$ de vecteur $\underline{k}_0 + \underline{g}$ et, il n'y a pas de terme de couplage entre les différentes ondes diffractées.

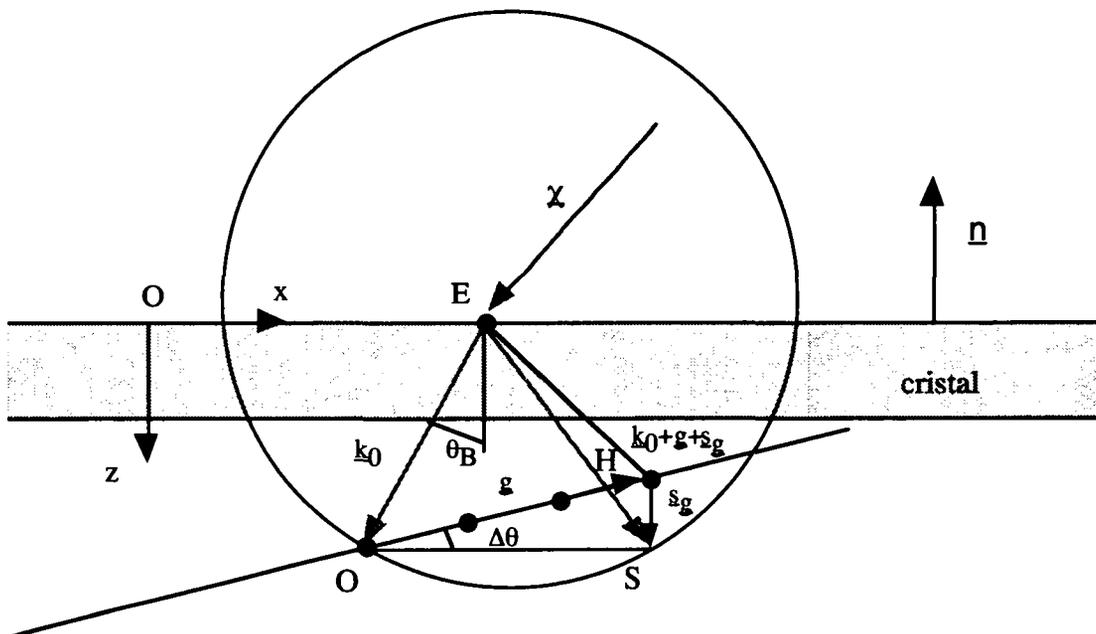


Figure 2.4 Géométrie adoptée pour le calcul de l'onde diffractée dans la direction $\underline{k}_0 + \underline{g} + \underline{s}_{\underline{g}}$. La sphère d'Ewald coupe une rangée systématique du réseau réciproque en $\underline{g} + \underline{s}_{\underline{g}}$.

En introduisant $\zeta_{\underline{g}}$, la distance d'extinction et l'écart à la condition de Bragg $s_{\underline{g}}$, l'équation cinématique prend la forme suivante:

(2) Dans une lame mince la condition de Bragg est relaxée, les noeuds du réseau réciproque ont alors une forme de bâtonnet. La longueur du bâtonnet est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la lame mince.

$$\frac{\partial \phi_{\underline{g}}}{\partial z} + \tan \theta_B \frac{\partial \phi_{\underline{g}}}{\partial x} - 2\pi i s_{\underline{g}} \phi_{\underline{g}} = -\frac{i\pi}{\xi_{\underline{g}}} \exp[i\theta_{\underline{g}}] \quad (2.5)$$

où $\theta_{\underline{g}}$ est un terme de phase introduit par le potentiel du cristal.

Le problème est en principe résolu lorsque les solutions de l'équation 2.5 sont connues. Toutefois, lorsque le cristal est déformé, il faut introduire une fonction de déplacement $\underline{R}(\underline{r})$, qui indique le déplacement de la maille élémentaire par rapport à sa position normale (sans déformation). Cette fonction va modifier le potentiel du cristal, ce qui provoque une modification de l'équation cinématique. En négligeant la variation de $\phi_{\underline{g}}(x,z)$ en fonction de x (approximation de la colonne), l'équation cinématique devient:

$$\frac{d\phi_{\underline{g}}}{dz} - 2\pi i \left[s_{\underline{g}} + \underline{g} \cdot \frac{d}{dz} \underline{R}(\underline{r}) \right] \phi_{\underline{g}} = -\frac{i\pi}{\xi_{\underline{g}}} \exp[i\theta_{\underline{g}}] \quad (2.6)$$

La déformation du réseau est contenue dans cette équation par la fonction $\underline{R}(\underline{r})$ et elle montre que le défaut influence le contraste par une modification de l'écart à la condition de Bragg $s_{\underline{g}}$. Il faut remarquer que lorsque le produit scalaire de \underline{g} et $\underline{R}(\underline{r})$ est nul (\underline{g} et $\underline{R}(\underline{r})$ sont perpendiculaires), le défaut n'est pas observable.

Finalement l'amplitude du faisceau diffracté est donné par $I_{\underline{g}} = D'_{\underline{g}} D'^*_{\underline{g}}$. Elle sera une fonction de x et de z (épaisseur de la lame mince) et $D'_{\underline{g}}$ est donné par:

$$D'_{\underline{g}} = -\frac{i\pi}{\xi_{\underline{g}}} \exp[i\theta_{\underline{g}}] \int_0^z \exp \left[-2\pi i \left(s_{\underline{g}} + \underline{g} \cdot \frac{d}{dz} \underline{R}(\underline{r}) \right) z \right] dz \quad (2.7)$$

Il ne faut pas oublier que cette solution est réalisée dans l'approximation de la colonne et que c'est le champ de déplacement $\underline{R}(\underline{r})$ qui contient la dépendance en x .

Le vecteur de déplacement est propre à un défaut et, par exemple dans le cas d'un précipité cohérent sphérique, il est donné par:

$$\underline{R}(\underline{r}) \begin{cases} \varepsilon r & r < r_0 \\ \varepsilon \frac{r_0^3}{r^3} \underline{r} & r \geq r_0 \end{cases} \quad (2.8)$$

où $\varepsilon = 2/3$ de la différence des paramètres de maille.

Le développement de la théorie cinématique de la formation d'un contraste de diffraction esquissé ci-dessus, est étendu au cas où l'interaction entre différents faisceaux diffractés n'est plus négligée, dans le cadre de la théorie dynamique.

Le développement de la théorie cinématique et dynamique de la formation du contraste par diffraction électronique est traité en détail par de nombreux auteurs, comme par exemple par Stadelmann (Stadelmann, 1994).

Dans la réalité, l'observateur peut se rapprocher d'un cas cinématique en choisissant une condition d'observation telle que le faisceau diffracté soit faiblement excité. Il s'avère donc que le choix de bonnes conditions d'observations permet de révéler de fines distorsions des plans atomiques, et que l'influence d'un défaut sur la matrice, par l'introduction d'une déformation de celle-ci, est donc directement observable sur une image réalisée en contraste de diffraction. Ceci est couramment utilisé dans l'étude des dislocations où la dislocation est imagée par son champ de contrainte ou dans le cas cité plus haut de précipités cohérents.

Les observations en MET conventionnelle ont été réalisées sur le microscope Philips CM20, du Centre Interdépartemental de Microscopie Electronique (CIME) de l'EPFL, qui fonctionne sous une tension d'accélération de 200kV. Trois porte-objets ont été utilisés, le premier est un "double tilt" permettant d'incliner la lame mince autour de deux axes perpendiculaires (les angles maximums atteignables étant de $\pm 45^\circ$ sur le tilt principal et $\pm 30^\circ$ sur le second tilt). Le second porte-objet (Gatan 652) est du même type que le précédant, mais permet de travailler en température entre la température ambiante et 900°C . Le troisième porte-objet est également double tilt possédant les mêmes caractéristiques mais il permet de modifier la température de façon contrôlée, grâce à un régulateur de température PID de type "Eurotherme", entre 100°C et -150°C . Le refroidissement est effectué entre 100°C et -30°C à l'aide de neige carbonique, puis entre -30°C et -170°C par de l'azote liquide. La vitesse de variation de la température peut être ajustée entre 0 (palier isotherme) et environ 10 degrés par minutes; au cours du refroidissement cette vitesse peut être plus élevées si le chauffage est complètement coupé.

Ce microscope est équipé d'un système vidéo à amplificateur de brillance qui est utilisé pour l'enregistrement des observations au cours d'expériences "in-situ" de refroidissement et de chauffage.

2.2.2 MET à haute résolution

La microscopie électronique à transmission à haute résolution (HREM) ne fonctionne pas sur le principe du contraste de diffraction mais sur le principe du contraste de phase. Pour réaliser une image en contraste de phase, il est nécessaire de former une image avec le faisceau transmis et plusieurs (plus de 2) faisceaux diffractés. Dans la pratique, il suffit de retirer le diaphragme de contraste. Les images sont formées en orientant le cristal de façon à ce que le faisceau d'électrons soit parfaitement parallèle à un axe de zone de faible indice. Il est alors possible d'obtenir une image "en haute résolution". La résolution de l'image dépend de la fonction de transfert du microscope qui peut être modifiée en changeant la défocalisation de la lentille objectif. L'interprétation d'images obtenues en haute résolution pose plus de problèmes que dans le cas conventionnel, et il est en principe nécessaire d'avoir recours à des moyens informatiques permettant de simuler une image afin de la comparer aux images expérimentales. Toutefois, dans certains cas, une observation directe des images obtenues par HREM, permet de mettre en évidence la correspondance entre des plans appartenant à deux structures, comme par exemple au cours de ce travail, dans le cas d'une matrice contenant des précipités cohérents.

Les images en haute résolution ont été obtenues sur le microscope Philips EMST430 du CIME de l'EPFL, qui fonctionne sous une tension d'accélération de 300kV. Le porte-échantillon est un porte-objet double tilt dont les angles de rotation sont limités à $\pm 10^\circ$ et $\pm 20^\circ$. Ces faibles

valeurs des angles de tilt ne permettent pas d'orienter le cristal dans toutes les directions possibles ce qui réduit le nombre de grains observables. Toutefois, les échantillons étudiés étant polycristallin, il est généralement possible de trouver au moins un grain favorablement orienté. L'agrandissement sur le négatif des photographies varie entre 320'000x et 550'000x, et ceux-ci sont agrandi encore entre 10 et 20x au tirage.

2.2.3 Préparation des lames minces

Les lames minces sont préparées à partir d'un fil cylindrique dont le diamètre est de 1.52 mm. Lorsque ce fil a été traité, il est rodé afin d'obtenir une bande à faces parallèles dont la largeur est égale au diamètre initial du fil et dont l'épaisseur est d'environ 300 μm . Cette bande est alors coupée de façon à obtenir de petites pièces rectangulaires dont la diagonale mesure 3 mm. L'allure des échantillons sous ces diverses formes est montrée par la photographie de la figure 2.9. Ces pièces sont ensuite polies mécaniquement et nettoyées chimiquement dans une solution contenant de l'eau (30% en vol.), de l'acide nitrique (50%) et de l'acide fluorhydrique (20%) afin d'enlever une couche superficielle qui aurait pu être déformée lors du rodage.

Lors de l'amincissement final pour l'obtention de zones observables en MET, l'épaisseur est d'environ 200 μm . La formation d'un trou, dont les bords sont transparents pour les électrons, est réalisé par la méthode du double jet dans un Tenupol II (Struers). Dans le cas du nickel-titane, une solution d'acide sulfurique (1part volumique) et de méthanol (4 parts volumique) est utilisée à une température de 260K en appliquant une tension $V \approx 27V$, générant un courant d'intensité $I \approx 210\text{mA}$.

2.3 Spectroscopie mécanique

La spectroscopie mécanique a pour objet l'étude des mécanismes de dissipation d'énergie mécanique à l'intérieur des matériaux. Le frottement intérieur (FI) est une grandeur physique qui décrit l'anélasticité d'un matériau. Un traitement détaillé de l'anélasticité peut être trouvé dans un livre tel que le Nowick et Berry (Nowick, 1972). De manière générale, cette méthode consiste à déformer de façon dynamique un matériau, généralement en torsion ou en flexion, et à étudier, dans la limite d'une déformation anélastique, la dissipation d'énergie au cours de la désexcitation du matériau. Au cours de ce genre d'expériences, la contrainte ou la déformation peut être imposée cycliquement, c'est alors le déphasage δ entre l'excitation et la réponse qui est mesuré. Dans le cas où la déformation est une fonction linéaire de la contrainte, $\tan\delta$ est une mesure de l'énergie dissipée au cours d'un cycle de contrainte (équation 2.9).

$$\text{FI} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W} = Q^{-1} = \tan\delta \quad (2.9)$$

où W est la quantité d'énergie élastique stockée et ΔW l'énergie dissipée au cours d'un cycle.

Dans un pendule de torsion libre, décrit au paragraphe suivant, le FI est mesuré par Q^{-1} , qui est l'inverse du facteur de qualité. Dans ce cas, Q^{-1} est mesuré par la décroissance libre des oscillations de l'échantillon (figure 2.5 et équation 2.10). L'échantillon est excité jusqu'à ce que son amplitude d'oscillation atteigne une valeur fixée, puis l'excitation est coupée, et le système

oscille librement. Q^{-1} est calculé à partir du décrétement logarithmique Δ ce qui donne la formule suivante:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta}{\pi} = \frac{1}{n\pi} \ln\left(\frac{A_i}{A_{i+n}}\right) \quad (2.10)$$

où Δ a été remplacé par sa définition, qui est le logarithme naturel du rapport des amplitudes (A) de la $i^{\text{ème}}$ à la $n+i^{\text{ème}}$ oscillation, divisé par le nombre d'oscillations.

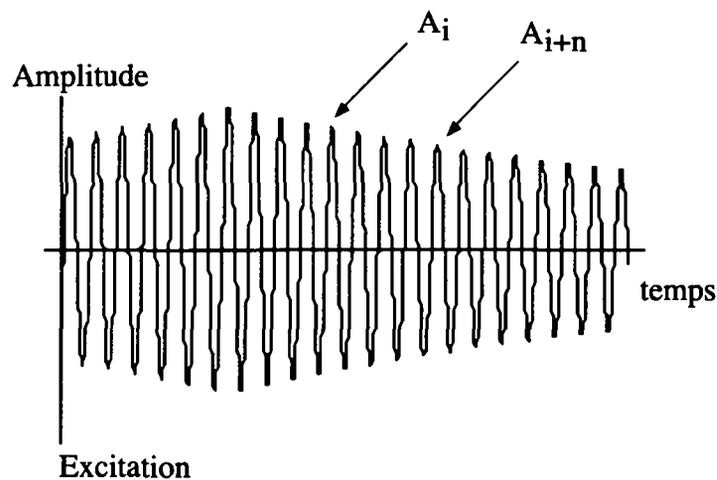


Figure 2.5 Excitation et décroissance libre des oscillations au cours d'une mesure de Q^{-1} dans un pendule de torsion.

Dans un pendule dont les oscillations sont libres, la fréquence d'oscillation f fournit des informations sur le module de cisaillement G de l'échantillon. En effet, f , qui dépend du moment d'inertie I du système ainsi que du moment de résistance de l'échantillon peut être exprimé par la formule suivante:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{I}} \quad (2.11)$$

où C est le moment de résistance. Dans le cas d'un échantillon de section rectangulaire, C peut être calculé en utilisant la formule suivante:

$$C = \frac{\beta bc^3 G}{L} \quad (2.12)$$

où L est la longueur de l'échantillon, b et c l'épaisseur, respectivement la largeur de la section rectangulaire et β un facteur numérique dépendant du rapport L/c .

2.3.1 Pendule de torsion inversé

Les mesures de frottement intérieur ont été effectuées sur un pendule de torsion libre inversé monté sur une structure antivibrationnelle. Le pendule se trouve à l'intérieur d'une chambre à vide garantissant ainsi une excellente stabilité mécanique lors des mesures. Afin d'améliorer les échanges thermiques pour le contrôle de la température de l'échantillon, une pression partielle de 5 Torr d'hélium est introduite. Ce montage permet d'éliminer le frottement de l'air et empêche la formation de glace au cours d'une mesure.

Ce pendule permet la mesure simultanée, au cours d'un cycle de mesure en fonction de la température, du frottement interne (Q^{-1}), de la fréquence d'oscillation (f), de la résistance électrique (R), de la température de l'échantillon (T), de la force appliquée (F), de l'élongation (ΔL) et de l'angle de torsion ou de la dérive du "zéro mécanique" (position initiale) (Z) de l'échantillon. La température de l'échantillon peut être variée entre 80K et 700K à des vitesses comprises entre 0 et 10K par minutes. La force appliquée peut varier entre 0 et 50N, tandis que la fréquence d'oscillation peut être variée entre 0.5Hz et 1.5Hz, pour des amplitudes de déformations comprises entre $2 \cdot 10^{-6}$ et 10^{-4} .

Pour la mesure de la résistance (mesure 2 points), un courant de 1A est appliqué à l'échantillon et la mesure de la résistance est compensée pour la longueur des fils afin de ne mesurer que la résistance entre les pinces qui maintiennent l'échantillon. De cette façon, la variation de la résistance provient de l'échantillon seul, et la résolution est de $1\mu\Omega$.

Le schéma de ce pendule, présenté sur la figure 2.6, laisse apparaître les différents constituants du pendule. L'échantillon (10) est maintenu par deux pinces, celle du haut est reliée à la masse d'inertie (6) du système d'excitation, tandis que celle du bas est fixe. Le contrepois (13) équilibre parfaitement la masse d'inertie et les différentes parties fixées à celle-ci assurant l'équilibre mécanique du tout. La masse d'inertie est excitée par deux bobines magnétiques (7) jusqu'à ce que l'amplitude de déformation souhaitée soit atteinte. Le mouvement d'oscillation de l'échantillon est suivi grâce à la réflexion d'un faisceau laser (2) sur un miroir (3) solidaire de l'échantillon. Le faisceau est réfléchi sur un second miroir qui peut être orienté par un petit moteur électrique (4) de façon à compenser la dérive mécanique de l'échantillon par rapport au point zéro initial. Le faisceau termine sa course sur une cellule photoélectrique (5) qui délivre un signal DC lié à la dérive mécanique et un signal AC lié à l'oscillation propre de l'échantillon qui est utilisé pour la mesure du FI.

Une force peut être appliquée sur l'échantillon à l'aide d'un électroaimant (14) qui est relié au contrepois et qui applique une force de traction proportionnelle au courant électrique fourni. Au cours de cette étude, la force appliquée sera toujours très faible de l'ordre de 2N de façon à ne pas perturber le déroulement de l'expérience mais suffisante pour maintenir l'échantillon parfaitement en place au cours d'essais en fonction de la température.

Au cours de tels essais, la partie basse du pendule, où se trouve l'échantillon, qui est contenue dans un tube d'acier inox est plongée dans un bain d'azote liquide. Le chauffage est assuré par un four résistif (8), et la température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'une sonde Pt100 (9) fixée directement sur le four le long de la position de l'échantillon. Le contrôle de la température est assuré par une régulation de température PID. La stabilité de la température est de $\pm 0.05K$ sur le four mais il existe un gradient de température d'environ 0.002K/mm le long de l'échantillon. Finalement les variations de longueur de l'échantillon sont mesurées indirectement

à l'aide d'un extensomètre de type LVDT (11) (linear voltage differential transducer) qui détecte le déplacement du contrepois.

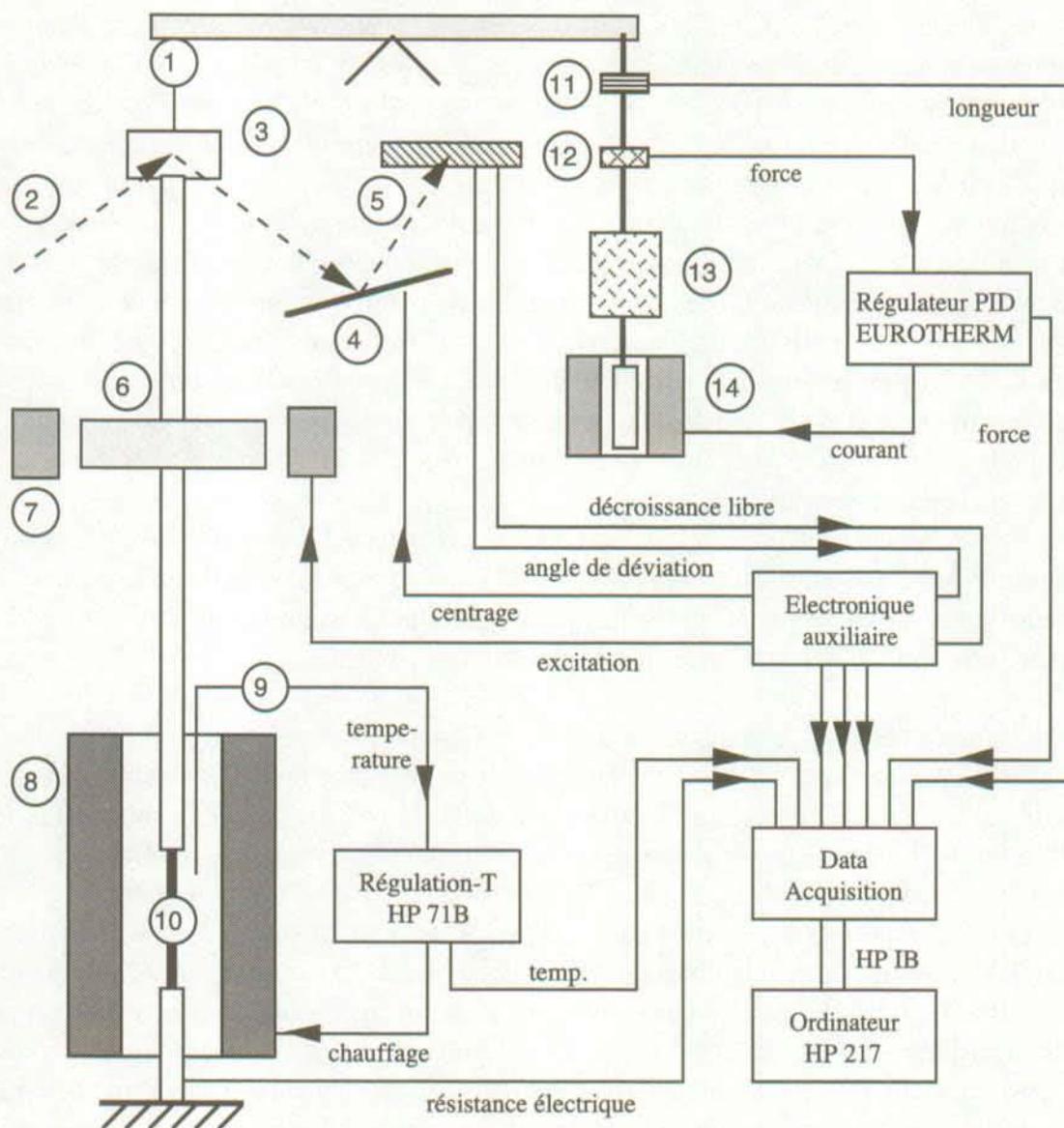


Figure 2.6 Représentation schématique du pendule de torsion inversé.

1: Fils de suspension (3), 2: Faisceau laser, 3: Miroir, 4: Miroir orientable et petit moteur électrique, 5: Cellule photoélectrique, 6: Masse d'inertie, 7: Bobines d'excitation, 8: Four, 9: Sonde Pt100, 10: Echantillon, 11: Extensomètre LVDT, 12: Cellule de force, 13: Contrepoids, 14: Electroaimant.

Cette installation est complétée par un système de contrôle et d'acquisition des données automatique formé d'un ordinateur HP 217 et HP 3497A.

2.3.2 Frottement interne et transformation martensitique

La mesure du frottement interne, décrite précédemment, est extrêmement intéressante pour la caractérisation des transformations martensitiques. En effet, la mesure simultanée des différentes grandeurs physique citées plus haut permet d'obtenir une caractérisation globale de la transformation. Les différentes grandeurs physiques mesurées donnent individuellement les informations suivantes (Stoiber, 1993):

i) Le frottement interne ou l'énergie dissipée (Q^{-1}) est une mesure de l'effet d'hystérèse microscopique au cours de la transformation. L'étude des pics de FI au cours de la transformation est donc susceptible de donner des information relatives aux mécanismes contribuant à l'effet d'hystérèse macroscopique.

ii) L'évolution de la fréquence d'oscillation f est directement liée à l'évolution du module élastique de cisaillement (G).

iii) La résistance électrique R est une mesure de l'effet d'hystérèse macroscopique et permet dans les alliages de type Cu-Zn-Al ou dans certains cas favorables dans le NiTi (absence de phase R) d'évaluer la fraction volumique transformée en fonction de la température. Dans la plupart des cas, avec les alliages à base de NiTi, la résistance électrique ne permettra pas cette évaluation mais par contre, étant particulièrement sensible à la phase R, elle indiquera précisément la présence de même que la température d'apparition de cette dernière.

iv) Le changement de forme de l'échantillon peut être évalué à partir de Z et ΔL , donnant des informations sur l'effet de mémoire de forme.

Les échantillons pour les mesures de frottement interne

Ce pendule permet d'effectuer des mesures sur des échantillons qui se trouvent sous forme cylindrique ou sous forme de parallélépipède. La géométrie est en fait déterminée par le type de matériau à utiliser puisqu'il est nécessaire d'obtenir une fréquence d'oscillation comprise entre 0.5Hz et 1.5Hz. Les fils de nickel-titane dont le diamètre est de 1.52 mm ne peuvent pas être mesurés tel quels. Il faut les rôder de façon à obtenir des bandes dont l'épaisseur varie entre 0.7 mm et 0.8 mm, dont la largeur maximale est égale au diamètre du fil, et dont la longueur est de 40 mm. Une fois monté, la longueur de l'échantillon réellement mesurée (distance entre les pinces) est de 28 mm. Ces conditions sont standards au cours de notre étude et permettent ainsi de comparer tels quels des résultats réalisés sur des échantillons ayant subi des traitements différents.

2.4 Composition et traitements thermomécaniques de l'alliage étudié

Pour cette étude un alliage binaire à base de nickel-titane a été choisi (tableau 2.1). Cet alliage a été choisi afin qu'il se trouve dans l'état austénitique à température ambiante de sorte que son potentiel d'application est lié à ses propriétés de superélasticité, c'est pourquoi il est appelé SE. Cet alliage se trouve, dans l'état tel que reçu du fabricant, sous la forme d'un fil de diamètre de 1.52 mm totalement écroui. Ce fil est destiné à être tréfilé à différents diamètre afin de répondre

aux exigences des applications potentielles. Cet alliage nous a été fourni par la Maison Microfil SA à Renens (VD), dans le cadre d'un projet financé par la "Commission d'Encouragement à la Recherche Scientifique" (CERS) Suisse.

Tableau 2.1: Composition de l'alliage étudié.

| Nom de l'alliage | Composition (at.%) |
|------------------|---------------------|
| SE | 48.86 Ti - 51.14 Ni |

Dans le but d'étudier les effets liés à la température de traitement sur l'apparition de la transformation R ainsi que sur les températures caractéristiques de transformation, le fil original a été traité entre 350°C et 700°C ou homogénéisé à 900°C

Les traitements dont le détail est donné au chapitre 3, sont effectués de façon standard dans une nacelle en quartz, sous flux d'argon et suivi d'une trempe dans de l'eau à température ambiante. Dans la suite de ce travail, et sauf mention contraire, les traitements thermiques sont d'une durée de 30 minutes dans les conditions citées ci-dessus. Le traitement d'homogénéisation est appelé ainsi car il s'agit d'un traitement à 900°C pour lequel d'éventuels précipités qui se seraient formés au cours de manipulations précédentes sont dissous, et assure une recristallisation complète du matériau.

2.5 Propriétés du fil original

Le fil dans son état original, c'est-à-dire tel que reçu, ne présente pas clairement de transformation martensitique dans une gamme de température comprise entre -150°C et 100°C, comme le montre la courbe obtenue par analyse thermique différentielle (ATD) présentée sur la figure 2.7.

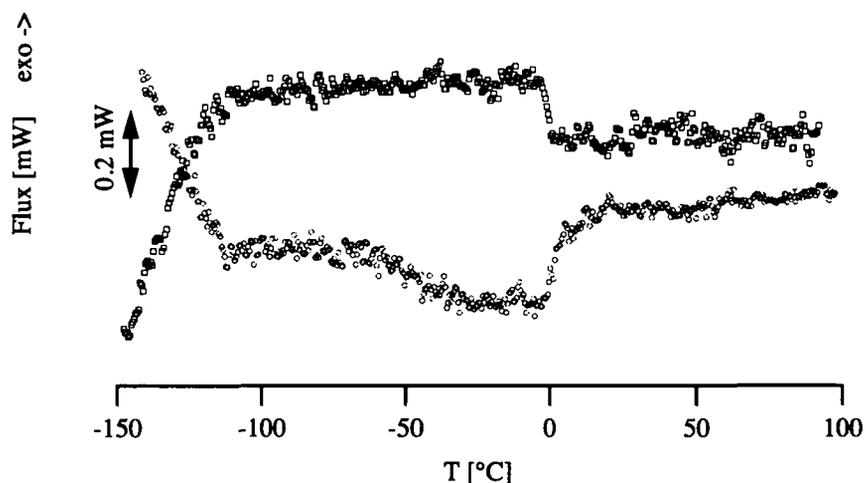


Figure 2.7 Résultat d'une mesure ATD sur le fil tel que reçu.

Toutefois, il apparaît sur cette mesure, une augmentation du signal, au refroidissement ainsi qu'au chauffage aux environs de 0°C. De par l'absence d'hystérèse entre ces deux événements, cette variation du signal peut être interprétée comme étant due à l'apparition de la phase R.

Une photographie effectuée en MET à faible grossissement montre que la microstructure de ce fil est formée de grains très fins, à peine distinguables sur la micrographie de la figure 2.8, dont la taille est de l'ordre du nanomètre.

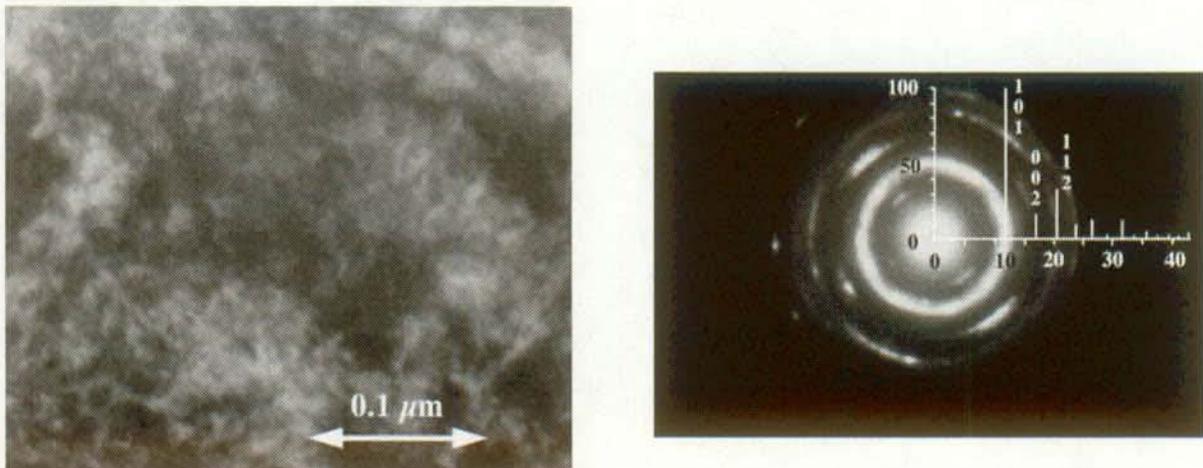


Figure 2.8 Photographie MET dans l'échantillon original, avec sa diffraction. Le diffractogramme simulé dans la structure B_2 est superposé à la diffraction expérimentale.

Cette figure 2.8 montre également la diffraction électronique expérimentale obtenue dans cet échantillon avec la superposition d'un diffractogramme simulé, de la phase B_2 .

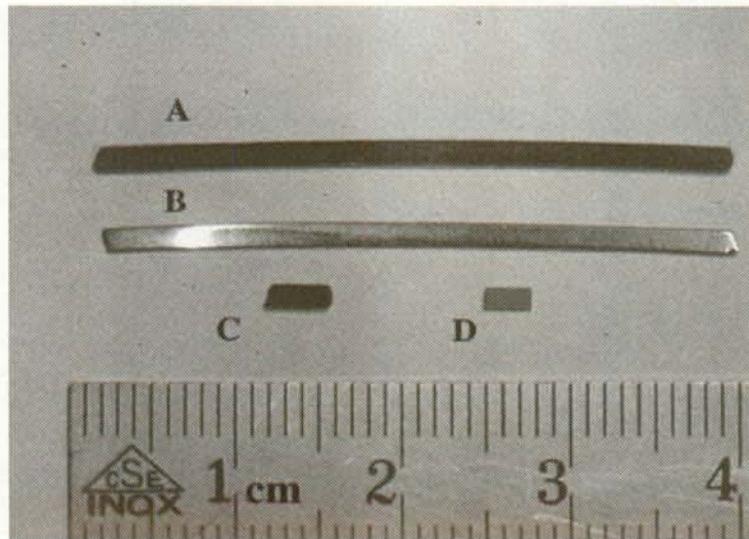


Figure 2.9 A: Fil original, B: Bande obtenue après rodage prête pour la mesure dans le pendule, C: Echantillon utilisé pour une mesure en ATD, D: Echantillon de microscopie MET avant le polissage final.

Enfin, la figure 2.9 montre un morceau du fil original (figure 2.9 A) ainsi qu'un échantillon qui a été préparé en vue d'être mesuré en FI (figure 2.9 B), un échantillon utilisé en ATD (figure

2.9 C) et un morceau du fil qui est prêt à être poli en vue de l'obtention d'un trou observable en microscopie électronique à transmission (figure 2.9 D).

CHAPITRE 3 Caractérisation de la transformation martensitique par analyse thermique différentielle

"Avant l'effet on croit à d'autres causes qu'après l'effet."

(Nietzsche, Le gai savoir)

Ce chapitre présente les résultats de l'étude, par analyse thermique différentielle (ATD), des caractéristiques de la transformation de phase martensitique dans l'alliage binaire superélastique décrit au chapitre 2. Le but de cette étude est de caractériser le comportement de la transformation martensitique en fonction de la taille du fil ainsi qu'en fonction du traitement thermique. C'est pour cette raison que les températures de transformation ont été étudiées de façon systématique en fonction de la température de recuit entre 350°C et 900°C, pour des diamètres compris entre 0.05 mm et 1.52 mm.

Cette étude systématique a permis de mettre en évidence une transformation de phase multiple qui fait l'objet d'une étude détaillée. Son apparition est observée après différents traitements qui sont décrits à la fin de ce chapitre.

3.1 Analyse des mesures effectuées en analyse thermique différentielle (ATD)

Des mesures effectuées en analyse thermique différentielle (ATD) permettent d'obtenir le flux de chaleur entre un échantillon et l'environnement au cours d'une variation contrôlée de la température. A partir d'un résultat d'analyse thermique différentielle, il est possible d'obtenir les températures caractéristiques d'une transformation de phase ainsi que la quantité de chaleur échangée au cours de cette transformation, c'est-à-dire l'enthalpie de transformation.

Comme cela a été rappelé au cours de la revue bibliographique (chapitre 1), la transformation de phase martensitique est une transformation de phase du premier ordre, de même que la transformation de l'austenite en phase rhomboédrique (Hwang, 1983b), contrairement à la transition incommensurable (Hwang, 1983a). L'analyse thermique, particulièrement sensible à ce type de transformation est utilisée afin de caractériser le déroulement de la transformation de manière macroscopique, car elle permet d'obtenir de façon simple et précise les températures caractéristiques de la transformation de phase.

Dans des échantillons à base de nickel-titane, la courbe de mesure ATD peut prendre différentes allures selon la nature des phases présentes (figure 3.1). La transformation de la phase mère en phase R (figure 3.1 a)) est reconnaissable par la faible hystérèse entre le pic mesuré lors du refroidissement et celui mesuré lors du réchauffement, ainsi que par la valeur de l'enthalpie de transformation qui, dans ce cas, est de l'ordre de 5 Joules par gramme. En l'absence de phase R (figure 3.1 c)), l'hystérèse de transformation est beaucoup plus importante puisqu'elle est de l'ordre de 20 à 30°C et l'enthalpie de transformation est généralement comprise entre 20 et 30 Joules par gramme.

En plus de ces deux cas, il existe d'autres voies de transformation comme celle montrée sur la figure 3.1 b), où l'échantillon se transforme complètement en phase R puis en phase M lors du refroidissement mais, du fait de la grande hystérèse de transformation $A \leftrightarrow M$, se retransforme directement de la martensite en austénite au cours du réchauffement. Dans ce cas, des expériences en cycles partiels peuvent permettre de mettre en évidence une éventuelle superposition des pics de retransformation correspondant aux deux transformations. Il existe encore des cas intermédiaires, pour lesquels l'apparition de la phase R se fait partiellement lors des deux transformations (directe et inverse), en se manifestant par des épaulements sur les pics de transformation austénite-martensite.

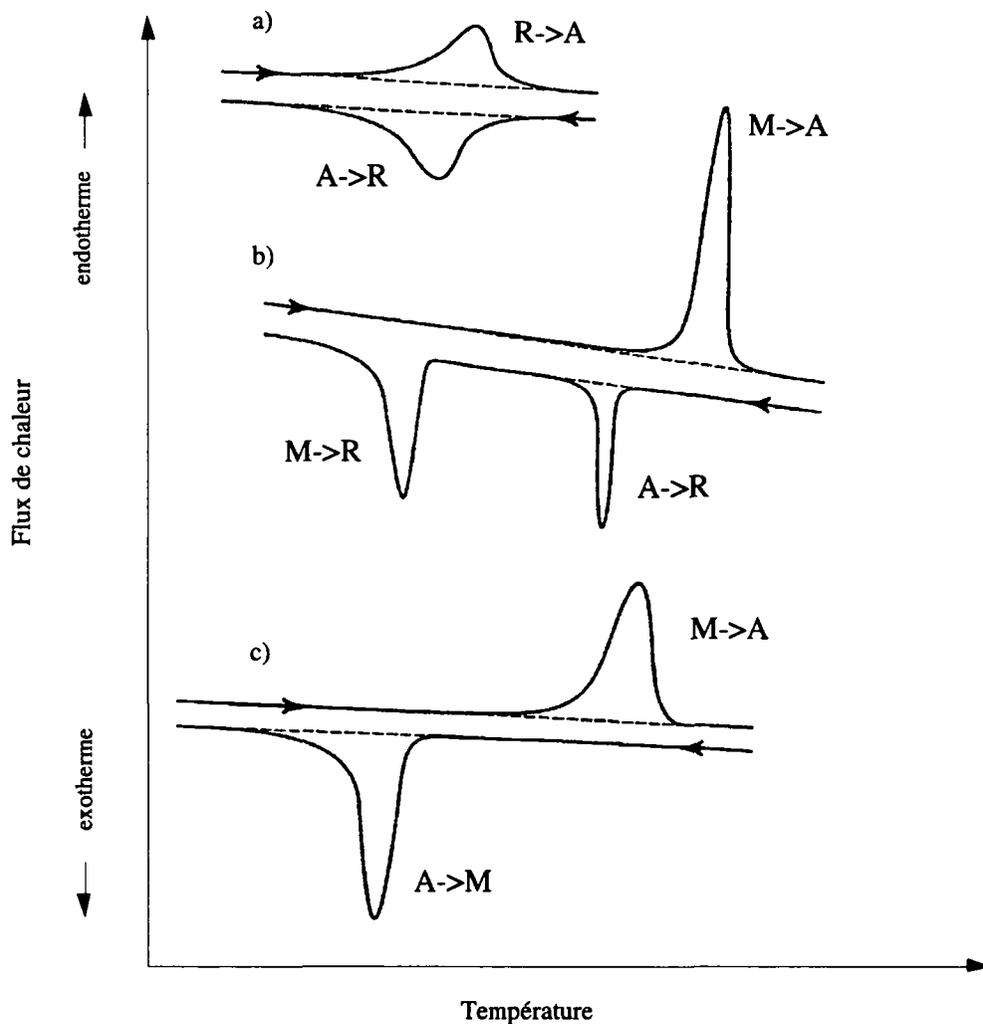


Figure 3.1 Représentation schématique de courbes de mesure du flux de chaleur en fonction de la température typiques, de mesures effectuées par ATD (Liu, 1990a).

A partir d'une courbe expérimentale, les températures caractéristiques de la transformation sont déterminées par la méthode dite des tangentes. Pour cela, il faut tracer deux tangentes aux points d'inflexion de chaque côté du pic. Ces tangentes coupent la ligne de base en deux points qui sont les températures caractéristiques de début et de fin de la transformation. Un exemple est donné sur la figure 3.2 où les températures T_2 et T_3 représentent A_s et A_f respectivement. En toute rigueur, le début de la transformation devrait être déterminé par le premier point où la courbe s'écarte de la ligne de base, tandis que la fin de la transformation devrait être estimée au point où la courbe rejoint la ligne de base, soit en T_4 . Comme il est généralement très difficile de déterminer T_1 et T_4 , les températures d'extrapolation T_2 et T_3 sont utilisées. La température du maximum du pic correspond au point où la vitesse de transformation est maximum.

Dans un traitement plus complet des problèmes de mesures et d'identification des grandeurs caractéristiques mesurables par calorimétrie, Kwarciak (Kwarciak, 1988) a montré que les résultats obtenus dépendent fortement de la vitesse et de la masse utilisée au cours de la mesure, ainsi que de l'appareil utilisé. Il montre que la forme du pic et notamment la symétrie de celui-ci dépendent également des paramètres cités ci-dessus. En conséquence, il est nécessaire, dans le

but de parfaitement interpréter les résultats d'ATD, d'une part de définir des conditions de mesure types et d'autre part de les comparer avec des résultats obtenus par d'autres méthodes.

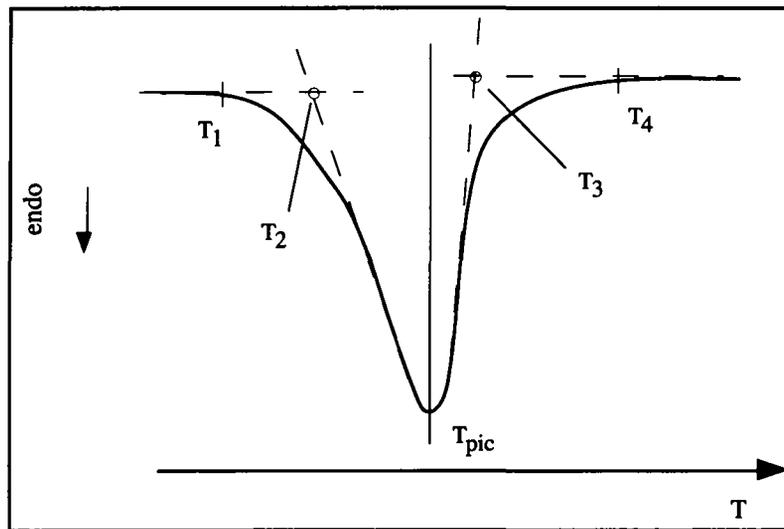


Figure 3.2 Représentation schématique de la façon de mesurer les températures caractéristiques à partir d'un résultat d'analyse calorimétrique.

A partir de cette même mesure calorimétrique, les valeurs des enthalpies de transformation liées à chaque pic de transformation sont obtenues en intégrant la surface comprise entre le signal et une ligne de base. Cette ligne de base est généralement choisie comme étant une droite reliant T_2 et T_3 qui se confond avec le signal mesuré hors du pic. En effectuant ce choix, l'intégration est effectuée entre T_1 et T_4 . Si les niveaux du signal avant et après le pic de transformation sont très différents, il est parfois nécessaire de modifier la ligne de base afin de tenir compte de cet effet, comme cela est visible sur la figure 3.3 (ligne en traitillé). Dans le cas le plus général (figure 3.3), la surface totale sous la courbe entre les températures de transformation (Q_A) représente non seulement la quantité de chaleur échangée lors du changement de phase, mais également la quantité de chaleur nécessaire à la variation de température de l'échantillon. Si les lignes de base avant et après le pic de transformation ne sont pas au même niveau, cela signifie qu'une partie de la chaleur échangée est utilisée pour compenser une variation de la chaleur spécifique du matériau au cours de la transformation. Afin d'obtenir uniquement l'enthalpie de transformation il faut, comme cela a été dit plus haut, définir une ligne de base qui permette alors de définir exactement la quantité de chaleur échangée lors de la transformation elle-même. La ligne de base dépend donc des chaleurs spécifiques de chaque phase, ainsi que du volume de martensite contenu par l'échantillon.

Dans la suite de ce travail, les températures caractéristiques sont mesurées par la méthode des tangentes, et lors de la détermination de l'enthalpie de transformation, une ligne de base rectiligne est utilisée, car la variation de la chaleur spécifique entre l'austénite et la martensite est très faible. Comme cela vient d'être mentionné, le choix de la ligne de base est effectué de façon à ce que celle-ci se confonde avec le signal mesuré dans les régions hors du pic. De cette façon, l'intégration est implicitement effectuée entre T_1 et T_4 .

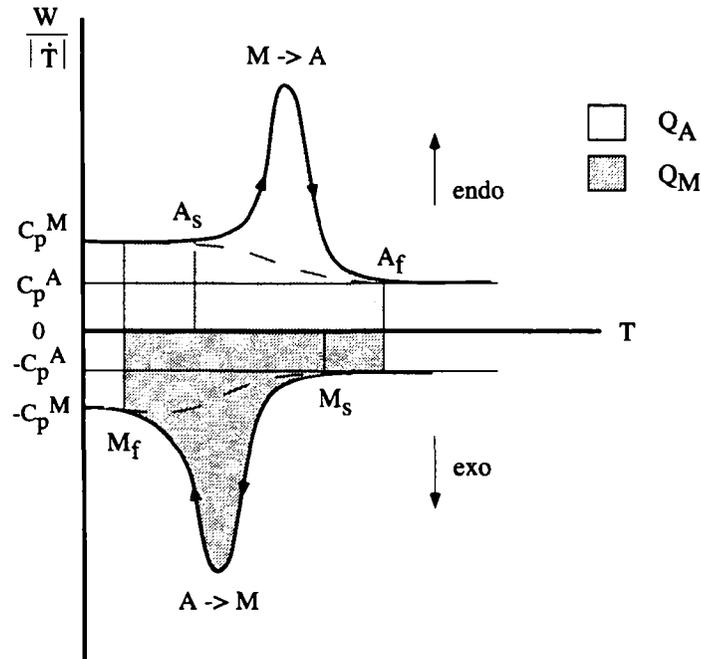


Figure 3.3 Représentation schématique d'une courbe de calorimétrie obtenue lors de la transformation directe (A->M) et inverse (M->A), avec les lignes de base et les grandeurs caractéristiques mesurables (Ortin, 1988).

3.2 Composition et traitement thermomécanique

Lorsque le fil sort de tréfilage, une mesure ATD ne montre aucun pic important, bien qu'une variation du niveau du signal soit observée aux environs de 0°C. Cette variation est probablement liée à l'apparition de phase R. La microstructure de ces fils est formée de grains très fins dont la taille est de l'ordre du nanomètre (figure 2.8).

Le fil tel que reçu a par la suite été traité thermiquement au laboratoire de façon systématique pour chaque diamètre, dans le but d'étudier l'influence de la température de recuit et de la taille du fil sur les températures caractéristiques de la transformation martensitique. Un traitement consiste en un recuit de 30 minutes à une température donnée, sous flux d'argon, suivi d'une trempe dans de l'eau à température ambiante. Cette façon de traiter les échantillons est standard pour la suite sauf mention contraire. Les traitements sont répertoriés dans le tableau 3.1.

La composition de l'alliage étudié est sur-stoéchiométrique en nickel (51.14 at.%). Ce type d'alliage est susceptible de subir des effets de précipitation, puisque de tels effets ont déjà été observés, lors de traitements thermiques à des températures comprises entre 350°C et 550°C, dans des alliages NiTi, dont la teneur en nickel dépasse 50.6 at.% (Miyazaki, 1986b).

Tableau 3.1 Traitements thermiques effectués en fonction du diamètre.

| Ø [mm] | 1.52 | 1.37 | 1.29 | 1.205 | 1.13 | 0.7 | 0.5 | 0.3 | 0.1 | 0.05 |
|--------------------------|------|------|------|-------|------|-----|-----|-----|-----|------|
| T _{recuit} [°C] | | | | | | | | | | |
| 350 | + | | | | | + | + | + | + | + |
| 400 | + | | | | | + | + | + | + | + |
| 450 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 500 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 550 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 600 | + | + | + | + | + | | | | | |
| 650 | + | | | | | + | + | + | + | + |
| 700 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 900 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |

Afin d'obtenir un matériau de base identique quel que soit le diamètre du fil et par conséquent son taux de déformation au sortir de la procédure de tréfilage, il est nécessaire d'effectuer un traitement tel que celui-ci provoque l'apparition d'une microstructure exempte des restes de déformations antérieures. Un tel traitement consiste à homogénéiser la matière, c'est-à-dire à le faire parfaitement recristalliser afin d'éliminer les défauts de microstructure provenant du tréfilage. Ce traitement de référence est réalisé en faisant subir au fil un recuit de 30 minutes à 900°C. Ces échantillons sont alors également soumis à un traitement thermique à des températures comprises entre 350°C et 650°C (second traitement voir tableau 3.2). Dans la suite de ce travail, un traitement comportant un traitement d'homogénéisation (référence) ainsi qu'un recuit à une température intermédiaire est appelé **traitement thermique double**⁽¹⁾.

Il existe ainsi deux classes de traitements, ceux qui sont effectués après un traitement d'homogénéisation (tableau 3.2) et ceux qui sont effectués directement sur le matériau tel que reçu (tableau 3.1).

Tableau 3.2 Liste des traitements doubles étudiés.

| | | Second traitement thermique [°C] | | | | | | |
|----------|-------------|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 350 | 400 | 450 | 500 | 520 | 550 | 650 |
| diamètre | homogénéisé | + | + | + | + | + | + | + |
| 1.52 mm | | | | | | | | |

Le comportement des échantillons recuits ou ayant subi un traitement unique ou double est décrit de façon détaillée dans les paragraphes 3.3 et 3.4 respectivement.

Au cours de cette étude, il est important de ne pas confondre la réduction du diamètre du fil avec le taux de déformation. En effet, les réductions successives du diamètre du fil au cours du tréfilage sont entrecoupées de recuits, dont la durée est de 2 minutes à 700°C. Ceci a pour effet de faire recristalliser le fil, ce qui change le taux effectif de déformation de la microstructure.

(1) Ceux-ci sont le plus souvent nommés par le raccourci qui consiste à ne nommer que la température d'homogénéisation ainsi que la température du second recuit. Par exemple: 900°C+500°C est équivalent à 900°C-1/2h-Ar->trempe + 500°C-1/2h-Ar->trempe.

Il est donc nécessaire de connaître le nombre de passes de tréfilage avant d'effectuer un traitement thermique en vue d'une application, car le taux de déformation effectif est un paramètre important modifiant les températures d'apparition de la transformation de phase (Lin, 1993a). Ceci motive également le choix d'étudier l'effet d'un traitement thermique double puisque cela permet de s'affranchir d'un paramètre qu'il n'est pas toujours possible de maîtriser ou de connaître et dont l'influence sur le comportement macroscopique de l'alliage est importante.

3.3 Caractérisation de la transformation martensitique après un traitement de recuit unique

Les résultats présentés dans ce paragraphe se rapportent aux différents traitements thermiques effectués selon le tableau 3.1. La nomenclature couramment utilisée dans ce chapitre est reportée en annexe A, et ne sera donc pas toujours directement introduite dans le texte.

3.3.1 Effets de la température de recuit sur les températures de la transformation martensitique

Les figures 3.4 et 3.5 présentent des résultats obtenus en ATD sur un fil dont le diamètre est de 1.52 mm après un traitement thermique à 450°C et 900°C respectivement.

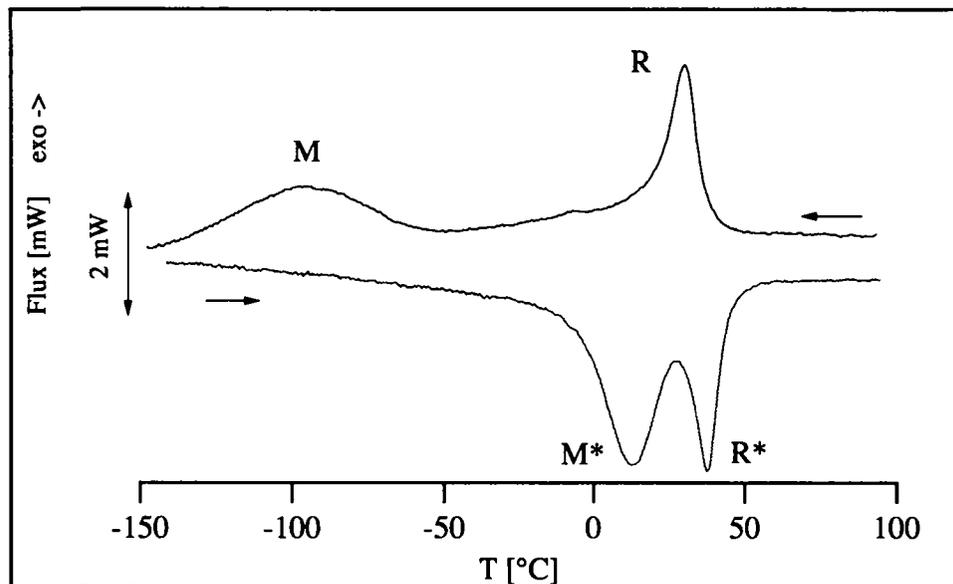


Figure 3.4 Analyse thermique différentielle effectuée sur un fil de diamètre 1.52 mm recuit à 450°C.

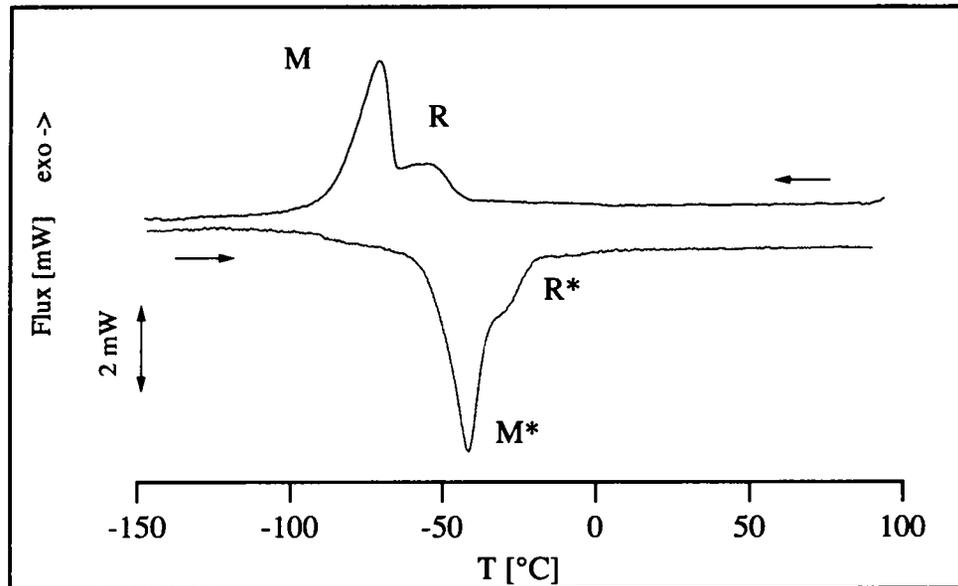


Figure 3.5 Analyse thermique différentielle effectuée sur un fil de diamètre 1.52 mm recuit à 900°C.

La figure 3.4 montre de façon très caractéristique l'apparition de la phase R au cours de la transformation directe et inverse. En effet, le premier pic observé lors du refroidissement correspond au dernier pic observé lors du réchauffement. Ces deux pics présentent une très faible hystérèse de 7°C, ce qui est typique d'une transformation de l'austénite en phase R. La transformation en phase R est complète lors du refroidissement, comme l'indique la valeur mesurée de l'enthalpie⁽²⁾ de transformation qui est de 7.1J/gr. Lors du réchauffement, il apparaît que la retransformation de la martensite en phase R est presque totale, bien que la fin du pic de retransformation de la martensite se superpose au début du pic de retransformation de la phase R en austénite. Ceci est moins clair dans le second cas (figure 3.5) où la présence de la phase R ne se manifeste que par un épaulement sur le flanc haute température des pics de transformation directe et inverse. Seule une petite partie de l'échantillon se transforme en phase R avant de se transformer en martensite. Dans le premier cas la séquence de transformation déduite par ATD est $A \rightarrow R \rightarrow M$ (transformation directe) et $M \rightarrow R+M \rightarrow A$ (transformation inverse), tandis que dans le second cas, celle-ci est $A \leftrightarrow A+R \leftrightarrow M$.

La figure 3.6 présente la superposition des ATD obtenues pour quatre fils dont les diamètres sont de 1.52 mm, 0.7 mm, 0.3 mm et 0.05 mm, après un traitement thermique effectué à 700°C.

⁽²⁾ La mesure de l'enthalpie de transformation $A \rightarrow R$ est effectuée en intégrant sous le premier pic seulement.

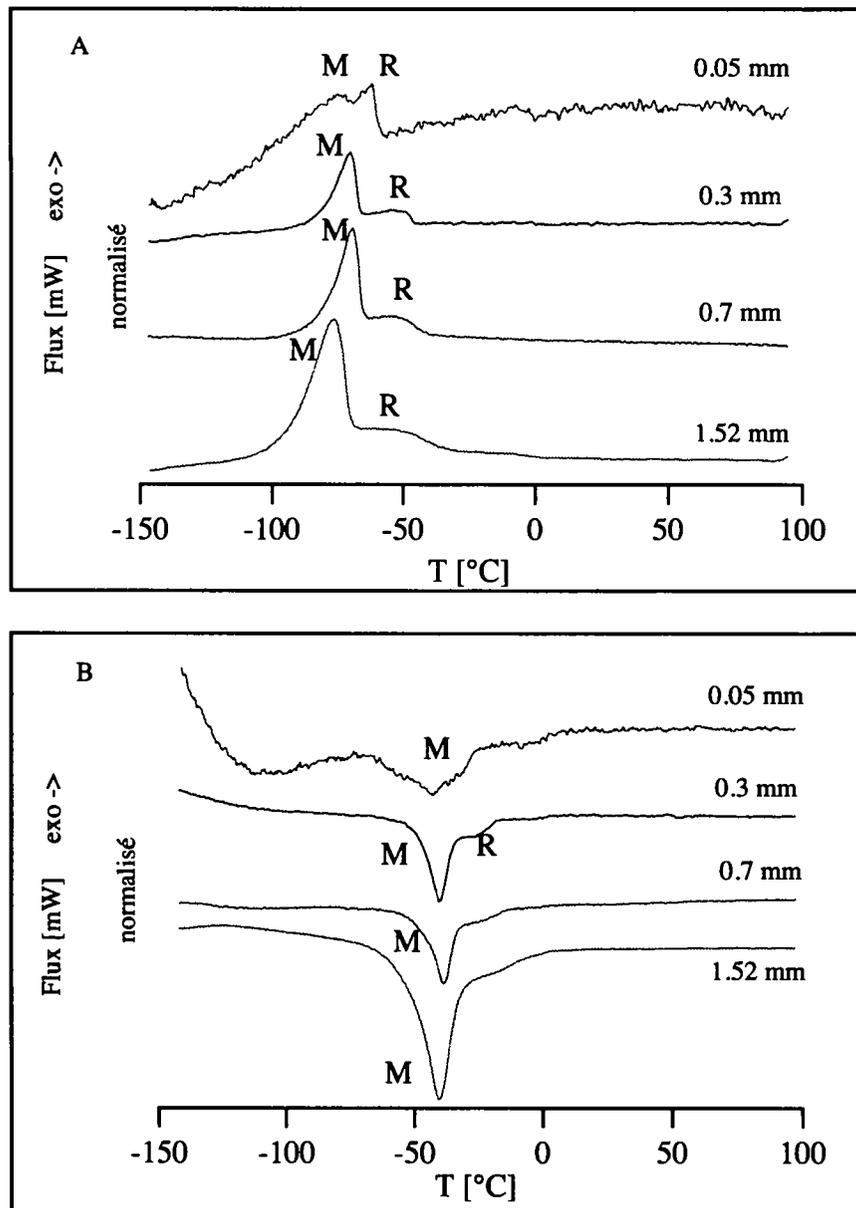


Figure 3.6 ATD après un traitement thermique à 700°C, sur des fils de 1.52, 0.7, 0.3, 0.05 mm de diamètre. A: transformation directe, B: retransformation.

Ces résultats montrent que le diamètre du fil n'influence pas de façon significative la séquence de transformation qui est $A \leftrightarrow A+R \leftrightarrow M$. Ce comportement est similaire à celui présenté sur la figure 3.5, c'est-à-dire qu'un épaulement ou une déformation du flanc haute température du pic de transformation $A \leftrightarrow M$ est clairement visible au cours de la transformation directe et inverse. Dans le fil le plus fin (0.05 mm), l'apparition de la phase R se manifeste plus clairement par l'existence d'un double pic. La température des maxima des pics, correspondant à une transformation, varie très peu lorsque le diamètre du fil diminue, la plus grande différence étant observée entre les fils de 1.52 mm et de 0.3 mm où la différence de température entre les maxima des pics liés à l'apparition de la martensite est de 7.1 °C.

La figure 3.7 présente les ATD obtenues sur des fils de 1.52 mm de diamètre, ayant subi un traitement thermique à 450°C, 500°C, 600°C et 900°C.

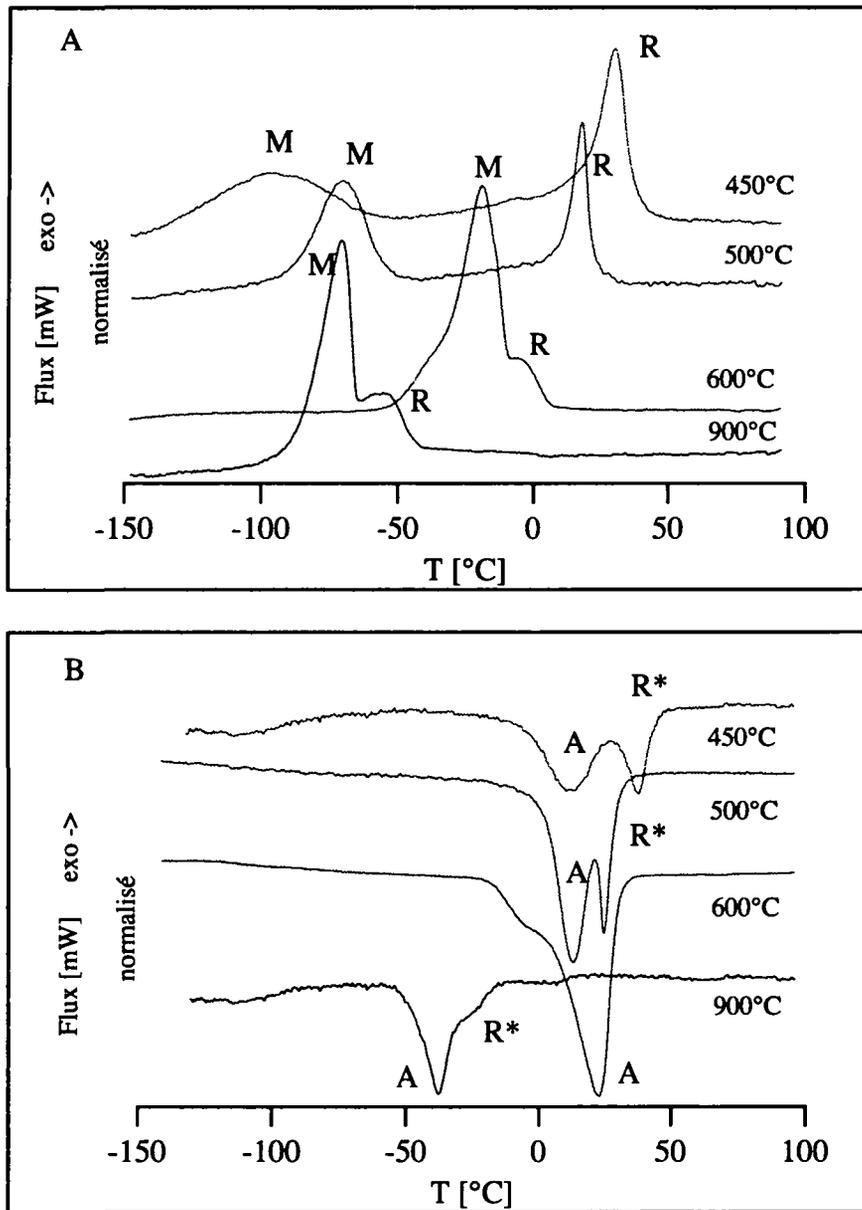


Figure 3.7 ATD effectuées sur des fils de 1.52 mm de diamètre, ayant subi un traitement thermique à 450°C, 500°C, 600°C et 900°C. A: transformation directe, B: retransformation.

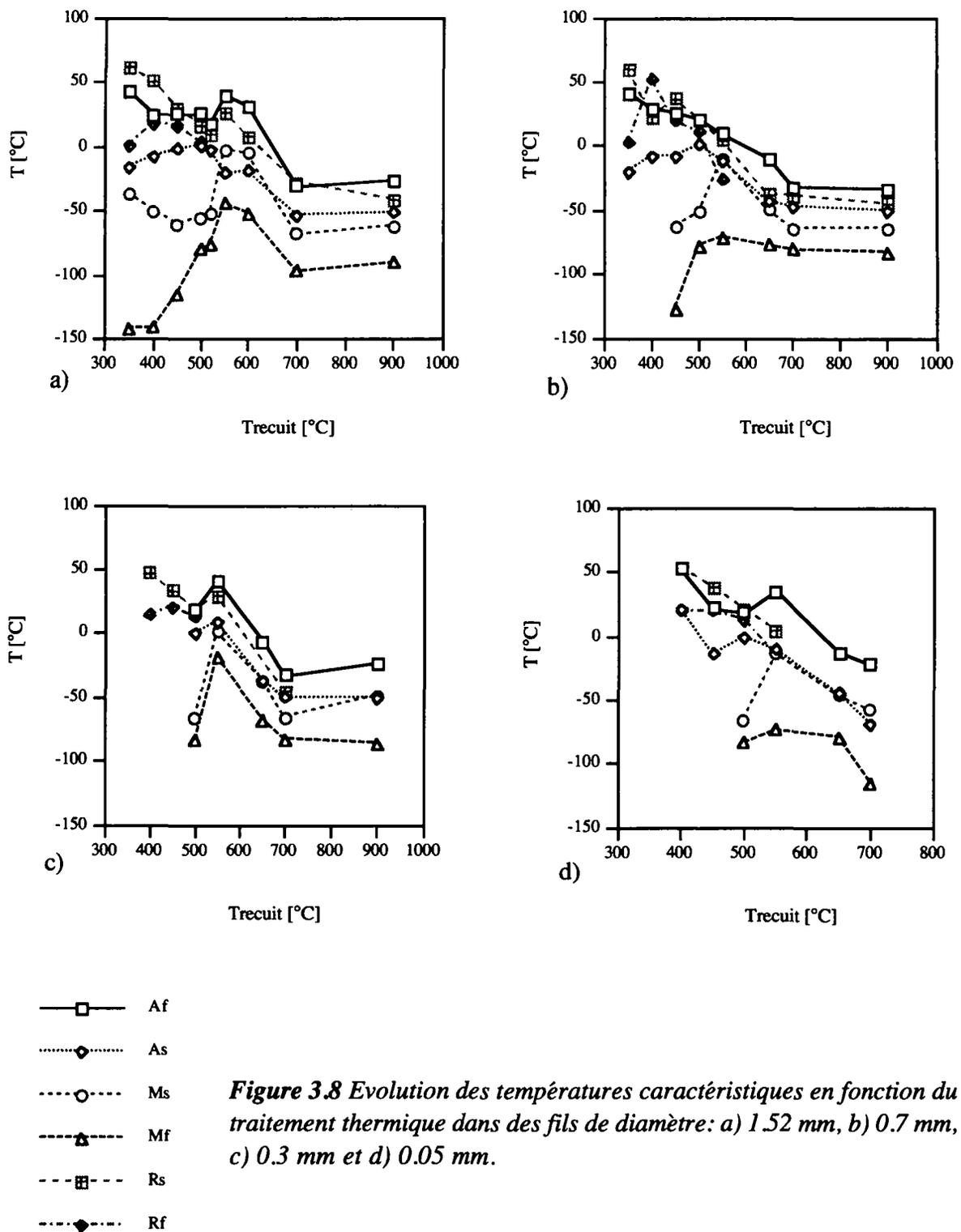
Dans ce cas, l'évolution du comportement de la transformation martensitique avec la température de recuit est très nette. Lorsque la température de traitement thermique est inférieure à 550°C, l'apparition de la phase R se manifeste par un pic du flux de chaleur très bien défini aux environs de la température ambiante, alors que la transformation en phase martensitique apparaît à une température inférieure à -50°C. L'intervalle de température entre les pics correspondant à la transformation A → R et R → M est très important, puisqu'il est de 108°C et 88°C après les traitements à 450°C et 500°C respectivement. Dans ces deux cas, la courbe ATD obtenue au cours du réchauffement montre très clairement l'apparition de deux pics correspondant aux transformations inverses M → R et R → A.

Lorsque la température de recuit devient supérieure à 550°C, la transformation R ne se manifeste plus que par la présence d'un épaulement sur le pic de transformation A \leftrightarrow M, très bien marqué au cours du refroidissement, alors qu'il est moins apparent lors du réchauffement. Cette figure permet de constater qu'après un traitement à 600°C, les températures caractéristiques de la transformation sont encore très supérieures à celles obtenues après les recuits à 700°C et 900°C, ce qui signifie probablement que ce traitement n'assure pas la recristallisation complète du matériau, contrairement aux deux autres traitements.

L'ensemble des paramètres mesurés grâce à l'ATD sur les fils de différents diamètres ayant subi les traitements décrits dans le tableau 3.1 sont rassemblés sur des graphes tels que ceux présentés sur la figure 3.8, où sont représentées les températures caractéristiques de la transformation de phase martensitique en fonction de la température de traitement thermique.

Ces quatre diagrammes présentent l'évolution des températures caractéristiques de la transformation martensitique dans le cas des fils de diamètre 1.52, 0.7, 0.3 et 0.05 mm dont les résultats d'analyse ATD après un traitement de recuit à 700°C sont présentés sur la figure 3.6.

Ces diagrammes montrent que l'évolution des températures caractéristiques de la transformation est qualitativement la même quel que soit le diamètre du fil. Les températures de début (M_s) et de fin (M_f) de la transition martensitique sont très basses lorsque le recuit est effectué au-dessous de 500°C, par exemple, $M_s = -50^\circ\text{C}$ et $M_f = -141.3^\circ\text{C}$ après que le fil d'origine ait été recuit à 400°C. Dans certains cas, ces températures ne peuvent pas être mesurées. En effet, l'ATD ne permet alors plus de mettre en évidence un pic bien défini mais fait plutôt apparaître une bosse très étendue à partir de laquelle il n'est pas toujours possible de définir les températures M_s et M_f . L'apparition d'une telle bosse est toujours observée après un traitement thermique à 350°C ou 400°C. C'est pour cette raison que la mesure de certaines températures caractéristiques, pour certains diamètres recuits entre 350°C et 450°C, manque.



Ces résultats montrent qu'il est possible de définir deux régions de températures de traitements thermiques (tableau 3.3). Dans la première région, pour des traitements effectués entre 350°C et 500°C, la séquence de transformation est la suivante: $A \leftrightarrow R \leftrightarrow M$. Dans la seconde région, entre 550°C et 900°C, la séquence de transformation devient $A \rightarrow A+R \rightarrow M$ (transition directe) et $M \rightarrow A+R \rightarrow A$ (transition inverse).

Tableau 3.3 Séquences de transformation au cours de la transformation martensitique directe (refroidissement) et inverse (réchauffement), en fonction de la température de traitement thermique.

| Séquence de transformation | Transformation directe | Transformation inverse |
|---|------------------------|------------------------|
| Région I $350^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{recuit}} \leq 500^{\circ}\text{C}$ | A -> R -> M | M -> R -> A |
| Région II $550^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{recuit}} \leq 900^{\circ}\text{C}$ | A -> A + R -> M | M -> A+R -> A |

D'autre part, les températures R_s et M_s ont tendance à décroître avec l'augmentation de la température de recuit dans la première région, tandis que A_f , A_s et R_f augmentent légèrement ou restent stables. La température M_f , par contre, augmente considérablement puisqu'elle passe de -141.3°C à -44°C lorsque la température de traitement passe de 350°C à 550°C (figure 3.8 a).

Lorsque le traitement est effectué au-dessus de cette température limite, le comportement de toutes les températures caractéristiques est le même, elles ont tendance à diminuer avec la température de recuit puis, dès 700°C , à se stabiliser.

L'évolution de ces températures caractéristiques après un traitement effectué à une température se situant au-dessous de la température caractéristique de 550°C a déjà été observée par exemple par Van Humbeeck dans un alliage NiTi 50-50 at.% (Van Humbeeck, 1995a) ou par Liu dans un alliage Ti-50.2 at.% Ni (Liu, 1994). Dans les deux cas, la température critique, qui est ici de 550°C , est interprétée comme étant la température de recristallisation de l'alliage, ce qui est également le cas ici. Toutefois dans ces deux cas, les températures de transformation mesurées lorsque la température de recuit est au-dessus de la température critique sont stables, ce qui n'est pas tout à fait le cas dans cette étude. L'évolution observée au cours de ce travail est, par contre, identique à celle reportée par Todoroki qui a également montré que lorsque la température de recuit est supérieure à la température de recristallisation, dans un alliage Ti-50.6 at.% Ni, les températures de transformation diminuent avant d'atteindre un niveau constant (Todoroki, 1987). L'effet du recuit à une température inférieure à la température de recristallisation est discuté en détails par Miyazaki (Miyazaki, 1986b), qui, essentiellement, relie l'augmentation progressive des températures de transformation à la restauration progressive de la microstructure, ce qui est confirmé par les mesures d'Abujudom, qui a montré que lorsque le taux de déformation augmente, les températures caractéristiques d'un alliage TiNi 50-50 at.%, diminuent (Abujudom, 1990).

Il existe des différences entre les valeurs absolues des températures caractéristiques mesurées à différents diamètres. Toutefois, celles-ci sont assez faible, de l'ordre de 10 à 20°C , et ne sont certainement pas liées au diamètre du fil lui-même, mais au taux de déformation résiduel avant le traitement thermique, qui, comme cela a été mentionné plus haut, influence fortement le comportement de ce genre d'alliage. Le taux de déformation n'étant pas connu, il ne sera pas possible d'en tenir compte dans la suite de ce travail.

Une comparaison attentive des résultats obtenus dans le cas des fils de différents diamètres montre ainsi que le comportement de la transformation de phase martensitique ne dépend pas du diamètre du fil, au moins en ce qui concerne la séquence de transformation. Comme cela a été mentionné plus haut, certaines différences sont mesurées sur les valeurs absolues des températures de début et de fin des transitions, mais celles-ci ne sont pas significatives. Le comportement étant qualitativement le même pour tous les diamètres, les résultats présentés dans la suite de chapitre sont ceux obtenus en étudiant le fil dont le diamètre est de 1.52 mm.

3.3.2 Effets de la température de recuit sur l'hystérèse et les intervalles de transformation

Les températures caractéristiques présentées dans le paragraphe précédent donnent une image "en température" de la transformation, c'est-à-dire qu'elles permettent de voir où se situe la transformation martensitique par rapport à la température ambiante. A partir de ces températures il est possible de déterminer certaines grandeurs qui caractérisent l'intervalle de transformation (figure 3.9), l'hystérèse de transformation (figure 3.10), ou encore d'extrapoler la température d'équilibre thermodynamique T_0 (figure 3.11).

Ces trois graphes présentent une discontinuité des grandeurs mesurées à la température critique de 550°C, qui est la température qui sépare les deux régions précitées.

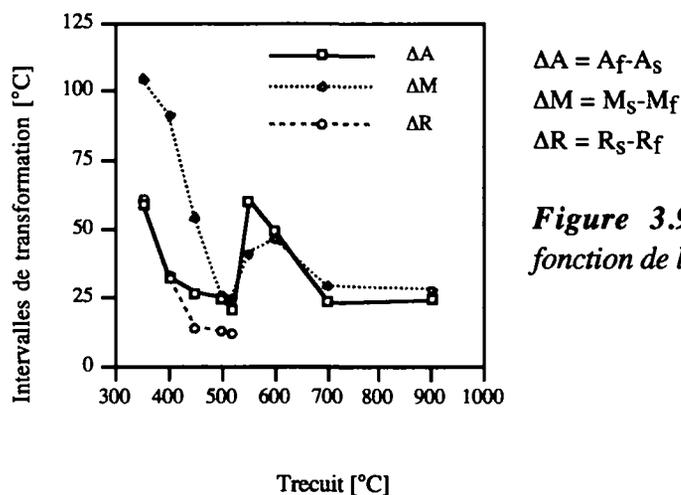
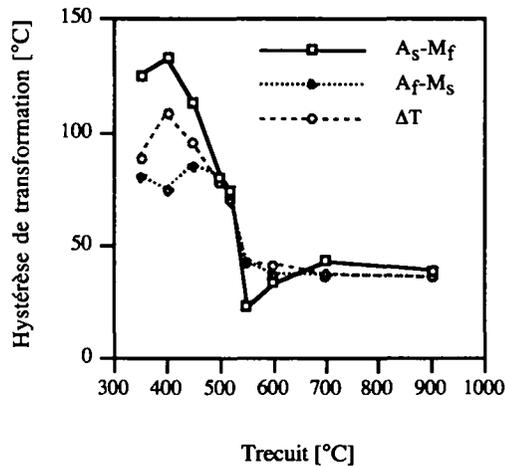


Figure 3.9 Intervalles de transformation en fonction de la température de traitement thermique.

Dans le cas des intervalles de transformation (figure 3.9), ΔA , ΔM et ΔR représentent l'étendue en température, c'est-à-dire la différence entre les températures de début et de fin des transformations $M \rightarrow A$, A ou $R \rightarrow M$ et $A \rightarrow R$ respectivement. Cette figure montre que ces intervalles diminuent en fonction de la température de recuit, jusqu'à la température critique, ce qui signifie que le pic mesuré en ATD devient de plus en plus étroit. A cette température de 550°C, leur valeur augmente brusquement avant de diminuer à nouveau. Cette diminution a lieu au moment même où le pic de transformation R se transforme en épaulement, ne permettant plus la détermination des températures R_s et R_f . Dans le cas des grandeurs caractéristiques de l'hystérèse de transformation (figure 3.10), la température critique de recuit de 550°C correspond à une stabilisation des intervalles A_s-M_f , A_f-M_s et ΔT .

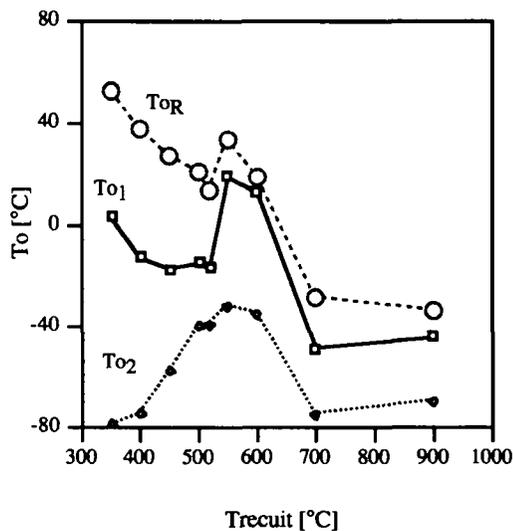


$$\Delta T = T_{\text{pic A}} - T_{\text{pic M}}$$

Figure 3.10 Hystérèse de transformation ΔT , A_s-M_f et A_f-M_s en fonction de la température de traitement thermique.

Finalement, l'évolution de la température d'équilibre thermodynamique, qui est la température à laquelle la différence d'énergie libre entre les deux phases (A et M) est nulle, suit la même évolution que les intervalles de transformation, et passe par un maximum après un recuit à 550°C. La figure 3.11 présente deux courbes correspondant à deux façons d'estimer cette valeur d'équilibre, l'une étant estimée, dans le cas de la transformation A \rightarrow M, à partir des températures M_s et A_f , soit lorsque l'échantillon est complètement austénitique (T_{01}), tandis que l'autre est estimée lorsqu'il est entièrement martensitique, en utilisant A_s et M_f (T_{02}). La différence entre ces deux façons d'estimer T_0 est discutée par Tong et ne fait donc pas l'objet de davantage de détails ici (Tong, 1974). Ces deux grandeurs ont qualitativement le même comportement à partir d'un recuit à 550°C mais l'une voit sa valeur diminuer (T_{01}) et l'autre augmenter lorsque le recuit est effectué dans la région I.

La température d'équilibre entre l'austénite et la phase R, T_{0R} , est définie par analogie avec T_{01} . La figure 3.11 montre qu'elle évolue de façon similaire à T_{01} et présente également une discontinuité à 550°C.



$$T_{0R} = \frac{1}{2}(R_s + A_f)$$

$$T_{01} = \frac{1}{2}(M_s + A_f)$$

$$T_{02} = \frac{1}{2}(M_f + A_s)$$

Figure 3.11 Température d'équilibre thermodynamique entre les phases A-M et A-R, en fonction de la température de traitement thermique.

L'analyse thermique différentielle permet également d'obtenir l'enthalpie de transformation (figure 3.12) qui représente le bilan des échanges de chaleur au cours de la transformation

responsable de l'apparition du pic observé en ATD. Comme cela a été dit au §3.1, l'enthalpie est obtenue en intégrant la surface du pic comprise entre une ligne de base et le signal mesuré. Le choix de la ligne de base est effectué de façon à ce que cette ligne passe par le signal mesuré hors des zones de transformation. Les variations de chaleur spécifique sont ainsi négligées.

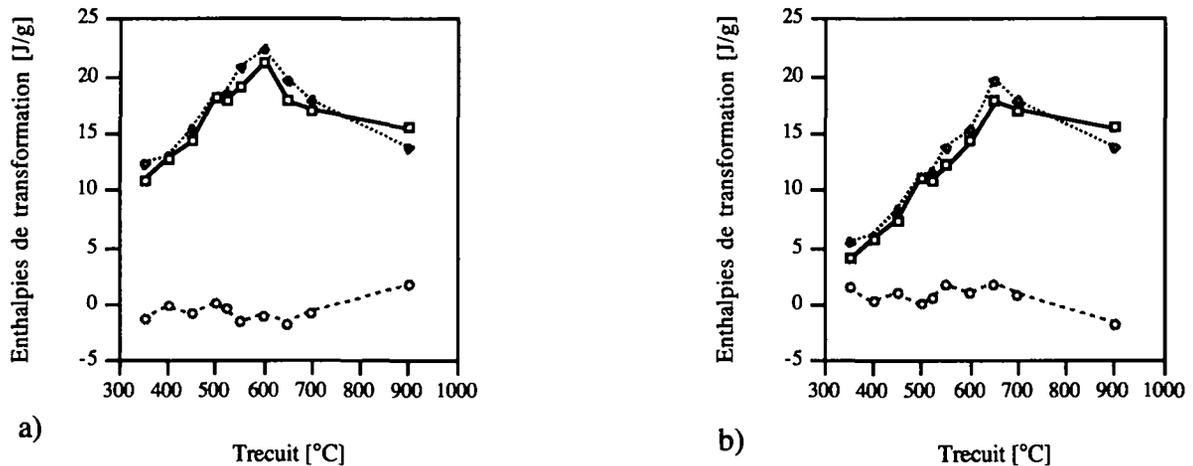


Figure 3.12 Enthalpies de transformation lors du refroidissement ΔH_{cool} et du chauffage ΔH_{heat} , en fonction de la température de recuit.
 a) Enthalpies de transformation A \rightarrow M
 b) Enthalpies de transformation R \rightarrow M

Les mesures d'enthalpie montrent, comme précédemment, un changement de comportement en fonction de la température de recuit à partir de 550°C. Au-dessous de cette limite, l'enthalpie de transformation croît avec la température de recuit puis le phénomène s'inverse à partir de 600°C. Les valeurs de l'enthalpie de transformation sont mesurées sur la transformation complète, en tenant compte de la présence de phase R lorsque celle-ci apparaît. La soustraction de la valeur de l'enthalpie de transformation de la phase R à la valeur totale de l'enthalpie ne modifie pas très sensiblement l'évolution de celle-ci en-dessous de 550°C. Cependant, après le maximum, qui apparaît cette fois à 650°C, la valeur de l'enthalpie de transformation diminue mais moins rapidement (figure 3.12 b)). La séparation des valeurs d'enthalpies provenant de la création de phase R et de martensite ne peut pas toujours être effectuée car il est souvent impossible de quantifier la fraction volumique de phase R (épaulement) qui apparaît.

3.4 Transition de phase multiple

Dans le paragraphe précédent, l'accent a été mis sur l'effet de la température de recuit sur la transformation de phase martensitique. L'impossibilité de contrôler le taux de déformation avant le recuit avait été mis en évidence comme étant un facteur empêchant la simple comparaison des résultats. Ce paragraphe présente donc les résultats obtenus par ATD sur des échantillons ayant subi un traitement double, pour lesquels la microstructure avant le second recuit est donc toujours la même. Ces résultats mettent en évidence les différences de comportement de la

transformation martensitique après un traitement unique ou après un traitement double, différences liées essentiellement à l'apparition d'une transformation multiple.

3.4.1 Conditions d'apparition d'une transformation de phase multiple

Les figures 3.13 et 3.14 montrent les mesures ATD effectuées sur des échantillons homogénéisés et recuits entre 350°C et 650°C. Sur ces deux figures, le traitement d'homogénéisation est simplement rappelé par le signe +.

La mesure effectuée sur l'échantillon homogénéisé puis recuit à 650°C (notée +650°C) ne montre pas de différence avec la mesure effectuée sur l'échantillon uniquement homogénéisé. Ceci n'est pas le cas après les autres traitements où la transformation se déroule de façon particulière. En effet, lorsque la température du second recuit est comprise entre 350°C et 400°C, l'analyse ATD fait apparaître lors du refroidissement une transformation très étalée, présentant deux intervalles de transformation. Le premier, entre 50°C et -25°C, correspond à la transformation de l'austénite en phase R, le second, entre -50°C et -150°C, est lié à la transformation de la phase R en martensite. Dans le cas du recuit à 350°C, chaque intervalle présentant deux pics, la transformation fait apparaître quatre pics lors du refroidissement. A ces quatre pics correspond une retransformation qui fait apparaître trois pics bien distincts (figure 3.14). Ces trois pics, observés lors du réchauffement, sont également bien marqués dans le cas du +400°C, pour lequel les intervalles cités plus haut sont toujours reconnaissables, mais sont plutôt caractéristiques d'un étalement des deux transformations. Quatre pics sont à nouveau observables après que le second traitement ait été effectué à 450°C. Toutefois, dans ce cas, la retransformation ne met en évidence que deux pics.

Les quatre pics observés lors de la transformation directe sont indexés en fonction de leur ordre d'apparition. Ainsi, au cours du refroidissement, le premier pic observé est le pic R ou R_1 , le dernier pic étant le pic M ou M_2 . Lorsqu'il apparaît quatre pics, R_2 et M_1 sont définis comme les pics qui se trouvent le plus près de R_1 et M_2 respectivement. Lorsqu'il n'y a que trois pics, le pic qui se trouve entre R_1 et M_2 est nommé M_1 . Au cours du réchauffement, les pics sont nommés de la façon suivante: R^*_1 est le dernier pic de retransformation, M^* étant le premier et R^*_2 le pic qui se trouve entre ceux-ci.

Bien que cette façon de faire soit arbitraire, elle possède un sens car, en mettant en correspondance les mesures directe et inverse, il est possible de constater qu'aux deux premiers pics apparaissant lors du refroidissement (R_1 et R_2) correspondent deux pics au cours du réchauffement (R^*_1 et R^*_2), qui sont tels que l'hystérèse entre les pics correspondants (par exemple entre R_1 et R^*_1) est très faible. Cette caractéristique est fortement liée à la phase R et il est donc très probable que les deux premiers pics qui apparaissent lors du refroidissement soient liés à la transformation R et que les deux suivants (M_1 et M_2), qui se confondent lors du réchauffement (M^*), soient liés à la martensite.

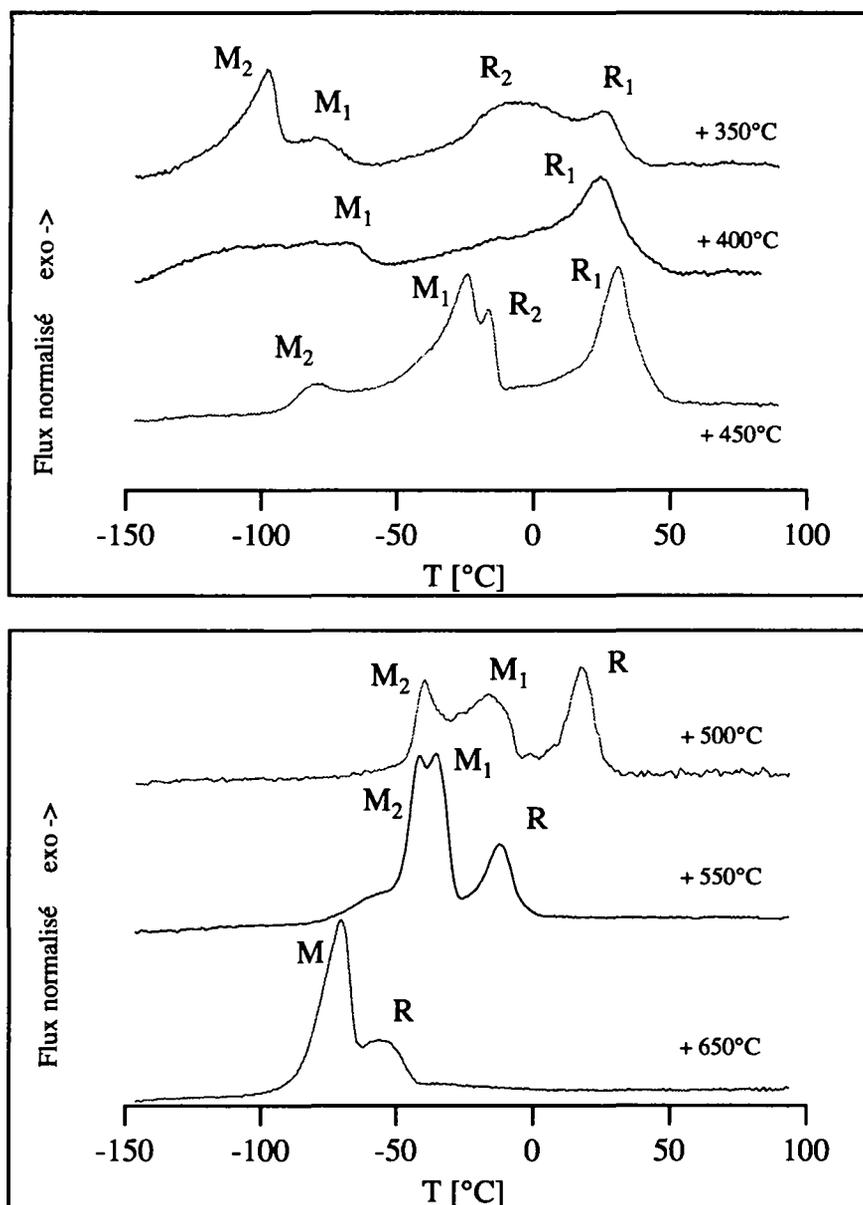


Figure 3.13 Mesures ATD des échantillons ayant subi un traitement d'homogénéisation: 900°C + la température de recuit mentionnée sur le graphe. Les mesures ont été effectuées lors du refroidissement.

Les figures 3.13 et 3.14 permettent encore de constater que les températures de début de transformation de l'austénite en phase R et de fin de retransformation en austénite sont très proches pour les quatre traitements effectués entre 350°C et 500°C. Par contre, ces températures (R_s , A_f et R^*_f) diminuent fortement lorsque la température du second recuit augmente. Après que les seconds traitements aient été effectués à 500°C ou 550°C, les ATD révèlent une transformation directe avec trois pics tandis que la retransformation ne montre que deux pics (figures 3.13 et 3.14).

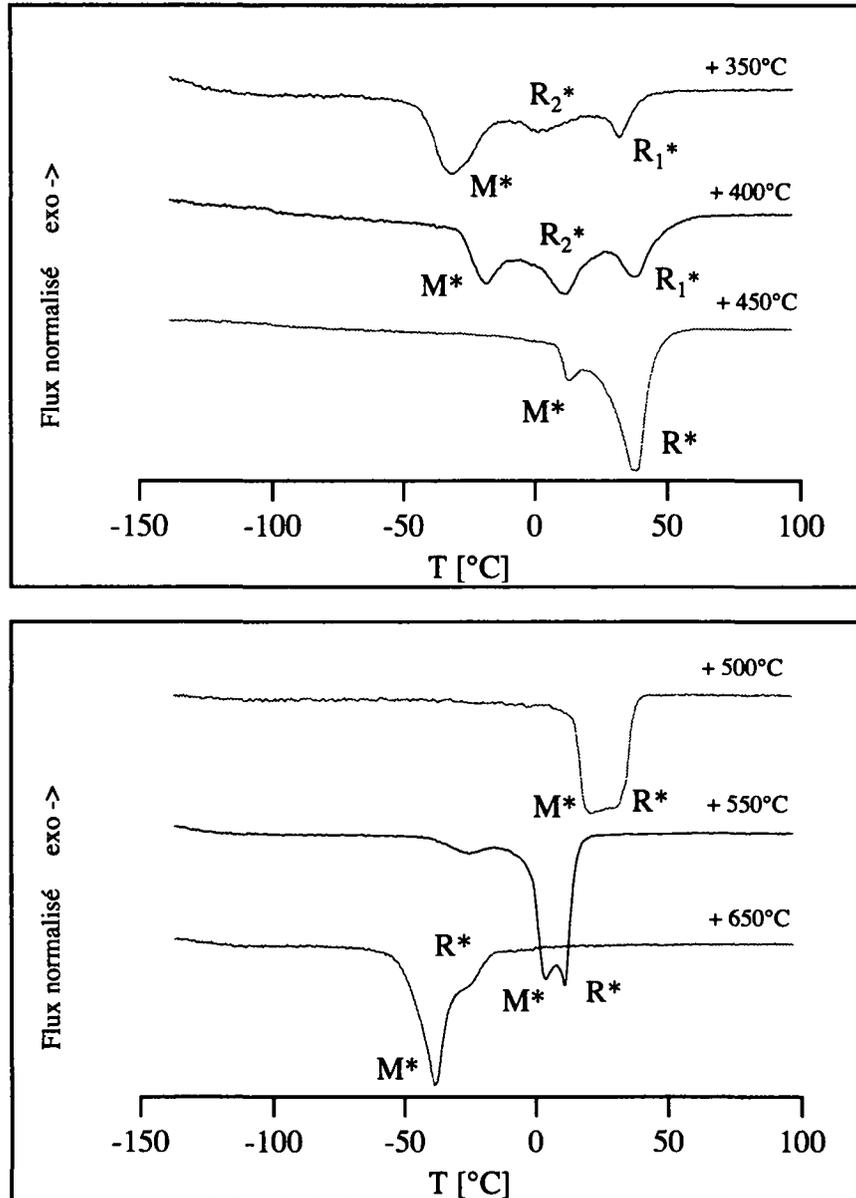


Figure 3.14 Mesures ATD des échantillons ayant subi un traitement d'homogénéisation: 900°C + la température de recuit mentionnée sur le graphe. Les mesures ont été effectuées lors du réchauffement.

Le tableau 3.4 résume les résultats d'ATD présentés sur les figures 3.13 et 3.14 en ce qui concerne le nombre de pics apparaissant au cours de la mesure d'un cycle complet de transformation. Dans le cas du résultat concernant l'échantillon recuit à 650°C , l'épaulement sur le flanc haute température du pic est considéré, et compté, comme un pic car celui-ci est lié à l'apparition de phase R.

Ces traitements doubles sont ainsi capables de faire apparaître au cours d'une mesure par ATD de la transformation martensitique plus de deux pics lors du refroidissement ou du réchauffement. Ce type de transformation au caractère tout à fait inhabituel est appelé **transformation multiple**.

Tableau 3.4 Nombre de pics apparaissant au cours de la transformation martensitique suite à un traitement double.

| Température de traitement après homogénéisation [°C] | Nbre de pics au cours du refroidissement | Nbre de pics au cours du réchauffement |
|--|--|--|
| 350 | 4 | 3 |
| 400 | 2 | 3 |
| 450 | 4 | 2 |
| 500 | 3 | 1 |
| 520 | 3 | 1 |
| 550 | 3 | 3 |
| 650 | 2 | 2 |

La figure 3.15 met en évidence l'évolution des différentes températures mesurées sur les mesures ATD de la figure 3.13 et 3.14. En raison de l'impossibilité de mesurer systématiquement les températures de début et de fin des différentes transformations, les températures des pics de transformation ont été relevées (Annexe D) et reportées sur la figure 3.15. Le graphe A présente les températures des pics qui apparaissent lors du refroidissement, où, comme cela a été mentionné plus haut, R_1 correspond au premier pic qui apparaît lors du refroidissement, tandis que M_2 correspond au dernier de ces pics. Dans le cas où les températures des pics sont mesurées lors du refroidissement (figure 3.15, graphe B), M^* représente, lorsqu'il y a la transformation multiple, la retransformation simultanée de M_1 et M_2 , alors que R^*_1 correspond le plus souvent à la retransformation de R.

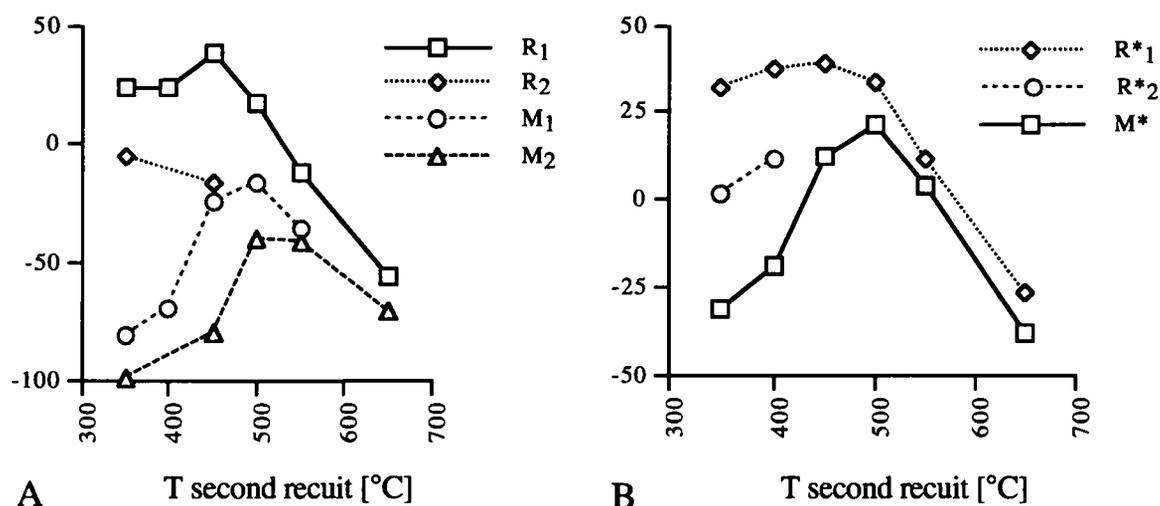


Figure 3.15 Evolution de la température des pics apparaissant au cours de la transformation martensitique après un traitement thermique double. A: Températures des pics lors du refroidissement, B: Températures des pics lors du réchauffement.

Ces deux graphes permettent de définir quatre régions de transformation. Dans la première région, lorsque le second recuit est effectué entre 350°C et 400°C, la transformation présente

quatre pics au refroidissement et trois au réchauffement⁽³⁾. Lorsque le second traitement est effectué à 450°C (région 2), il apparaît 4 pics lors de la transformation directe mais seulement deux lors de la transition inverse. Enfin, pour des températures de recuit supérieures à 450°C mais inférieures à 650°C (région 3), la transition est triple lors du refroidissement et double lors du réchauffement. A partir de 650°C (région 4) tout effet de transformation multiple disparaît. D'autre part, ces graphes montrent que les températures de transformation augmentent lorsque la température du second recuit augmente, jusqu'à la température de 500°C. A partir de là, elles chutent pour atteindre des températures de transition proches de celles qui sont mesurées après un traitement d'homogénéisation (figure 3.5). La comparaison de ces graphes avec la figure 3.8, qui montre l'évolution des températures caractéristiques en fonction d'un traitement unique, met en évidence une similitude dans l'évolution de ces grandeurs, avec également l'existence d'une température à laquelle toutes ces grandeurs sont maximum. Dans le cas présent, cette valeur est de 500°C alors que précédemment, elle était de 550°C. Plusieurs auteurs ont expliqué l'augmentation des températures de transformation avec la température de recuit par l'apparition de précipités de type Ni_4Ti_3 , dont l'effet est de diminuer la teneur en nickel de l'échantillon, comme par exemple Stroz (Stroz, 1988). Toutefois, cette explication ne rend pas compte de la diminution de ces températures lorsque le second recuit est effectué au-dessus de 500°C.

Les figures 3.13 et 3.14 ont montré que la transformation multiple peut se manifester de bien des manières. Il est alors important de se poser la question de la reproductibilité de l'apparition d'une transformation multiple, suite à un traitement thermique donné. Celle-ci est assurée au moins qualitativement. Cependant, il arrive que, pour des fils recuits dans les mêmes conditions la transformation apparaisse toujours multiple mais que les températures d'apparition ou les hauteurs relatives des pics varient.

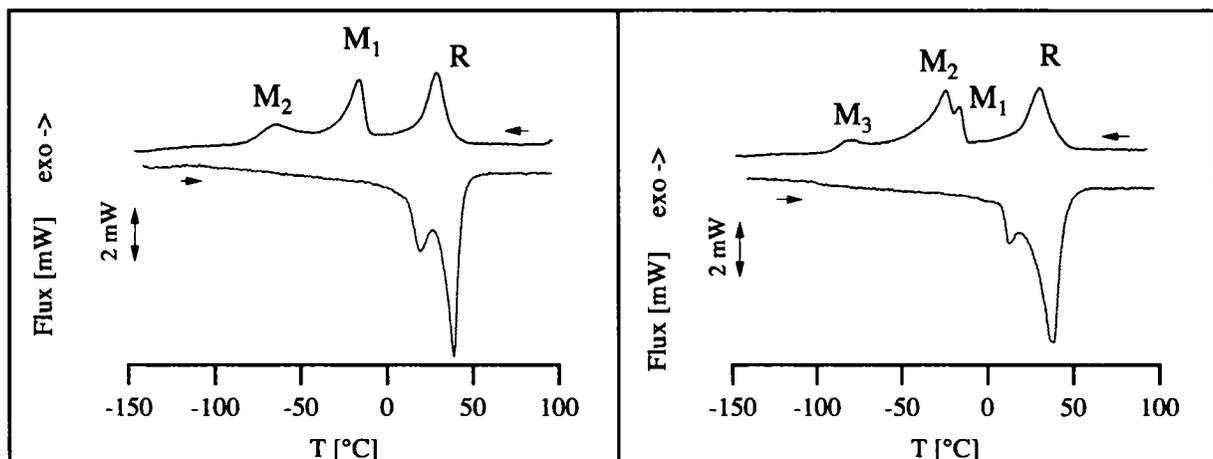


Figure 3.16 Comparaison des ATD obtenues après un même traitement thermique double à 900°C + 450°C sur deux échantillons.

⁽³⁾ Dans le cas 900°C + 400°C, lors du refroidissement, il apparaît en fait deux pics très élargis. Il est très probable que ce soit en fait quatre pics qui devraient être mesurés mais que la sensibilité de l'appareil ne permette pas de les révéler.

Dans certains cas, une transformation peut même présenter un pic de plus comme le montre la figure 3.16. A partir de ce constat, la recherche d'un traitement thermique double, tel que les caractéristiques de la transformation multiple lors du refroidissement soient toujours les mêmes, a abouti au traitement thermique double constitué d'un recuit d'homogénéisation à 900°C suivi d'un recuit à 520°C (§ 3.4.2), les temps de recuit étant identiques pour les deux traitements (30 minutes).

3.4.2 Séquence de transformation au cours de la transformation de phase multiple

Comme cela a été mentionné plus haut, la caractérisation de la transformation multiple a été réalisée dans le cas d'un traitement qui assure la reproductibilité des caractéristiques mesurées en ATD lors du refroidissement. La figure 3.17 montre le résultat d'une analyse ATD dans un tel cas.

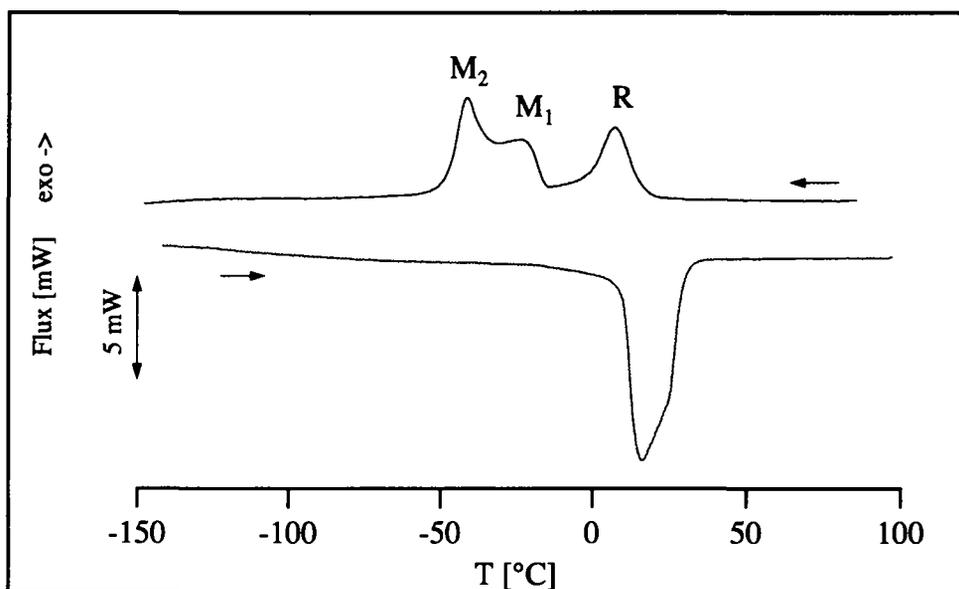


Figure 3.17 Analyse thermique différentielle après un traitement double 900°C + 520°C. La transformation est multiple au cours du refroidissement.

Le premier pic apparaissant au cours du refroidissement (noté R) correspond à l'apparition de la phase R, les deux pics suivants sont appelés, comme précédemment, M₁ et M₂ en fonction de leur ordre d'apparition, alors que le pic de retransformation est appelé A.

Afin de mettre en évidence la succession des transformations qui se déroulent au cours du refroidissement, des mesures en cyclage partiel ont été effectuées. Ces mesures (figure 3.18) mettent en évidence une correspondance entre les trois pics visibles lors du refroidissement et trois parties du pic de la transition inverse, et, de plus, elles permettent de séparer les phases M et R, par l'hystérèse qui est associée à chacune des transformations. Les numéros indiqués sur la figure 3.18 correspondent à l'ordre chronologique des mesures au cours des cycles partiels.

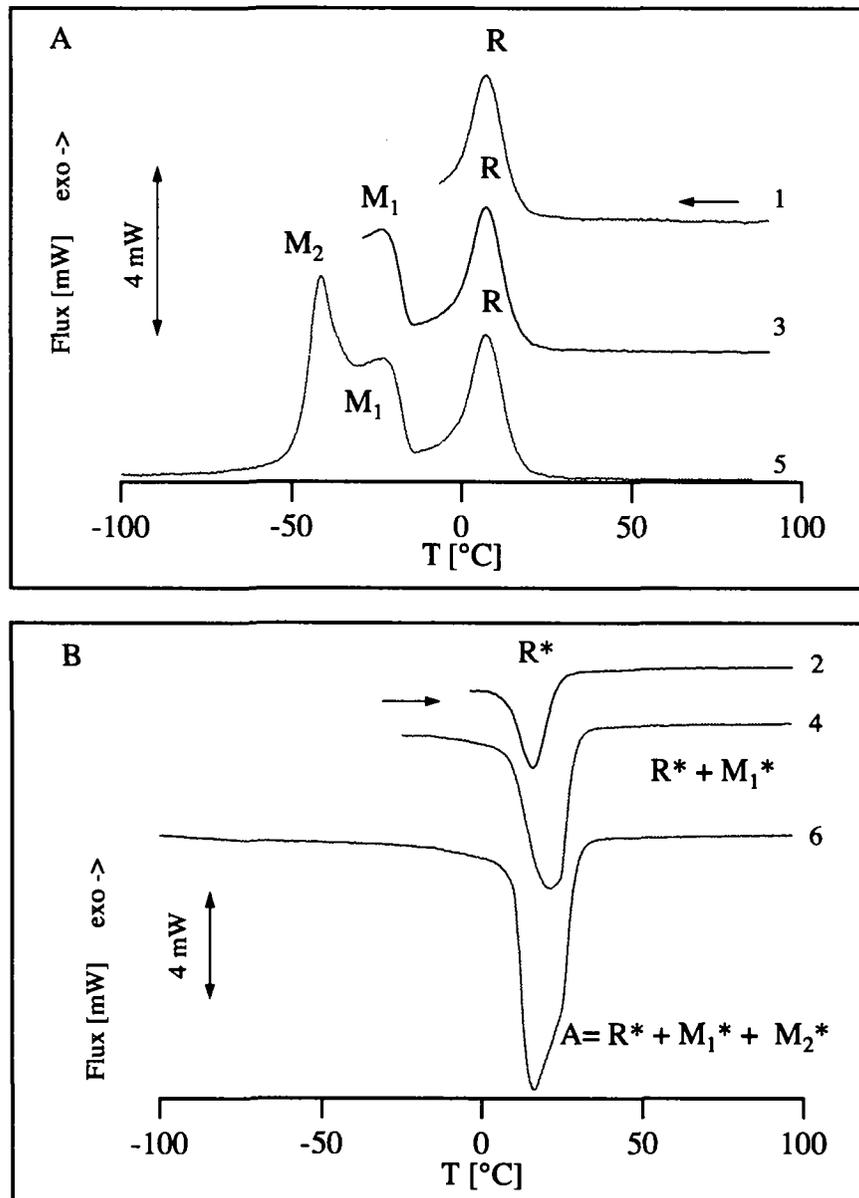


Figure 3.18 Mise en évidence d'une correspondance entre les pics visibles lors du refroidissement et le pic de la transition inverse à l'aide de mesures en cyclage partiel dans un échantillon recuit à 900°C + 520°C. A: cycles partiels lors du refroidissement, B: cycles partiels lors du réchauffement.

Les températures caractéristiques, évaluées selon la méthode des tangentes pour chaque pic, sont données dans le tableau 3.5 qui contient les paramètres thermodynamiques mesurés au cours de la transformation pour un cycle complet ainsi qu'au cours des cycles partiels présentés sur la figure 3.18. Au cours du cycle complet, il n'est pas possible d'évaluer la température M_{f1} , car il est impossible de déterminer une tangente sur le flanc basse température du pic M_1 . Les mesures en cyclage partiel mettent d'abord en évidence une transformation complète de l'austénite en phase R (figure 3.18 A-1 B-2), dont les caractéristiques sont données dans le tableau 3.5. L'enthalpie de transformation qui est de l'ordre de 5 J/gr ainsi que la faible hystérèse ($R^*_s - R_f = 10.5^\circ\text{C}$) sont le signe clair d'une telle transformation (Lin, 1993a). Le cycle

partiel suivant (figure 3.18 A-3 B-4) est tel qu'au refroidissement les deux premiers stades de la transformation ont lieu. Lors du réchauffement, un seul pic apparaît. Celui-ci démarre à la même température que le pic de la phase R inverse mais se termine à plus haute température. En comparant ces deux pics à celui obtenu lorsque la transformation est complète, il est clair qu'au cours de ces trois mesures, la retransformation démarre à la même température ($R^*_s \approx A_s$) et que le flanc haute température du pic de la courbe 4 est identique à celui du pic de retransformation obtenu après un cycle complet. Ainsi, le pic observé lors de la retransformation complète possède un maximum à la même température que celui de la retransformation R (courbe 2) et a un flanc haute température identique à celui observé lors du second cycle partiel (courbe 4). Cela signifie clairement que la retransformation lors du cycle complet est composée de la superposition des deux retransformations M successives, et qu'il y a donc conservation du dédoublement lors de la retransformation.

Tableau 3.5 Températures caractéristiques de la transformation multiple, au cours de cycles partiels ainsi qu'au cours de la transformation complète.

| Températures caractéristiques [°C] | R_s | R_f | M_{s1} | M_{f1} | M_{s2} | M_{f2} | ΔH [J/g] |
|------------------------------------|-------|-------|----------|----------|----------|----------|------------------|
| Refroidissement | | | | | | | |
| cycle partiel 1 | 16.9 | -2.9 | | | | | 5.1 |
| cycle partiel 2 | 16.5 | -3.2 | -14.8 | | | | |
| cycle complet | 16.9 | -1.5 | -14.5 | | -29.5 | -48.7 | 18.1 |

| Températures caractéristiques [°C] | R^*_s | R^*_f | A_s | A_f | ΔH [J/g] |
|------------------------------------|---------|---------|-------|-------|------------------|
| Réchauffement | | | | | |
| cycle partiel 1 | 7.6 | 23.8 | | | 5.8 |
| cycle partiel 2 | | | 8.2 | 29 | 10.5 |
| cycle complet | | | 9.7 | 30 | 18.6 |

Les températures des pics de transformation sont reportées dans le tableau 3.6. Bien que la signification physique du maximum d'un pic mesuré en ATD au cours de la transformation martensitique soit sujet à controverse, il est plus facile de mesurer cette température que les températures de début et de fin du pic. La comparaison des valeurs des maxima est donc, comme ici, souvent utilisée pour des raisons pratiques.

Tableau 3.6 Températures des maxima des pics de transformation après un traitement double 900°C + 520°C.

| Températures des maxima des pics [°C] | R | M_1 | M_2 | A |
|---------------------------------------|-----|-------|-------|------|
| | 6.7 | -24.9 | -41.1 | 16.7 |

Afin de déterminer la séquence de transformation du cycle complet, il est nécessaire d'avoir recours à une mesure en cycles partiels effectués à partir des basses températures. Ces mesures, présentées sur la figure 3.19, montrent en effet que lorsque la température est stoppée avant le sommet du pic de retransformation, la mesure suivante ne fait pas apparaître le pic M_1 , mais que par contre, le pic $A \rightarrow R$ est présent. Il y a donc retransformation d'une partie de la martensite M_2 ⁽⁴⁾ en austénite. Celle-ci se transforme lors du refroidissement suivant en passant par la phase R, ce qui fait apparaître le pic correspondant. Lorsque le réchauffement est stoppé juste après le sommet du pic de retransformation, les trois pics apparaissent lors du refroidissement suivant. Par conséquent, la séquence de transformation suivante est déduite de ces cycles partiels:

Chauffage $M_1 + M_2 \rightarrow M_1 + A \rightarrow A$
 Refroidissement $A \rightarrow R \rightarrow M_1 + R \rightarrow M_1 + M_2$

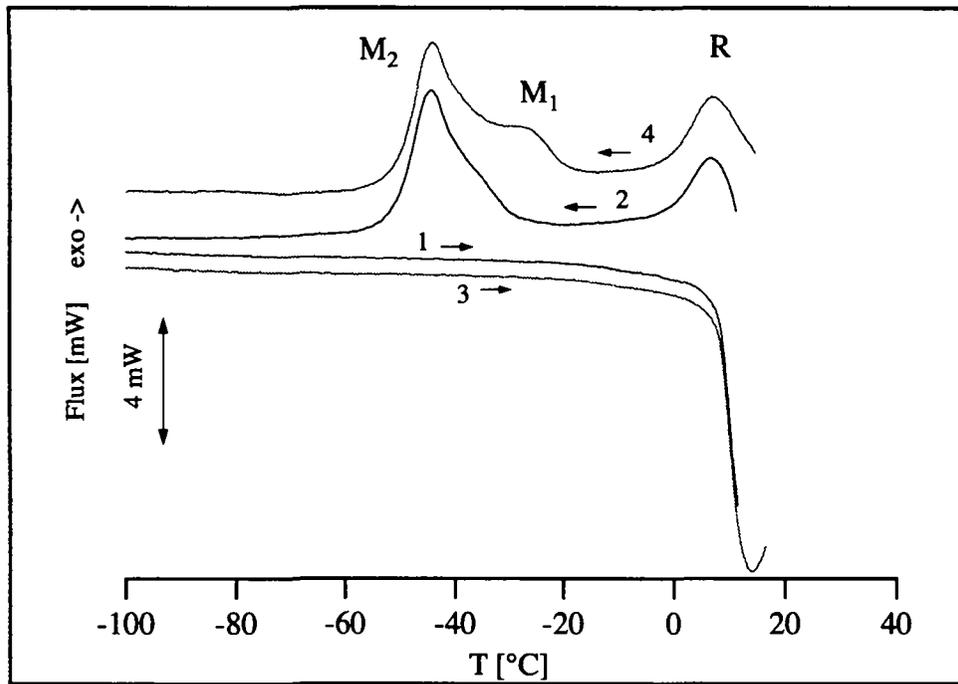


Figure 3.19 Cycles partiels effectués à partir des basses températures. Echantillon recuit à $900^\circ\text{C} + 520^\circ\text{C}$.

En tenant compte des mesures effectuées et présentées plus haut, les séquences de transformation qu'il est possible de déduire à partir de la figure 3.18 sont donc les suivantes:

⁽⁴⁾ Par abus de langage, la phase qui apparaît lorsqu'un pic est mesuré en ATD est appelée par le nom du pic lui-même, sans statuer sur la nature de la phase.

| | |
|-----------------|--|
| Cycle partiel 1 | $A \leftrightarrow R$ |
| Cycle partiel 2 | $A \rightarrow R \rightarrow R + M_1$ $M_1 + R \rightarrow A$ |
| Cycle complet | $A \rightarrow R \rightarrow R + M_1 \rightarrow M_1 + M_2$ $M_1 + M_2 \rightarrow M_1 + A \rightarrow A$ |

3.4.3 Caractérisation générale de la transformation multiple

Si les mesures effectuées en cycles partiels ont permis de mettre en évidence la séquence de transformation au cours de la transformation multiple (§3.4.2), il est nécessaire, afin de mieux comprendre cette transformation multiple, de s'intéresser à la stabilité de celle-ci vis-à-vis d'éventuels effets liés au cyclage thermique ainsi qu'à l'effet d'une variation de la durée du second recuit. L'évolution de la transformation en fonction du nombre de cycles thermiques est présentée sur la figure 3.20 où des mesures en ATD ont été effectuées sur un même échantillon après 1, 10, 25, 50 et 100 cycles de transformation.

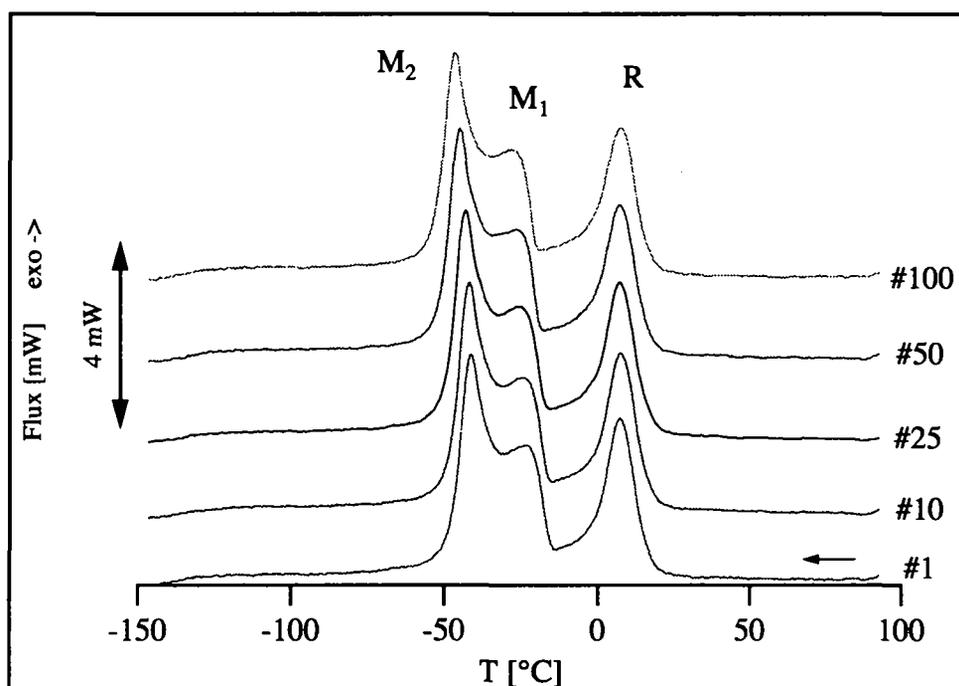


Figure 3.20 Evolution de la transformation multiple en fonction du nombre de cycles thermiques. L'échantillon a été recuit à 900°C + 520°C.

Cette série de mesures montre que l'évolution des températures caractéristiques en fonction du nombre de cycles thermiques est faible. En effet, la différence entre les températures des maxima des pics de la transformation R au 1^{er} et 100^{ème} cycle est nulle tandis que la température des maxima des pics M₁ et M₂ après 100 cycles a diminué de 5,8°C et 6°C respectivement. Les mesures effectuées au cours de la retransformation n'apportent pas d'élément supplémentaire et ne sont donc pas présentées.

La figure 3.21 montre les résultats ATD obtenus après que la durée du recuit à 520°C ait été augmentée à 2 heures, 41 heures et 100 heures.

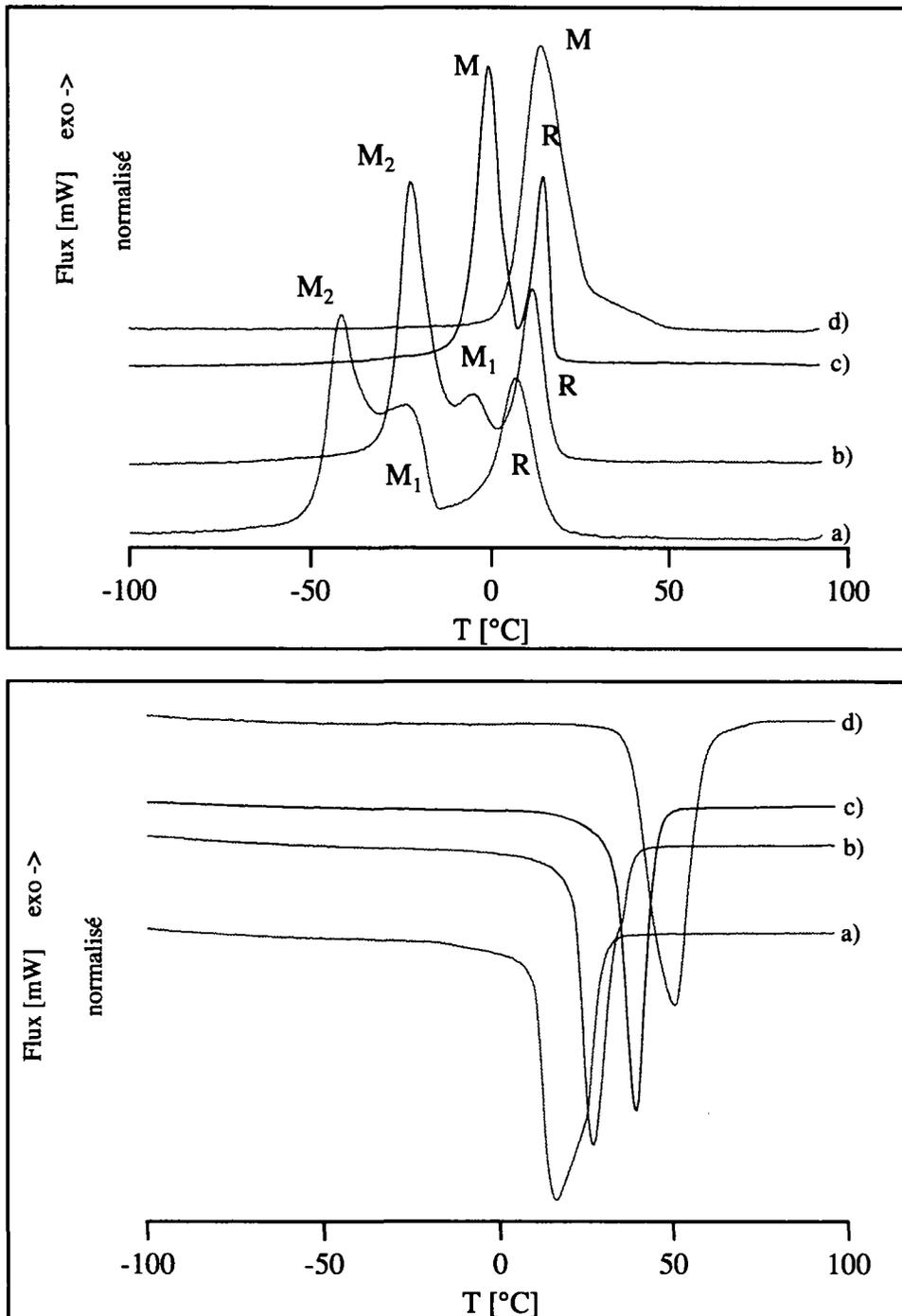


Figure 3.21 ATD réalisées sur des échantillons ayant subi un traitement double à 520°C, pour lesquels la durée du second recuit est de: a) 30 minutes, b) 2 heures, c) 41 heures et d) 100 heures.

Les résultats présentés sur la figure 3.21 ainsi que les valeurs des températures des pics de transformation (tableau 3.7 et figure 3.22) montrent clairement l'évolution de la transformation multiple lorsque le temps de recuit du second traitement augmente. La température du pic M₂

augmente fortement entre 0.5 et 41 heures ($\Delta T=38.7^\circ\text{C}$), tandis que la position du pic R augmente plus faiblement ($\Delta T=7.4^\circ\text{C}$). Le pic M_1 se trouvant entre ces deux pics, voit d'abord son intensité, relativement au pic M_2 , diminuer fortement avant de disparaître.

L'évolution de la température du pic de retransformation (T_{picA}) est importante puisque celle-ci augmente régulièrement avec le temps de recuit pour atteindre 50.7°C , soit 34°C de plus que ce qui est mesuré après 30 minutes de traitement.

Tableau 3.7 Evolution des températures des pics de transformation lorsque le temps du second recuit à 520°C augmente.

| Durée du second traitement [heures] | Tpic R [$^\circ\text{C}$] | Tpic M_1 [$^\circ\text{C}$] | Tpic M_2 [$^\circ\text{C}$] | Tpic A [$^\circ\text{C}$] |
|-------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| 0.5 | 7.6 | -20.4 | -39.2 | 16.7 |
| 2 | 11.6 | -4.7 | -22 | 26.5 |
| 41 | 15 | | -0.5 | 39 |
| 100 | | | 14.3 | 50.7 |

Ces résultats montrent que, bien que la transformation multiple ait disparu après que la durée du second traitement thermique ait été augmentée à 41 heures, le comportement de la transformation reste très différent de celui qui est observé directement après le traitement d'homogénéisation (figure 3.5). En effet, les températures de transformation ont fortement augmentés, et la séquence de transformation est différente, puisqu'il y a transformation complète en phase R.

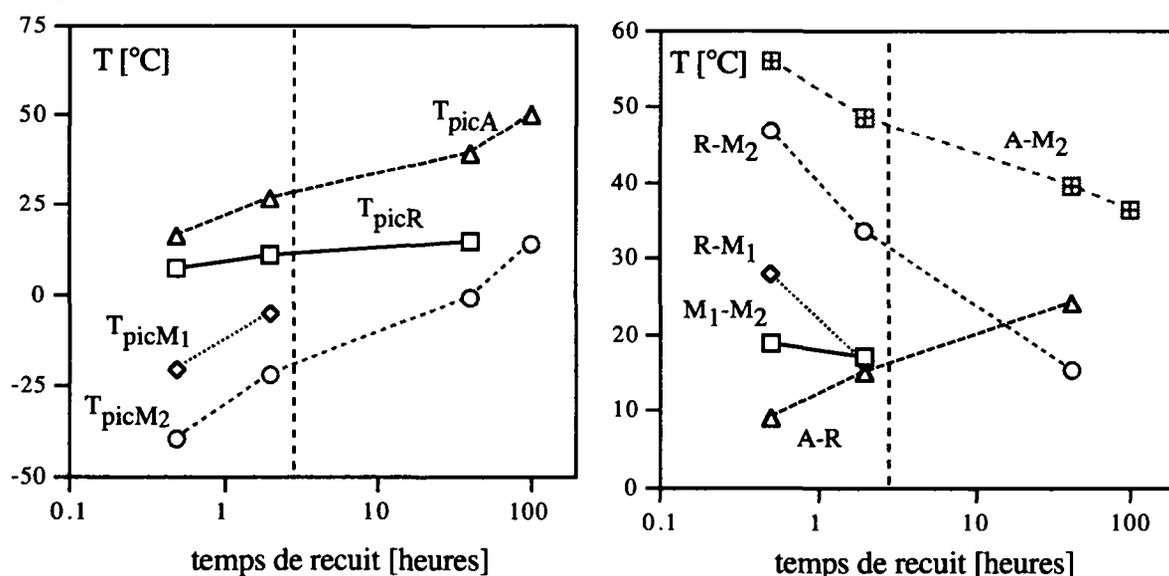


Figure 3.22 Evolution des températures des pics de transformation et des intervalles entre ces pics en fonction du temps du second recuit à 520°C .

La figure 3.22 met en évidence l'évolution globale de la transformation lorsque le temps de recuit augmente. L'augmentation de la température des pics est très nette en ce qui concerne les

pics M_2 et A, tandis que la température du pic R reste pratiquement inchangée. Les deux valeurs qui ont pu être mesurées sur le pic M_1 (après 0.5 et 2 heures) indiquent que l'évolution de ce pic est similaire à celle du pic M_2 . L'évolution des intervalles entre les températures des pics de transformation est instructive car cela montre que les intervalles entre les pics M_1 , M_2 et R (soit R- M_1 et R- M_2) diminuent de la même façon, c'est-à-dire que les deux transformations M se rapprochent aussi vite de R l'une que l'autre car il faut remarquer que l'intervalle qui les sépare (M_1 - M_2) évolue peu (1.5°C) lorsque le temps du second recuit à 520°C passe de 0.5 à 2 heures. Comme la température du pic de transformation R reste inchangée, le premier pic qui disparaît, lorsque le temps de traitement augmente, est le pic M_1 . Cela signifie également, que dans ces conditions, la stabilité de la phase R est supérieure à celle de la martensite M_1 .

Globalement, les effets d'hystérèse entre l'austénite et la martensite et entre la phase R et la martensite (A- M_2 et R- M_2) ont tendances à diminuer lorsque le temps de recuit augmente ce qui est l'inverse de l'hystérèse entre la phase R et l'austénite (A-R).

3.4.4 Mise en évidence d'une transformation multiple suite à d'autres traitements

Le paragraphe précédent a mis en évidence l'existence d'une transformation multiple, suite à des traitements thermiques doubles, ainsi que certaines de ses propriétés qui ont été mesurées dans le cas du traitement constitué d'une homogénéisation à 900°C suivi d'un recuit à 520°C . Ce paragraphe, en rappelant les traitements vus plus haut, présente divers traitements, doubles ou non, qui font apparaître une transformation multiple.

Tableau 3.8 Résumé des traitements provoquant l'apparition d'une transformation multiple.

| Type d'échantillon | Traitement |
|--------------------|--|
| A | $900^\circ\text{C} + 350^\circ\text{C} \leq T_{\text{recuit}} \leq 550^\circ\text{C} - 30 \text{ min}$ |
| B | $900^\circ\text{C} + 520 - 40 \text{ min}$ |
| C | $900^\circ\text{C} + 520^\circ\text{C} - 120 \text{ min}$ |
| D | $900^\circ\text{C} + \text{déformation } 9\% + 520^\circ\text{C} - 30 \text{ min}$ |
| E | $520^\circ\text{C} - 120 \text{ min}$ |
| F | $520^\circ\text{C} - 150 \text{ min}$ |
| G | $520^\circ\text{C} - 180 \text{ min}$ |
| H | $900^\circ\text{C} - \text{furnace cooled}$ |
| I | $900^\circ\text{C} - \text{furnace cooled} + 520^\circ\text{C} - 30 \text{ min}$ |
| J | $900^\circ\text{C} - 22\text{h} + 520^\circ\text{C} - 30 \text{ min}$ |

Dans ce tableau, le type d'échantillon A désigne les traitements présentés sur les figures 3.13 et 3.14. Dans cette catégorie, le traitement étudié ($900^\circ\text{C} + 520^\circ\text{C}$) avait été choisi pour des raisons de reproductibilité.

Tous les traitements présentés dans le tableau 3.8 sont à l'origine d'une transformation multiple. Celle-ci n'apparaît pas toujours comme constituée de trois étapes aussi bien marquées

que dans le cas présenté au paragraphe précédent (type d'échantillon A et C). En effet, comme cela a été observé (figure 3.13), certains traitements provoquent l'apparition de quatre pics (F, G) ou d'une transformation mal définie (H, I). Un exemple d'une transformation mal définie est donné sur la figure 3.23, dans le cas d'un échantillon traité à 900°C et refroidi dans le four. Des mesures effectuées en cycles partiels sur ces échantillons ont démontrés que la séquence de transformation dans les échantillons présentant 3 pics est toujours la même. Ce type de mesure n'est malheureusement pas envisageable dans les cas où la transformation est mal définie, ni dans les cas où il y a quatre pics car ceux-ci ne sont pas suffisamment séparés pour effectuer des cycles qui permettent de mettre en évidence les différents stades de transformation.

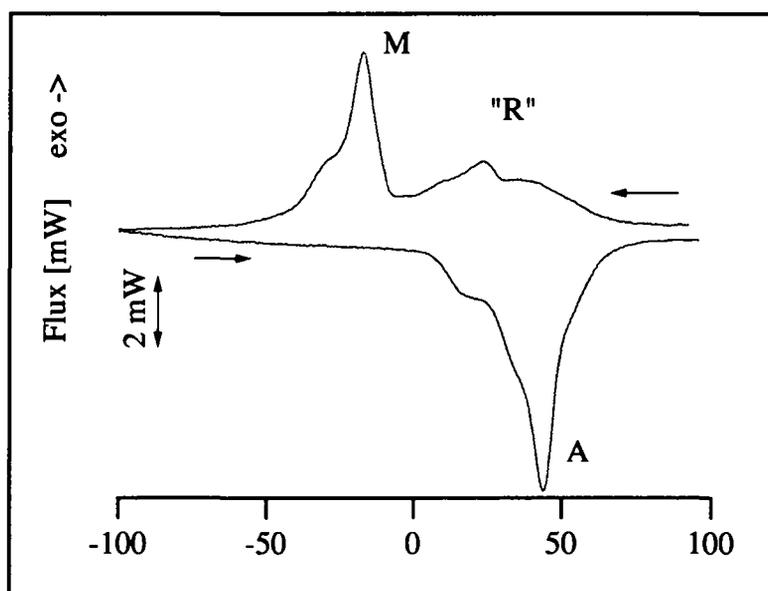


Figure 3.23 Mesure ATD réalisée sur un échantillon de type H, pour lequel la transformation est mal définie.

Le traitement de type D est inspiré d'un traitement proposé par Morawiec qui a observé une transformation multiple par ATD après un traitement à 500°C et 550°C dans un échantillon homogénéisé, ayant subi une déformation de 10% (Morawiec, 1994). Il s'agit donc de la confirmation de l'apparition d'une transformation multiple lorsque le second traitement est précédé d'une déformation.

Influence du temps de recuit à 520°C sur la transformation martensitique

Les résultats d'ATD obtenus après les traitements E, F et G (figure 3.24 d), e) et f)) sont un exemple de ce qui a été dit plus haut, c'est-à-dire des transformations multiples à partir desquelles il n'est pas toujours possible d'obtenir une information complète. D'autre part, la figure 3.24 montre la dépendance en fonction du temps de recuit à 520°C, et sans homogénéisation préalable, du déroulement de la transformation et le tableau 3.9 donne les différentes grandeurs obtenues à partir de ces résultats d'ATD. Ces résultats sont présentés en détail car il s'agit d'une série de traitements dont certains font apparaître la transformation multiple sans qu'il n'y ait de traitement d'homogénéisation. L'étude de l'apparition de cette

transformation multiple par la seule variation du temps de recuit s'inscrit donc dans le cadre général de cette étude.

Ces résultats montrent que le pic de transformation M_1 apparaît d'abord comme un épaulement du pic M_2 (figure 3.24 c)). Puis que cet épaulement se déplace, avec le temps de recuit, vers des températures plus élevées plus vite que le pic M_2 . Il apparaît également un épaulement (R_1) sur le flanc haute température du pic R alors que celui-ci ne change pas de place (figure 3.24 d)). A ce moment, quatre pics sont observables. Puis, lorsque le temps de recuit augmente encore, le pic M_1 rattrape le pic R, qui se déplace faiblement, mais dont l'épaulement est toujours plus marqué (figure 3.24 f)). Si le traitement est prolongé, (figure 3.24 g)), il n'apparaît plus qu'un pic M avec un épaulement lié à la phase R. Finalement, après 10 heures de traitement à 520°C, la transformation ne se manifeste plus que par un pic (avec un petit épaulement) correspondant à la transformation de l'austénite en martensite (figure 3.24 h)). La température de ce pic, qui est de 95.8 °C et 27.9°C plus élevée que les températures des pics R \rightarrow M et A \rightarrow R relevées après 30 minutes de traitement, n'évolue que très peu lorsque le temps de recuit passe de 10 à 100 heures, juste suffisamment pour que la transformation en phase R ne se manifeste plus du tout (figure 3.24 i)).

Tableau 3.9 Températures caractéristiques et enthalpies de transformation, mesurées lors du refroidissement, après un traitement à 520°C de durée variable, sans homogénéisation préalable.

| Durée du traitement à 520°C | $T_{\text{pic R}}$ [°C] | $T_{\text{pic M}_1}$ [°C] | $T_{\text{pic M}_2}$ [°C] | ΔH_{cool} [J/g] |
|-----------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 0.5 | 4.6 | | -63.3 | 18.0 |
| 1 | 6.7 | | -50.3 | 19.0 |
| 1.5 | 6.7 | | -43.3 | 20.1 |
| 2 | 7.6 | -16.6 | -39.5 | 20.9 |
| 2.5 | 7.6 | -7.4 | -35.5 | 21.5 |
| 3 | 8.6 | -2.4 | -32.5 | 22.1 |
| 7 | 34.7 | | 27.2 | 25.8 |
| 10 | | | 32.5 | 26.2 |
| 100 | | | 35.5 | 26.6 |

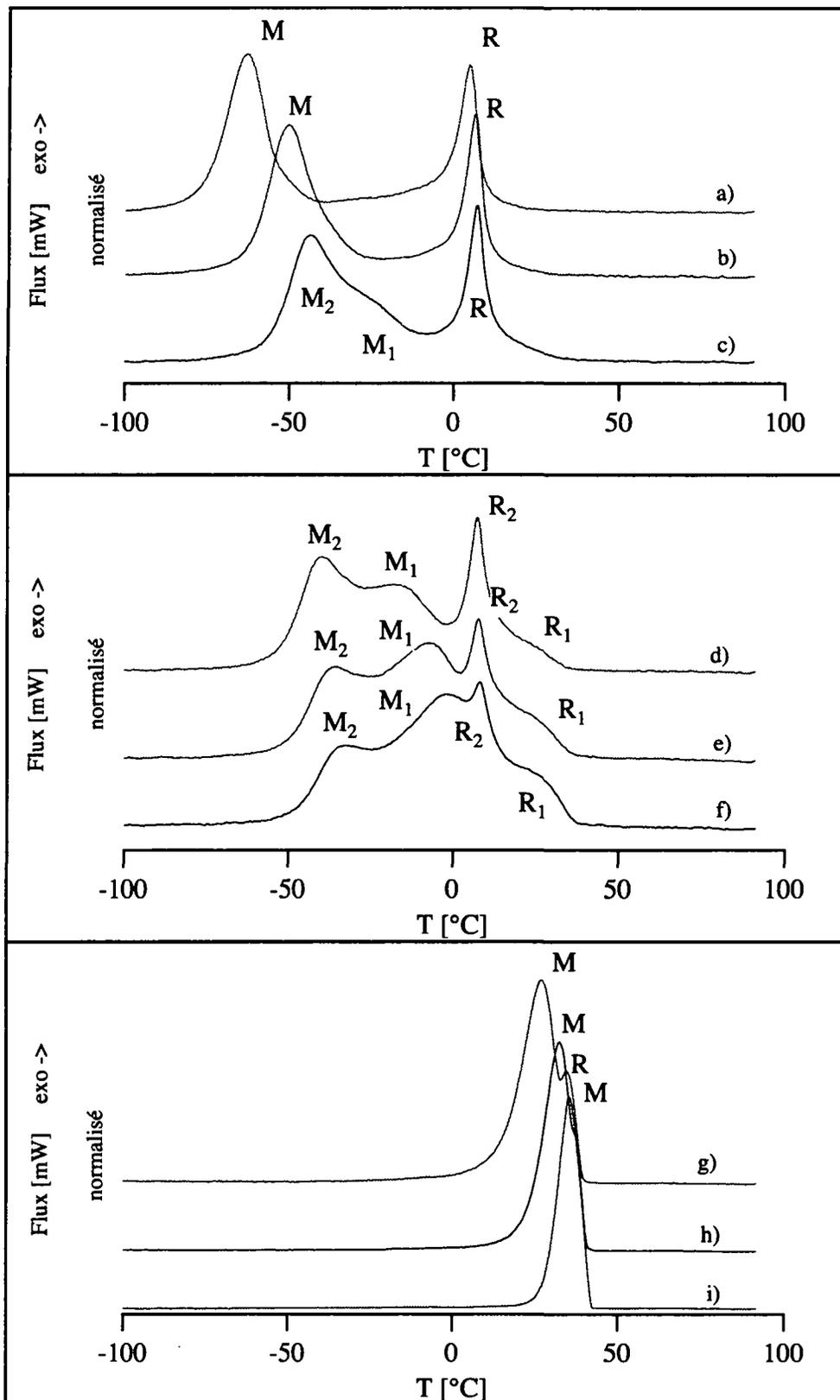


Figure 3.24 Analyses thermiques différentielles effectuées après un traitement à 520°C, sans homogénéisation préalable, de: a) 0.5h, b) 1h, c) 1.5h, d) 2h, e) 2.5h, f) 3h, g) 7h, h) 10h, i) 100h.

La mesure de l'enthalpie de transformation lors de la transformation directe est effectuée en prenant en compte les deux transformations (R et M). Lorsque l'austénite se transforme entièrement en phase R puis celle-ci en martensite, l'enthalpie de transformation est inférieure de 8.6 J/gr à ce qu'elle est lorsque la transformation de l'austénite en martensite est directe. L'augmentation régulière de la valeur de l'enthalpie peut être liée à l'évolution de la fraction volumique d'austénite qui se transforme en phase R avant de se transformer en martensite. Plus la fraction volumique transformée en phase R est faible, plus l'enthalpie de transformation est grande. Ceci montre que la transformation directe de l'austénite à la martensite demande davantage d'énergie que la transformation par la phase R, ou que la présence de contraintes internes résiduelles, lorsque le temps de recuit est court, favorise la transformation R qui nécessite alors une énergie d'activation plus faible.

Les valeurs des enthalpies de retransformation, obtenues sur les courbes d'ATD mesurées lors du réchauffement montre le même comportement, et un pic possédant un épaulement sur son flanc haute température est observé lorsque la durée du traitement n'excède pas 10 heures.

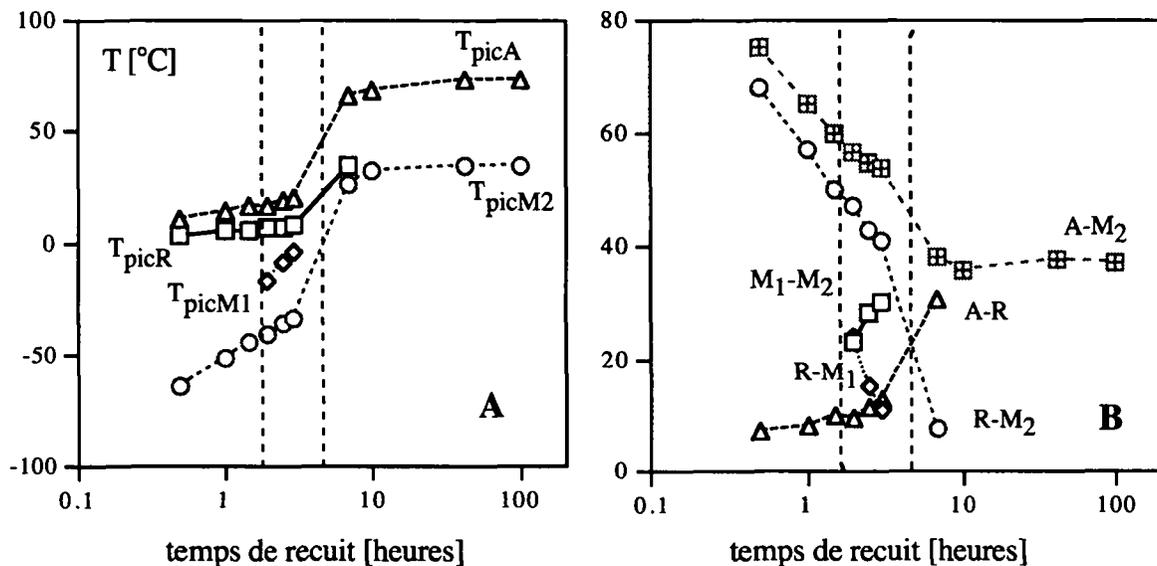


Figure 3.25 Evolution des températures des pics de transformation (A) et des intervalles entre ces pics (B) en fonction du temps de recuit à 520°C, sans homogénéisation préalable.

La figure 3.25 montre l'évolution des températures des pics liés aux diverses transformations de phase ainsi que l'évolution des différentes hystérèses. L'intervalle délimité par les traitillés délimite les cas où la transformation est multiple.

Ce graphe montre que l'évolution de la température du pic A est faible (10°C) entre 0.5 et 3 heures de recuit et qu'elle augmente brusquement de 44°C pour atteindre un niveau constant lorsque le temps de recuit passe à 7 heures et plus. Concernant M (M₂)⁽⁵⁾, l'évolution au cours des 3 premières heures de recuit est à nouveau plus faible (31°C) que lors du passage de 3 à 7 heures de recuit, pour lequel une augmentation de 60°C est mesurée. Ceci est également observé sur le pic R (4°C et 26°C).

⁽⁵⁾ Lorsque la transformation cesse d'être multiple, on considère que c'est M₂ qui devient M.

L'observation de l'évolution des hystérèses permet de remarquer que comme avant (§3.4.3) l'hystérèse entre A et R augmente, de même que la différence entre M_1 et M_2 , alors que les différences A- M_2 et R- M_2 diminuent. Ces graphes montrent encore qu'à partir de 7 heures de traitement, la transformation n'évolue plus de façon sensible.

3.5 Disparition de la transformation multiple

La disparition de la transformation multiple a déjà été constatée dans deux cas (§3.4.3 et §3.4.4) dont le point commun est l'augmentation du temps de recuit lors du traitement à 520°C. Dans le premier cas (traitements doubles, §3.4.3) lorsque le temps du second recuit atteint 41 heures, la transformation multiple disparaît (figure 3.21), alors que dans le second cas (apparition de la transformation multiple sans traitement d'homogénéisation) la disparition est observée après 7 heures de traitement. Il faut remarquer que dans ces deux cas, les caractéristiques de la transformation de phase après la disparition de la transformation multiple sont très différentes de ce qui peut être observé à la suite de n'importe quel autre traitement effectué au cours de cette étude, mais sont assez similaires entre eux.

Ceci n'est pas le cas si la disparition de la transformation multiple est provoquée par un nouveau traitement d'homogénéisation. Dans ce cas, la transformation se déroule à nouveau comme sur la figure 3.5 et il n'est pas possible de la distinguer du cas où l'échantillon n'aurait subi que le traitement d'homogénéisation. La figure 3.26 montre la superposition des mesures ATD effectuées directement après un traitement d'homogénéisation et dans le cas où la transformation multiple a été effacée par un nouveau traitement d'homogénéisation.

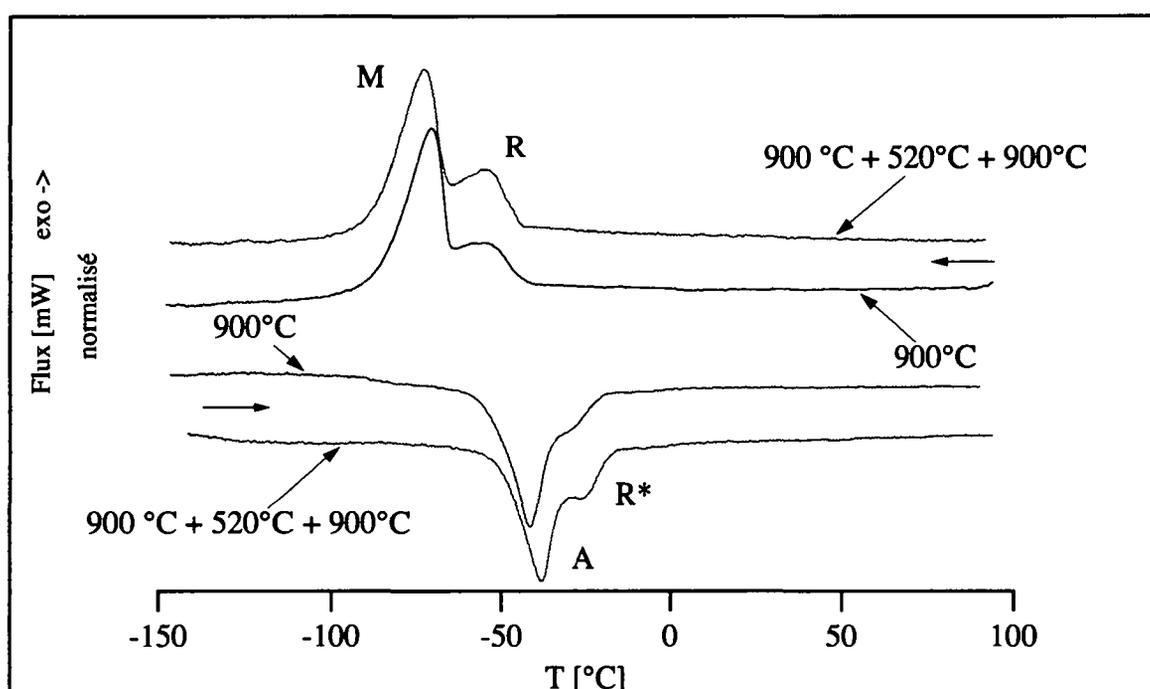


Figure 3.26 Comparaison des ATD obtenues après les traitements d'homogénéisation et le traitement de 900°C + 520°C + 900°C, qui permet de faire disparaître la transformation multiple.

Les enthalpies de transformation sont également les mêmes, ce qui laisse penser que ce traitement d'homogénéisation a pour effet d'annihiler complètement d'éventuels effets liés au second traitement à 520°C, justifiant par ailleurs le choix de ce traitement comme traitement permettant d'obtenir un matériau de référence, puisqu'il efface tout effet lié à d'éventuels traitements précédants.

3.6 Discussion

Sans traitement d'homogénéisation

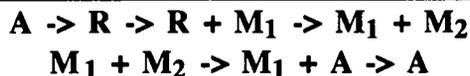
La première partie de l'étude du comportement d'un fil nickel-titane binaire contenant 51.14 at.% de nickel, en fonction de son traitement thermomécanique, a mis en évidence quelques petites différences de comportement entre les fils de différents diamètres. Toutefois, elles sont très probablement liées à un taux de contrainte résiduel plutôt qu'à un effet de taille. La suite de l'étude a donc été réalisée sur le fil d'origine, dont le diamètre est de 1.52 mm. L'influence du traitement thermique sur ce fil a permis de mettre en évidence deux domaines de températures de recuits. Le premier est constitué des recuits effectués au-dessous de 500°C, pour lequel la transformation a lieu en deux étapes complètes (R+M) tandis que dans le second domaine, pour des recuits effectués au-dessus de 550°C, la transformation ne fait apparaître qu'une transformation partielle en phase R. C'est à partir de cette température critique de 550°C que les températures caractéristiques de la transformation diminuent avant de se stabiliser dès que la température de recuit est supérieure à 700°C. Un tel comportement des grandeurs caractéristiques de la transformation en fonction de la température de recuit a également été mis en évidence par Todoroki ou par Liu (Todoroki, 1987; Liu, 1990c). Abujudom a aussi montré qu'un écrouissage a pour effet de diminuer les températures d'apparition de la martensite mais à favoriser l'apparition de la phase R (Abujudom, 1990), ce qui est conforme à nos observations où tant que la recristallisation n'a pas lieu, la phase R apparaît. Ce type d'observations a également été reporté par Yu, qui montre que les contraintes résiduelles provoquent, en plus de ces effets, un élargissement de l'intervalle de transformation (Yu, 1992). D'autre part, Fukuda a montré que la phase R nucléée préférentiellement sur des inhomogénéités de la microstructure comme par exemple, des dislocations ou des précipités, ce qui confirme encore l'importance du traitement thermique sur la transformation martensitique et sur l'apparition de la phase R (Fukuda, 1992).

Cette limite est également observable sur les autres caractéristiques de la transformation comme l'hystérèse ou les intervalles de transformation. Le cas le plus frappant est observé sur l'hystérèse de transformation (figure 3.10) où la température de 550°C est celle à partir de laquelle l'hystérèse est constante, quel que soit la température de traitement. Celle-ci étant principalement liée aux phénomènes irréversibles qui se produisent au cours de la transformation, ce qui signifie que la microstructure des échantillons recuits à 550°C, ou plus haut, doit être très similaire. Ceci permet d'affirmer que cette température de 550°C correspond, comme cela a été mentionné plus tôt, à la température de recristallisation de l'alliage.

Avec un traitement d'homogénéisation

L'application d'un traitement thermique double sur cet alliage a été imaginé afin d'éviter tout effet, dans le comportement de la transformation martensitique, lié à des contraintes résiduelles non quantifiées. Ceci a eu pour effet de mettre en évidence un nouveau type de transformation

appelé transformation de phase multiple. La séquence de transformation au cours de cette transformation a pu être déterminée grâce à l'utilisation de mesures en cycles partiels. Cette séquence est la suivante:



Les températures de traitement utilisées suite à l'homogénéisation du matériau sont susceptibles de provoquer l'apparition de précipités, qui pourraient être à l'origine de l'apparition de la transformation multiple (Nishida, 1986a; Favier, 1993).

La remarquable stabilité des températures de transformation en fonction du nombre de cycles thermiques a été mise en évidence par des cyclages thermiques jusqu'à 100 cycles. Cela semble montrer que la transformation se déroule sans affecter la microstructure, c'est-à-dire sans production de défauts. Ceci est contraire à ce qui est généralement observé. En effet, au cours des premiers cycles thermiques, les températures caractéristiques de la transformation diminuent habituellement de façon importante puisque dans certain cas, cette diminution peut être de l'ordre de quelques degrés par cycle au cours des premiers cycles thermiques (Moberly, 1990). Toutefois, cet effet est plus marqué dans des alliages riches en titane (Miyazaki, 1986a) que dans les alliages riches en nickel où Tadaki a montré qu'il fallait effectuer 3000 cycles thermiques pour obtenir une diminution des températures d'apparition de la martensite d'environ 20 degrés (Tadaki, 1987). Par ailleurs, Airoidi a montré que les températures de transformation dans un alliage Ti-50.6at.% Ni varient d'environ 10°C au cours des 15 premiers cycles thermiques et qu'il apparaît une transformation multiple après 5 cycles thermiques. Contrairement à ce qui a été montré dans ce travail, Airoidi a montré que la hauteur relative ainsi que les températures d'apparition des pics évoluent très fortement entre le 10^{ème} et le 15^{ème} cycle. L'évolution de la transformation multiple, observée au cours de ce travail, s'oppose aux résultats obtenus par Airoidi, mais est comparable à ce qui est habituellement observé dans le même type d'échantillons (riches en nickel) présentant une transformation "classique".

La mise en évidence d'un comportement identiques des températures de transformation lorsque la température de recuit est variée entre 350°C et 650°C que l'échantillon ait été préalablement homogénéisé ou non, indique que la restauration de la microstructure et l'appauvrissement en nickel de la matrice, par l'apparition de précipités, ont un effet identique sur la transformation. Ceci est d'autant plus remarquable, que dans les deux expériences, il existe une température critique, qui est la température de recristallisation dans un cas, et la température à partir de laquelle la précipitation de la phase Ni₄Ti₃ n'apparaît plus dans l'autre cas. L'évolution des températures caractéristiques de la transformation sont comparables avec celles reportées par Saburi ou Miyazaki, qui ont également montrés que suite à un traitement d'homogénéisation, l'effet d'un recuit provoque d'abord l'augmentation des températures caractéristiques puis leur diminution (Miyazaki, 1982; Saburi, 1982).

Cette étude a montré que si la transformation multiple apparaît de façon reproductible après un traitement thermique double (900°C + 520°C), elle peut également apparaître après un traitement de recuit à 520°C dont la durée est comprise entre 1.5 et 3 heures. C'est d'ailleurs en variant le temps de recuit que l'ordre d'apparition des pics a pu être mis en évidence, le pic M₁ étant maintenant considéré comme une partie de la transformation martensitique R → M se déroulant

à une température plus élevée, et non pas le pic M_2 comme étant une partie de la transformation $R \rightarrow M$ se déroulant à plus basse température.

Toutes les observations effectuées en ATD ne permettent pas de distinguer de différences entre les transformations multiples apparaissant après divers traitements. La nature de la transformation multiple est donc considérée comme étant la même dans tous les cas observés au cours de ce travail.

Il faut encore noter qu'au cours de ce travail la transformation multiple a été observée dans des échantillons ayant subi un traitement d'homogénéisation suivi d'une déformation plastique de l'ordre de 10% et un recuit final à 520°C. Ce type de traitement est très similaire au traitement que le fil est susceptible de subir au cours de son tréfilage. En effet, à chaque fois que le fil subi environs 40% de déformation par tréfilage, il est traité à 700°C, avant que le tréfilage ne reprenne. Mais, si le taux de déformation nécessaire pour obtenir le diamètre souhaité est alors d'environ 10%, et qu'un traitement de recuit est effectué dans le but d'obtenir les températures de transformation finales, il se peut que celui-ci provoque l'apparition de la transformation multiple.

CHAPITRE 4 Caractérisation de la transformation multiple par frottement interne, résistivité électrique et mesure de fréquence de vibration

La mise en évidence de la transformation multiple par analyse thermique différentielle a permis de déterminer la séquence d'apparition des différentes phases au cours de la transformation martensitique. Cette analyse doit être complétée afin de confirmer, par des mesures également sensibles à ces différentes phases, que les séquences de transformation proposées sont bien celles qui apparaissent. Les mesures de résistance électrique et de fréquence, effectuées en même temps que celles du frottement interne, seront utilisées dans ce but. La mesure du frottement interne, étant une mesure dynamique, est susceptible d'apporter des informations complémentaires concernant le mouvement des interfaces et des dislocations au cours de la transformation.

4.1 Frottement interne (FI) dans les alliages NiTi

L'installation utilisée (décrite au §2.3.2) permet d'effectuer simultanément les mesures du frottement interne (Q^{-1}), de la fréquence propre de vibration (f), du changement de forme (ΔL et décentrage Z) ainsi que de la résistance électrique (R) en fonction de la température.

Chacune de ces mesures apporte un éclairage différent sur les processus microscopiques ou l'état de la microstructure au cours de la transformation. La résistance électrique est extrêmement sensible à la nature des phases présentes dans l'échantillon (chapitre 1, §1.4). En effet, lorsque la phase R apparaît, la résistance électrique augmente, en revanche lorsque l'apparition de la martensite a lieu, la résistance chute fortement et continue de décroître avec la température (Hwang, 1983b; Otsuka, 1990). La résistance électrique permet donc de distinguer les phases martensitiques et R. La fréquence propre de vibration est sensible à toutes les modifications structurales qui influencent le module d'élasticité. En fait, toute variation de la fréquence propre est proportionnelle à une modification du module de cisaillement ($f^2 \sim G$), de sorte que dès que la transformation démarre, une variation de la fréquence est mesurée.

La mesure du frottement interne (Q^{-1}) est extrêmement sensible à l'évolution de la microstructure mais également à la présence et à la mobilité des défauts cristallins. Il sera donc en particulier sensible à la présence d'interfaces entre l'austénite et la martensite ou entre variantes dans la martensite. En effet, dès que des interfaces sont créées celles-ci bougent sous l'effet de la progression de la transformation et de la contrainte de mesure, dissipent de l'énergie et provoquent l'augmentation de Q^{-1} , qui peut alors présenter, au cours d'une mesure réalisée en fonction de la température, un ou deux maxima (figure 4.1) au cours de la transformation.

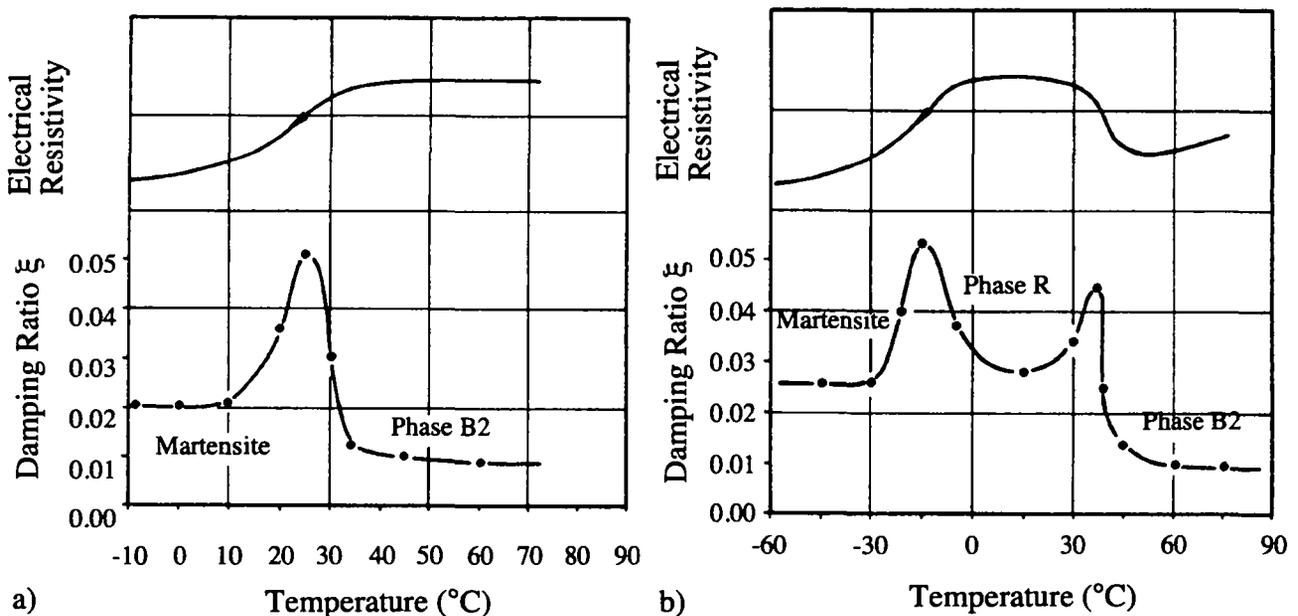


Figure 4.1 Courbes de frottement interne et de résistivité électrique montrant: a) la transformation A → M dans un alliage $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$ et b) la transformation A → R → M dans un alliage $Ti_{49}Ni_{51}$ (Lin, 1993b).

Lorsque la transformation est terminée, le niveau du frottement interne reste très supérieur à celui qui est mesuré dans l'austénite (Lin, 1993b). Ces matériaux dissipent donc une grande

quantité d'énergie au cours de la transformation martensitique mais également lorsqu'ils sont en phase martensitique, par le mouvement des interfaces martensite-martensite, ou des défauts mobiles comme les défauts de transformation (micromacles dans le NiTi). Lorsque la transformation fait apparaître de la phase R, le maximum du pic de FI correspondant à la transformation de l'austénite en phase R est associé à un minimum de la fréquence de résonance, ce qui, selon Mercier (Mercier, 1979) n'est pas le cas de la transformation R → M. En plus des pics de transformation, il apparaît généralement au cours d'une mesure effectuée en fonction de la température un pic de frottement interne, dont le maximum se situe autour de -70°C. Ce pic a été étudié par Zhu, qui a montré qu'il est lié à un mécanisme de relaxation, dont l'origine probable est le mouvement de dislocations ancrées à certains défauts, dans la martensite (Zhu, 1989).

Considérant une courbe de frottement interne, celle-ci peut, selon Van Humbeeck et Stoiber, être séparée en trois composantes (Stoiber, 1993; Van Humbeeck, 1995b). La première, la composante intrinsèque Q^{-1}_{int} , est due aux contributions de chaque phase. Elle est sensible à la microstructure et particulièrement dans la phase martensitique, puisque celle-ci contient une forte densité d'interfaces et de défauts mobiles. La seconde composante, Q^{-1}_{TP} , est liée aux mécanismes de la transformation de phase (TP), tandis que la troisième, Q^{-1}_{Tr} , dépend de la cinétique de transformation. Il est généralement admis que cette contribution est proportionnelle à la fraction volumique transformée par unité de temps. Le frottement interne total est donc égal à la somme de trois contributions:

$$Q^{-1}_{tot} = Q^{-1}_{Tr} + Q^{-1}_{TP} + Q^{-1}_{int} \quad (4.1)$$

La figure 4.2 représente schématiquement cette décomposition du frottement interne au cours d'une transformation martensitique, et met en évidence l'importance relative de chaque contribution.

Le terme Q^{-1}_{Tr} dépend de la vitesse de variation de la température (\dot{T}) et n'apparaît pas en conditions isothermes ($\dot{T} = 0$). Q^{-1}_{TP} et Q^{-1}_{int} , par contre, sont indépendants de la vitesse de variation de la température et, dans le présent travail, ces deux termes seront regroupés en un seul terme indépendant de \dot{T} , appelé Q^{-1}_{isoth} .

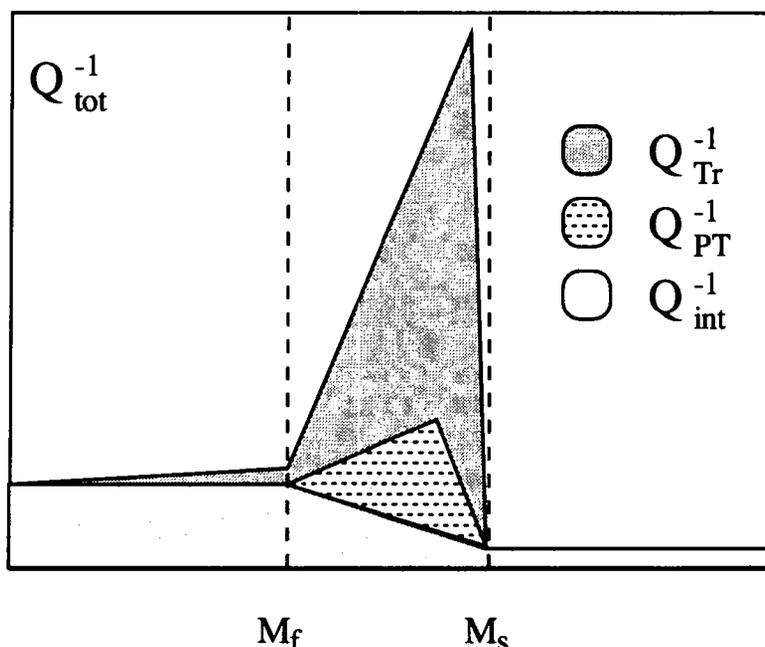


Figure 4.2 Représentation schématique des différentes contributions à Q^{-1}_{tot} au cours d'une transformation martensitique (Van Humbeeck, 1995b).

Au cours de cette étude, Q^{-1} sera ainsi décomposé en seulement deux composantes, Q^{-1}_{Tr} et Q^{-1}_{isoth} .

4.2 Transformation "normale"

Comme cela a été décrit plus haut, la figure 4.3 présente l'évolution, au cours de la transformation directe (refroidissement), de Q^{-1} , R , ΔL , f et Z , dans le cas d'une mesure effectuée sur un échantillon homogénéisé à 900°C puis recuit à 520°C pendant 41 heures (échantillon de type K⁽¹⁾). Sur cette figure, la résistance électrique a été normalisée alors que les autres grandeurs sont présentées telles que mesurées. L'évolution de la variation de la longueur de l'échantillon est entachée d'une erreur car il faut tenir compte de la variation de la grandeur de la machine (partie qui se trouve dans le bain d'azote), qui est à l'origine de la pente constante qui est observée. Cette figure fait clairement apparaître deux pics de frottement interne au cours de la transformation dont le premier est associé à une élévation de la résistance, tandis que le second survient au moment où celle-ci chute. La mesure de Q^{-1} met ainsi en évidence deux stades successifs de transformation, qu'il est possible de relier, par comparaison avec la mesure de résistance, à la transformation R et à la transformation M respectivement.

La caractérisation, dans le cadre de la transition multiple, de la transformation martensitique par la mesure de Q^{-1} sera présentée au paragraphe 4.3, alors que les résultats des mesures de résistance électrique et de fréquence feront l'objet d'une étude séparée (paragraphe 4.5) où la correspondance entre les événements mesurés par ces deux grandeurs physiques et la transformation martensitique, multiple ou non, sera examinée plus en détails.

⁽¹⁾ Lorsque le type d'échantillons est indiqué par une lettre majuscule, celle-ci se réfère au tableau 4.1, §4.4.1.

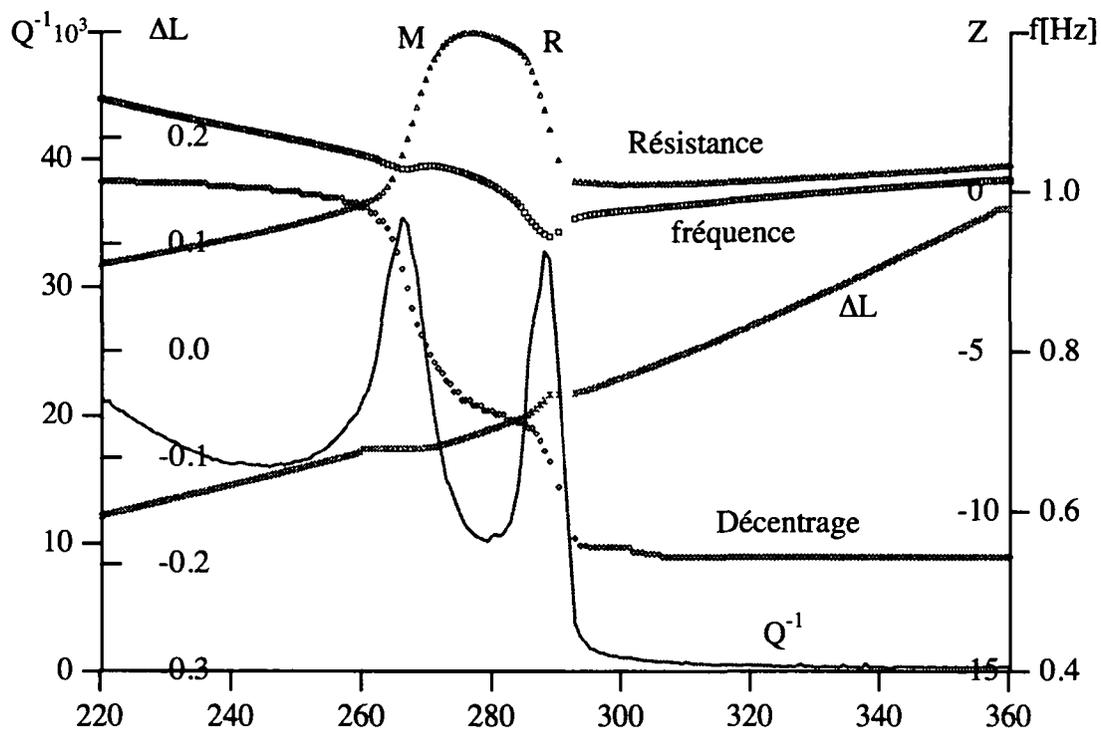


Figure 4.3 Superposition des différentes grandeurs mesurées au cours du refroidissement dans un échantillon de type K ($900^{\circ}\text{C} + 520^{\circ}\text{C}-41\text{h}$), présentant une transformation complète en phase R suivie de la transformation en phase martensitique.

4.3 Transformation multiple

Ce paragraphe présente d'abord la correspondance qu'il y a entre les événements observés sur les différentes grandeurs physiques mesurées simultanément au cours de la transformation multiple. Puis, le paragraphe 4.3.2 présente la comparaison entre une mesure effectuée par ATD et la mesure de Q^{-1} , de la résistance électrique ainsi que de la fréquence de résonance au cours de la transformation multiple.

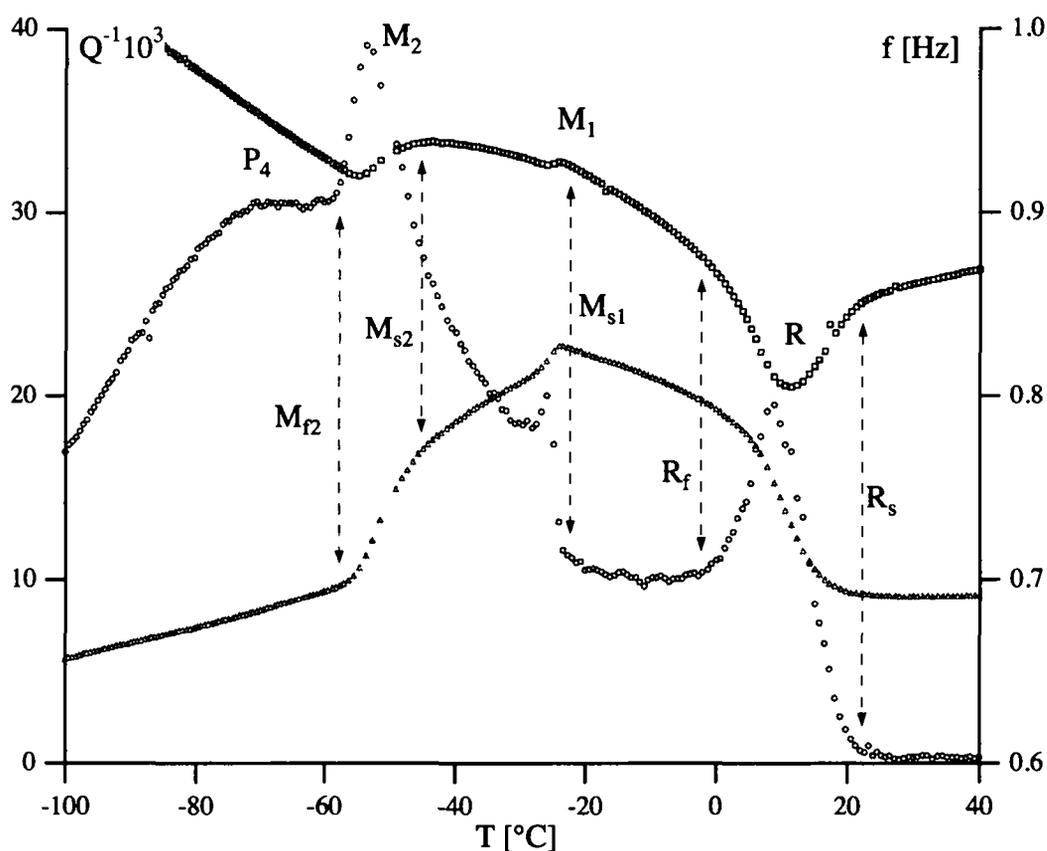
4.3.1 Comparaison de Q^{-1} , R, f, ΔL et Z

La figure 4.4 montre, comme la figure 4.3, la variation des différentes grandeurs citées plus haut au cours de la transformation multiple, observées après un traitement double $900^{\circ}\text{C} + 520^{\circ}\text{C}$ ⁽²⁾. Ces deux graphes (figure 4.4 a) et b)) permettent de mettre en évidence la parfaite correspondance entre les événements observés sur la mesure de ces différentes grandeurs physique. La mesure de Q^{-1} fait apparaître clairement quatre pics, qui sont nommés en fonction de leur température lors du refroidissement R, M_1 , M_2 et P_4 . Le quatrième pic (P_4) a son maximum aux environs de -70°C et correspond au pic de relaxation qui est souvent mesuré dans

⁽²⁾ Au cours d'un traitement double, seul le temps de recuit lors du second traitement peu changer. En conséquence, seul le temps de celui-ci est mentionné lorsque cela est nécessaire. Sans mention particulière, le traitement double consiste en deux traitements de 30 minutes.

le nickel-titane (voir §4.1.1). Son maximum est important puisqu'il atteint $3 \cdot 10^{-2}$ et il apparaît, alors que la transformation martensitique n'est pas terminée, en déformant les pics M_1 et M_2 . Ce pic P_4 n'est accompagné d'aucune discontinuité des autres grandeurs physiques mesurées, ce qui permet d'affirmer qu'il n'est effectivement pas lié à la transformation de phase elle-même.

Ceci n'est pas le cas du premier pic (R) à environ 10°C , qui est dû à la transformation de l'austénite en phase R . La valeur de Q^{-1} au-dessus du pic ($T > R_s$) est très faible, puisqu'elle est de l'ordre de 10^{-5} , tandis que le niveau de Q^{-1} dans la phase R est d'environ 10^{-2} , le maximum du pic étant de $2 \cdot 10^{-2}$. Ce pic est accompagné d'un minimum de la fréquence de résonance, ainsi que d'une forte augmentation de la résistance électrique qui est la signature de l'apparition de la phase R .



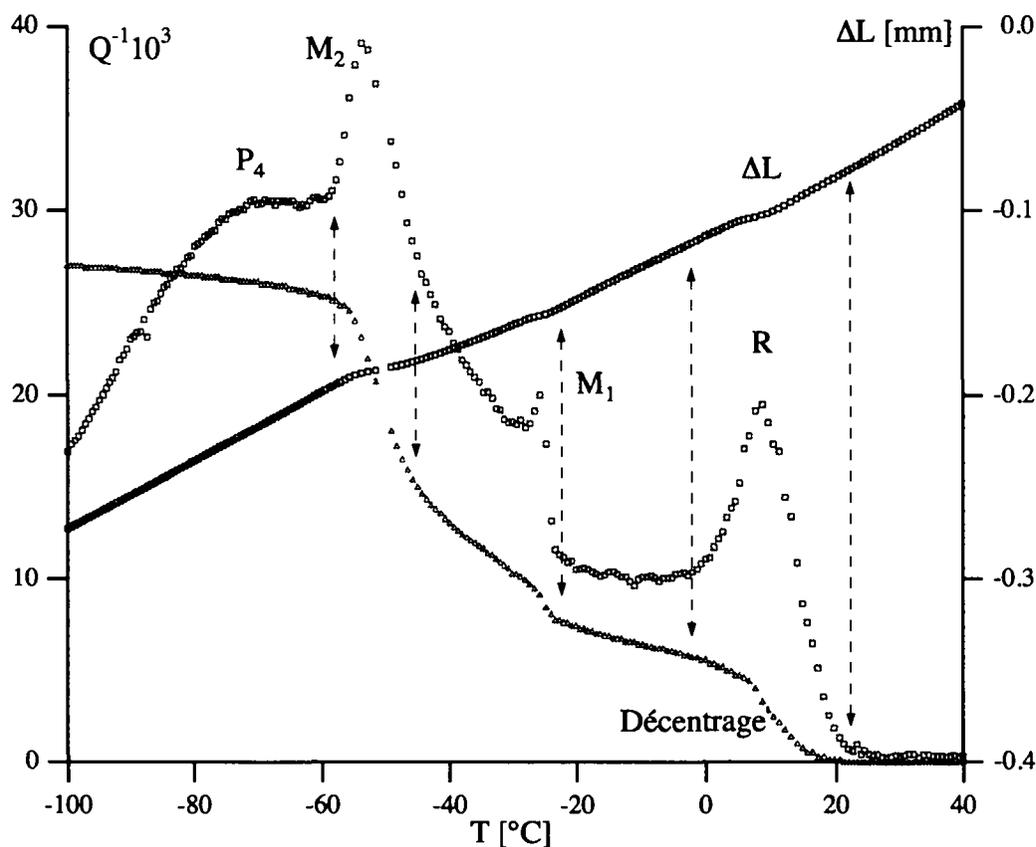
a)

Figure 4.4 Mesure simultanée de la fréquence de vibration (f), du frottement interne (Q^{-1}), de la résistance normalisée (R), de la variation de longueur (ΔL) et du décentrage (Z).

a) Q^{-1} , R et f .

Le second pic (M_1) apparaît à -25°C et correspond exactement au pic M_1 mesuré en ATD (figure 3.17). Son maximum est de $2 \cdot 10^{-2}$, mais il est clair que ce pic est déformé par la présence du pic P_4 . Au second pic observé sur Q^{-1} , correspond un minimum extrêmement peu marqué de la fréquence de résonance alors que la résistance électrique subit un changement important puisqu'elle commence de diminuer, ce qui est le signe de la disparition de la phase R et de l'apparition de la martensite.

Quant au troisième pic, apparaissant à -50°C , il correspond à la température du pic M_2 observée en ATD. Son maximum atteint $4 \cdot 10^{-2}$ ce qui est deux fois plus élevé que dans le cas du pic correspondant à la transformation R, mais, comme dans le cas du pic M_1 , celui-ci est superposé au pic de relaxation et se trouve donc partiellement caché et déformé. En faisant l'hypothèse que le mécanisme qui est à la base de ce pic est indépendant de la transformation M_2 , le maximum du pic M_2 peut être considéré comme étant égal à la somme des contributions liées à la transformation M_2 ainsi qu'aux phénomènes de relaxation.



b)

Figure 4.4 suite Mesure simultanée de la fréquence de vibration (f), du frottement interne (Q^{-1}), de la résistance normalisée (R), de la variation de longueur (ΔL) et du décentrage (Z).
b) Q^{-1} , ΔL et Z .

La présence du pic de relaxation rend la mise en évidence de la forme réelle des pics M_1 et M_2 , de même que la détermination des températures de début et de fin de chacune de ces transformations très difficile. Par ailleurs la soustraction d'un pic de type relaxation dans le but de séparer les deux mécanismes est extrêmement difficile car la quantification de ce fond dans la région des pics M_1 et M_2 est trop spéculative. Il n'est ainsi pas possible de les séparer de façon simple, ce qui empêche d'obtenir des informations concernant par exemple la cinétique de transformation.

Comparaison de Q^{-1} , Z et ΔL

Enfin, les mesures de décentrage et de variation de longueur de l'échantillon au cours de la transformation martensitique, montrent également trois stades. Ceci est très clair sur la mesure du décentrage où chaque pic de Q^{-1} est accompagné d'une variation nette du décentrage, celle-ci étant plus faible dans le cas du pic M_1 que dans les cas des pics R et M_2 . Bien que l'échantillon ne soit pas sous contrainte, il est toutefois soumis à une force de l'ordre de 200 grammes nécessaire au maintien de l'échantillon, qui est suffisante pour qu'une variation de la longueur soit mesurable au cours de la transformation. Ainsi la mesure de ΔL fait apparaître trois changements de pente simultanément aux trois pics. Les trois variations sont observées dans le même sens, c'est-à-dire que la longueur de l'échantillon augmente.

4.3.2 Comparaison entre les mesures de Q^{-1} et d'ATD

Afin de comparer dans le cadre de la transformation multiple les mesures de Q^{-1} , de la résistance électrique et de la fréquence de résonance à l'analyse thermique différentielle, la figure 4.5 montre la superposition de ces quatre mesures sur l'échantillon qui présente la transformation multiple type (échantillon $900^\circ\text{C} + 520^\circ\text{C}$). Les mesures de Q^{-1} et R sont normalisées, et trois lignes, en traitillé, ont été dessinées de façon à passer par les maxima des pics observés en ATD. Cette figure met en évidence une bonne correspondance entre le premier pic observé en ATD et le premier maximum de Q^{-1} (transformation R) alors que les deux pics suivants observés en ATD sont légèrement décalés (à plus haute température) par rapport aux maxima M_1 et M_2 mesurés par Q^{-1} . Simultanément au maximum lié à la phase R, la courbe de la résistance électrique s'infléchit pour atteindre un niveau correspondant à une transformation complète en phase R. Cette transformation est accompagnée d'une forte chute du module élastique, comme le montre l'évolution de la fréquence et son passage par un minimum. La parfaite simultanéité entre la première chute de résistivité ($T \sim 20^\circ\text{C}$), le décrochement de la fréquence de résonance et le début du pic M_1 mesuré par Q^{-1} ou son maximum en ATD est tout à fait remarquable et démontre que ces événements sont tous liés à la transformation M_1 . La chute de la résistance est une trace tout à fait caractéristique de la transformation $R \rightarrow M$, ce qui confirme que la transformation M_1 est liée à la disparition de la phase R et à l'apparition de la martensite.

La seconde chute de la résistance démarre lorsque le sommet du pic M_2 en ATD est atteint. Le maximum M_2 de Q^{-1} ainsi que le minimum de fréquence associé à cette transformation sont, comme cela a été dit plus haut, légèrement décalés vers les basses températures d'environ 12°C . Ce décalage peut avoir deux origines. La première est liée à la déformation des pics M_1 et M_2 par le pic de relaxation. Celle-ci est susceptible de provoquer un décalage apparent vers les basses températures. La seconde explication est la contribution des macles à Q^{-1} qui provoque un décalage de la courbe de FI par une dissipation d'énergie par le mouvement de macles, ou d'autres défauts présents dans la martensite, sous l'effet de la contrainte appliquée lors des expériences de frottement interne (Mari, 1995).

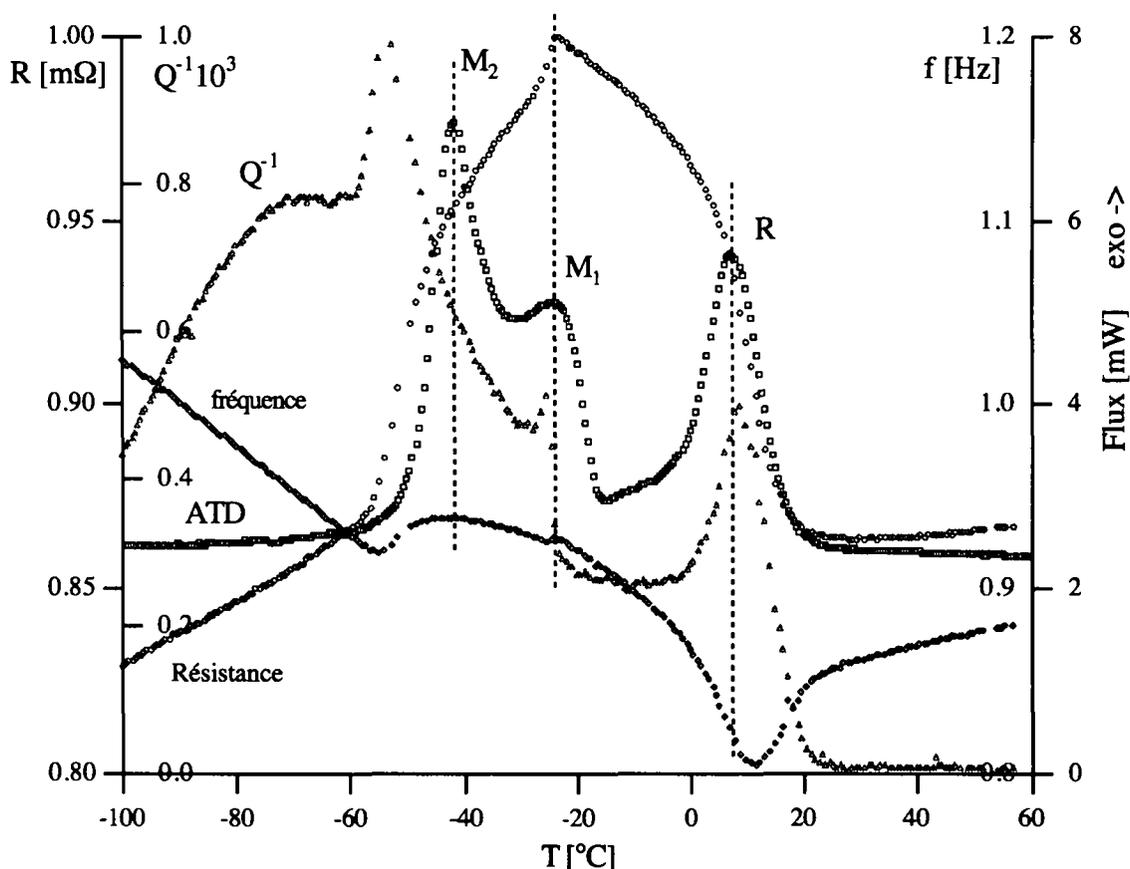


Figure 4.5 Superposition des mesures normalisées de Q^{-1} et R ainsi que des mesures de fréquence et d'ATD dans l'échantillon de type A.

4.4 Résistance électrique, fréquence de résonance propre et Q^{-1} au cours de la transformation martensitique, multiple ou non

Parmi les mesures simultanées effectuées au cours d'une mesure en FI, la résistance électrique R et la fréquence de résonance f ont démontrés leur adéquation à la caractérisation de la transformation martensitique. Ces deux grandeurs sont, en effet, particulièrement sensible aux changements de structure et varient dès qu'il apparaît une certaine fraction volumique de la nouvelle phase (§4.3).

4.4.1 Résistance électrique

L'évolution de la résistance, au cours du refroidissement, est particulièrement intéressante puisque la résistance augmente lorsque l'austénite se transforme en phase R, tandis qu'elle diminue dès l'apparition de la phase martensitique. La figure 4.6 permet de comparer l'évolution de la résistance dans les quatres types d'échantillons étudiés en FI.

Tableau 4.1 Résumé des traitements subi par les échantillons mesurés en FI.

| (4) | Traitement | Séquence de transformation |
|-----|----------------------|----------------------------|
| A | 900°C + 520°C - 0.5h | multiple |
| C | 900°C + 520°C - 2h | multiple |
| K | 900°C + 520°C - 41h | A -> R -> M, M -> A |
| L | 900°C + 520°C - 100h | A <-> M |

Les trois premières courbes, effectuées dans les échantillons de type A, C et K montrent clairement une montée rapide de la résistivité à 20°C (traitillé), qui atteint un plateau, qui n'est pas tout à fait constant, mais qui augmente encore un peu lorsque la température diminue. Ce plateau correspond à un échantillon se trouvant totalement transformé en phase R.

Dans les deux premiers échantillons, une brusque chute de résistance est suivie d'un palier durant lequel la résistance diminue encore faiblement, puis d'une seconde chute qui conduit à un niveau dont la variation avec la température est à nouveau ordinaire. Ces deux chutes de la résistance correspondent à l'apparition des deux pics M_1 et M_2 observés en ATD (figure 3.21).

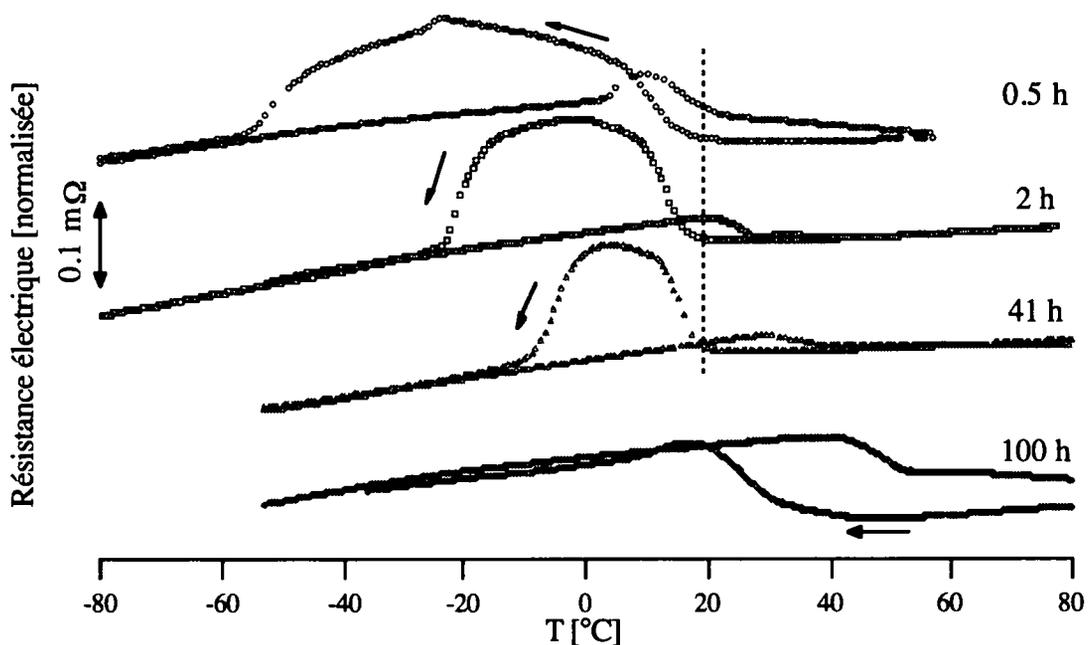


Figure 4.6 Résistance électrique en fonction de la température au cours de la transformation martensitique dans les échantillons de type A, C, K et L.

Dans l'échantillon de type K, la chute de la résistance s'effectue en une seule fois ce qui correspond parfaitement au cas idéal de la transformation R suivie de l'apparition de la martensite. Dans le cas de l'échantillon de type L, seul un petit pic de la résistance est observé lors du refroidissement. Ce pic, qui n'a pas de correspondant en ATD, peut être expliqué par

(4) Voir également le tableau 3.8 du chapitre 3.

l'apparition, simultanément à la transformation de l'austénite en martensite, d'une faible fraction volumique de phase R. Celle-ci se transformant aussitôt en martensite, il n'apparaît qu'un seul pic, lié à la superposition des deux transformations.

4.4.2 Fréquence de vibration propre

La figure suivante (figure 4.7) présente pour les mêmes échantillons que précédemment, l'évolution de la fréquence de résonance au cours des mesures en FI. Cette fréquence dépend essentiellement du module de cisaillement du matériau (chapitre 2, équations 2.3 et 2.4), dont l'évolution est ainsi directement observable par la mesure de la fréquence de vibration propre. Le module de cisaillement étant relié au module d'Young par un coefficient de proportionnalité (coefficient de Poisson), il suffit de connaître le module d'Young des phases austénite, R et martensite pour vérifier que le comportement de la fréquence est celui qui est attendu. Si le module d'Young de la phase austénite est d'environ 90 GPa, la détermination de ce module dans la martensite pose quelques problèmes. En effet, des mesures ont montré que l'évolution du module d'Young au cours de la transformation martensitique dépend énormément de l'orientation de la contrainte (Brill, 1991). Toutefois, des mesures de module effectuées sur des échantillons polycristallins (Bidaux, 1993) ont montré que celui-ci passe toujours par un minimum au cours de la transformation. La valeur de ce module ne peut finalement qu'être estimée à environ 40 GPa. Quant à la phase R, aucune référence bibliographique ne reporte la mesure d'une telle valeur. Toutefois, un adoucissement très importants des constantes élastiques juste au-dessus de la transformation martensitique a été mesuré par Mercier (Mercier, 1980) ce qui signifie que le module de la phase R est certainement inférieur à celui de l'austénite.

La figure 4.7 montre qu'au cours de la transformation de l'austénite en martensite (L), la fréquence passe par un minimum qui correspond au maximum mesuré par Q^{-1} avant d'augmenter et d'atteindre un niveau constant si le durcissement lié à la baisse de température est négligé. La transformation dans l'échantillon K se manifeste quant à elle par deux minima bien marqués, le plus important étant observé au cours de la transformation R. A nouveau chaque minimum est associé à un maximum de Q^{-1} . Ces deux résultats montrent clairement que les deux transformations A \rightarrow R et R \rightarrow M provoquent une chute de la fréquence de résonance.

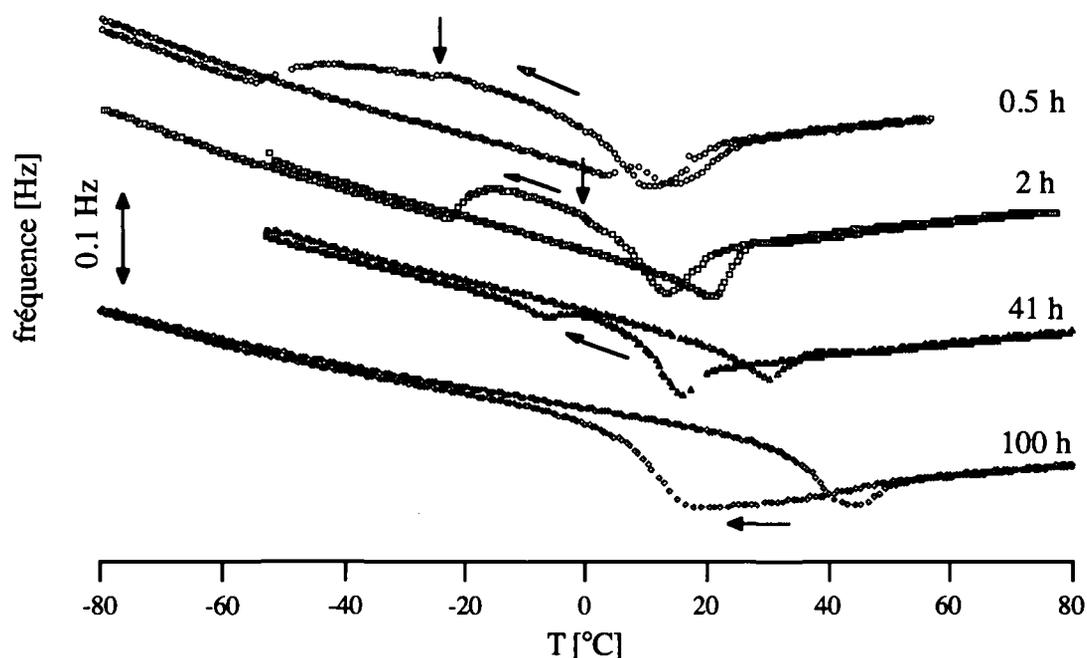


Figure 4.7 Fréquence de résonance (coordonnées relatives) en fonction de la température au cours de la transformation martensitique dans les échantillons de type A, C, K et L.

Dans les deux derniers échantillons A et C, le premier minimum, observé lors du refroidissement est, comme dans le cas précédent, lié à la phase R. Il est suivi d'une augmentation de la fréquence puis d'une première chute, indiquée par la flèche verticale, à la température du maximum du pic M_1 mesuré par Q^{-1} . A la température du pic M_2 apparaît ensuite un minimum très net, indiquant la fin de la transformation de la phase R en martensite.

Les valeurs absolues des fréquences de résonance sont données à trois températures dont deux sont choisies lors du refroidissement ($T = 50^\circ\text{C}$: 100% austénitique, $T = -50^\circ\text{C}$: 100% martensitique) et une lors du réchauffement ($T = 0^\circ\text{C}$: 100% martensitique) dans chaque échantillon dans le tableau suivant (tableau 4.2).

Tableau 4.2 Valeurs absolues des fréquences de résonances à trois températures dans les échantillons A, C, K et L.

| fréquence [Hz] | $T = 50^\circ\text{C}$ (directe) | $T = -50^\circ\text{C}$ (directe) | $T = 0^\circ\text{C}$ (inverse) |
|----------------|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| A | 0.873 | 1.1103 | 0.82527 |
| C | 1.0177 | 1.0802 | 0.9936 |
| K | 0.992 | 1.113 | 1.0354 |
| L | 0.905 | 1.0534 | 0.99327 |

Ces résultats sont directement comparables car les échantillons ont tous la même géométrie, et ont été mesurés dans les mêmes conditions, de sorte que la variation de la fréquence d'un échantillon à l'autre peut directement être attribuée à une variation de la microstructure.

La première observation est liée aux fréquences mesurées dans la martensite. Il est clair qu'à la température de -50°C , les différences sont très faibles et ne sont certainement pas significatives, ce qui montre que le module apparent de ces échantillons complètement transformés en martensite est le même. Ceci n'est plus le cas à 0°C où des différences importantes sont apparues, et qui montrent que l'échantillon A est apparemment le plus doux, tandis que les C, K et L sont nettement plus durs. Ceci est également observé à la température de 50°C , dans l'état austénitique. Apparemment, le traitement thermique influence la microstructure (module d'Young) au cours des 2 premières heures de traitement, mais son prolongement ne l'affecte que très peu.

4.4.3 Evolution de Q^{-1}

Ce paragraphe a pour but mettre en évidence une évolution de la microstructure des échantillons de type A, C, K et L, en présentant les mesures réalisées lors du réchauffement, celles effectuées lors du refroidissement ayant été présentées et traitées dans le paragraphe 4.3. Par ailleurs ces mesures qui ne mettent pas la transformation multiple en évidence, puisque celle-ci n'est observée qu'au refroidissement dans les échantillons A et C (figure 4.11), mettent davantage en évidence les niveaux de Q^{-1} dans les phases martensitique et austénitique que celles présentées plus tôt (§4.3).

Sur cette figure, la mesure effectuée dans un échantillon de type A, ayant subi un traitement supplémentaire d'homogénéisation à 900°C suivi d'une trempe, a été ajoutée ($900^{\circ}\text{C} + 520^{\circ}\text{C} + 900^{\circ}\text{C} - \text{W.Q.}$). Elle permet de constater que dans ce cas, le pic de relaxation ne peut pas apparaître, car la transformation n'est pas encore terminée, et que les mécanismes qui lui sont associés ne sont donc pas encore actifs, bien que la fin du pic ait une certaine tendance à s'élargir (sur son flanc basse température), ce qui pourrait correspondre à une certaine quantité d'énergie dissipée par les mécanismes qui sont à l'origine de la relaxation.

La comparaison avec les quatre autres mesures met clairement en évidence une variation du niveau de Q^{-1} dans la martensite, son niveau après la transformation ou après le pic de relaxation étant le plus bas dans l'échantillon homogénéisé. Celui-ci diminue lorsque le temps de recuit à 520°C augmente, et cette évolution est la plus remarquable entre les échantillons A (0.5h) et C (2h) ainsi qu'entre les échantillons K (41h) et L (100h) alors qu'elle est assez faible entre C et K.

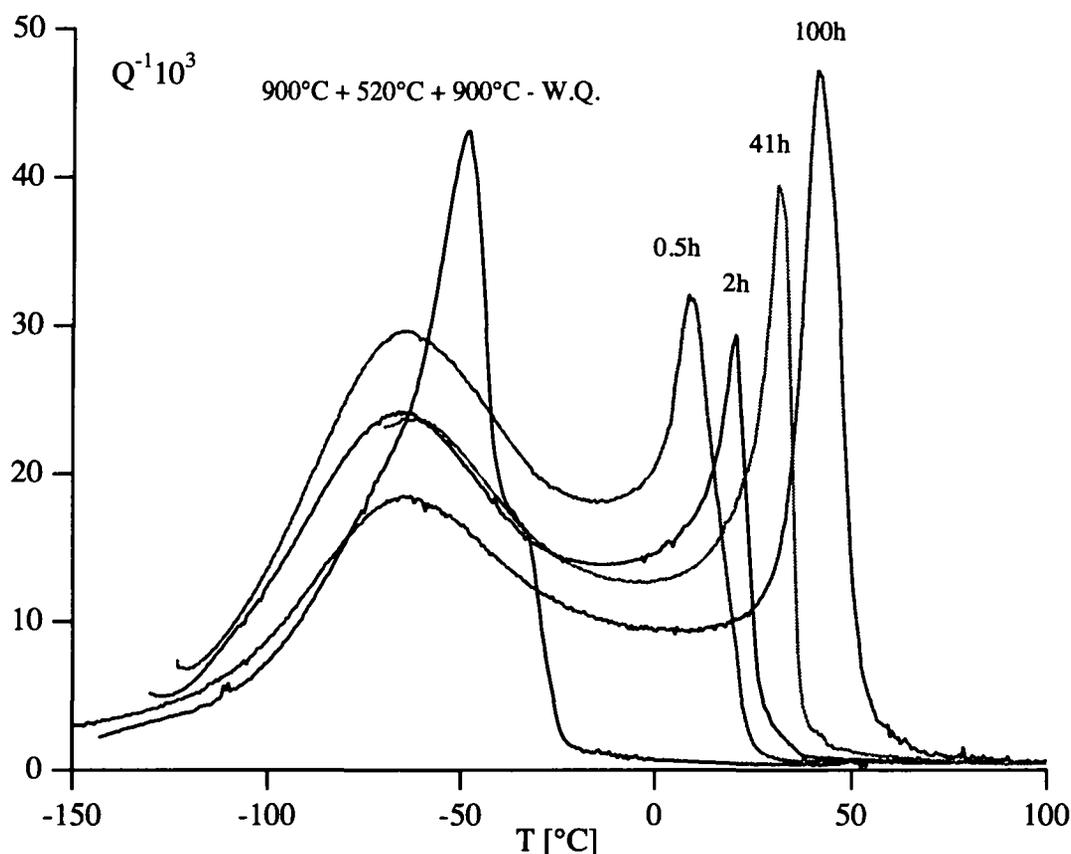


Figure 4.8 Mesure de Q^{-1} dans les échantillons de type A, C, K et L au cours du réchauffement. Les échantillons ont été homogénéisés puis recuit à 520°C pendant différents temps. L'échantillon $900^{\circ}\text{C} + 520^{\circ}\text{C} + 900^{\circ}\text{C}$ a subi suite à un traitement du type A, un nouveau traitement d'homogénéisation.

Suivant l'interprétation de Zhu (Zhu, 1989), l'amplitude du pic de relaxation doit dépendre de la concentration des défauts ponctuels (lacunes structurales) car ceux-ci peuvent ancrer les dislocations et donc être à l'origine d'un Q^{-1} élevé. Lorsque le temps de recuit augmente deux phénomènes se produisent alors, le premier est la disparition des lacunes structurales par la précipitation, le second étant la ségrégation de celles-ci sur les dislocations, provoquant leur blocage. Ces deux mécanismes sont susceptibles d'expliquer la chute de Q^{-1} qui est observée lorsque le temps de recuit augmente.

4.5 Décomposition de Q^{-1} en Q^{-1}_{Tr} et Q^{-1}_{isoth}

Comme cela a été montré plus haut, les mesures de Q^{-1} sont très perturbées par la présence d'un pic de relaxation et le but de cette décomposition est d'obtenir dans la mesure du possible une grandeur qui ne soit pas influencée par la présence de celui-ci, comme c'est le cas de la composante transitoire du FI. Afin d'effectuer une étude représentative des différentes transformations apparaissant dans le NiTi quatre échantillons de l'alliage d'origine, ayant subi quatre traitements conduisant à une séquence de transformation soit multiple soit classique ont été étudiés (tableau 4.1) et sont présentés pour l'échantillon L sur la figure 4.9, alors que les autres font l'objet du paragraphe 4.5.2.

Le choix des traitements étudiés a été effectué de façon à permettre l'étude du comportement de la transformation $A \rightarrow R$, $R \rightarrow M$ (échantillon K), et de la transformation $A \rightarrow M$ (échantillon L) afin de pouvoir comparer les caractéristiques de ces transformations avec ce qui est observé au cours de la transformation multiple. Dans ce contexte, la transition $R \rightarrow M$ semble particulièrement importante, puisque c'est la nucléation de la phase M dans R qui, selon l'étude effectuée en ATD, est dédoublée.

4.5.1 Décomposition de Q^{-1} dans la cas de la transformation normale

Selon l'équation (4.1), Q^{-1} peut être décomposé en deux parties. La première, la composante isotherme, notée Q^{-1}_{isoth} , est égale à la somme de la contribution intrinsèque (Q^{-1}_{int}) et de la contribution transformation de phase (Q^{-1}_{TP}). La seconde est la partie transitoire, Q^{-1}_{Tr} , observée seulement si $\mathcal{T} \neq 0$.

Afin d'obtenir ces grandeurs, il faut au cours d'une mesure, effectuée à \mathcal{T} constant, stopper la variation de température et la maintenir à une valeur constante, tout en continuant les mesures. Cette opération est répétée tous les 5 ou 10 degrés, en effectuant un palier isotherme de 30 minutes. Il a ainsi été possible de mesurer la valeur de Q^{-1}_{isoth} ($dT/dt = 0$, $t = 30'$) à différentes températures. Ce type de mesure⁽³⁾ a été effectué pour différentes valeurs de l'amplitude d'oscillation (ϵ_0) au cours de la mesure. La figure 4.6 présente les résultats de la mesure de Q^{-1} (figure 4.6 a)) et de sa décomposition en ses deux composantes, transitoire (figure 4.6 b)) et isotherme (figure 4.6 c)) lors de mesures effectuées dans un échantillon homogénéisé puis recuit 100 heures à 520°C (échantillon L), qui présente une transformation directe de l'austénite en martensite.

Une dépendance de Q^{-1} en fonction de l'amplitude est observée sur la mesure de Q^{-1}_{isoth} , où celui-ci augmente avec l'amplitude ϵ_0 et sur Q^{-1}_{Tr} où c'est l'effet inverse qui se manifeste. Ce comportement est assez proche de ce qui a été mesuré par Stoiber dans le Cu-Zn-Al (Stoiber, 1993), toutefois, l'effet de l'amplitude de mesure est beaucoup plus faible dans le NiTi que dans le Cu-Zn-Al.

⁽³⁾ Ce type de mesure est appelé mesure à $\mathcal{T} = 0$.

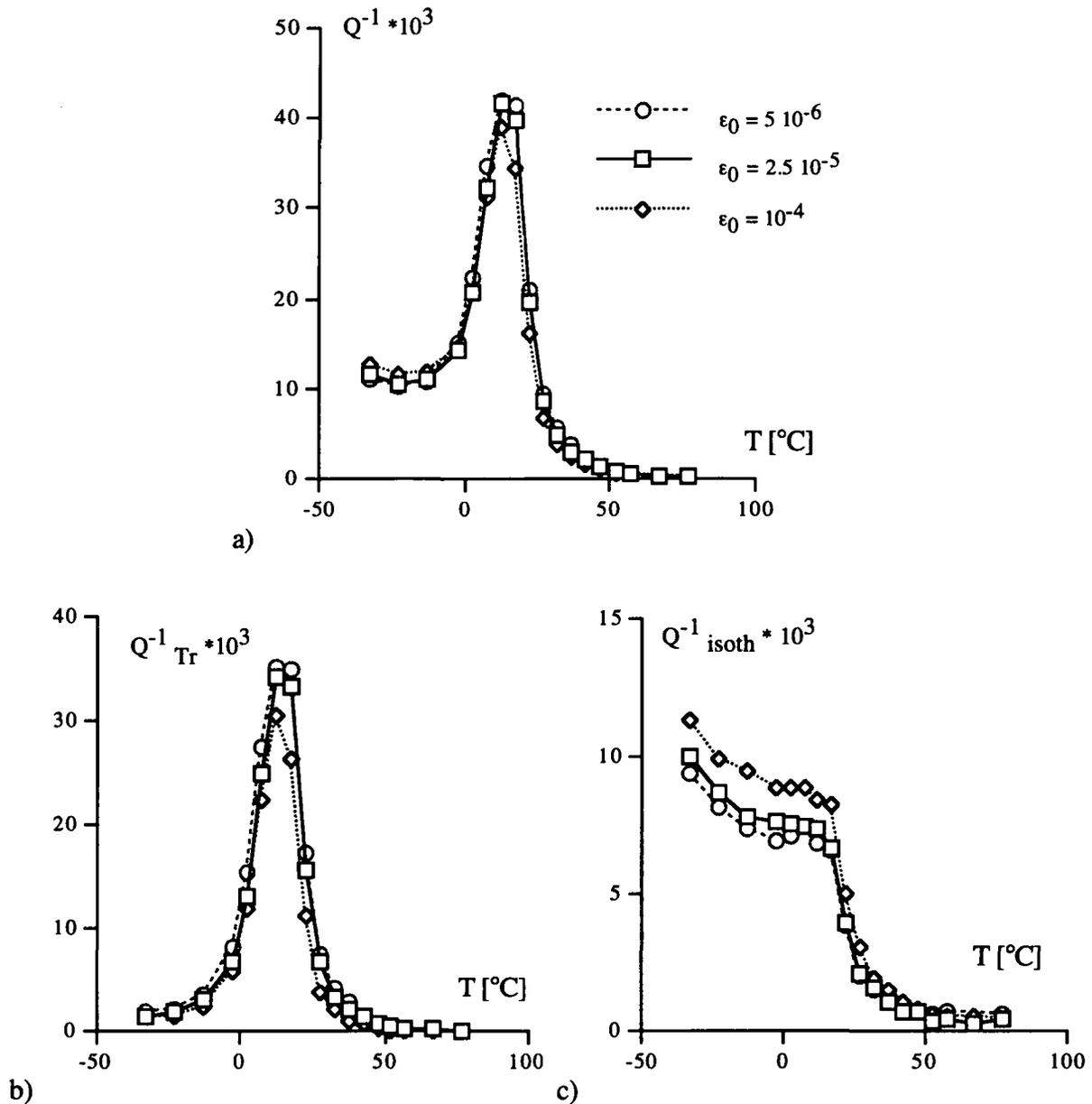


Figure 4.9 Q^{-1} mesuré à différentes amplitudes d'oscillation dans l'alliage SE ayant subi un traitement double de 100 heures à 520°C: a) Q^{-1}_{tot} , b) Q^{-1}_{Tr} , c) Q^{-1}_{isoth} .

4.5.2 Décomposition de Q^{-1} dans le cas de la transformation multiple

Des mesures à $\mathbb{T} = 0$ ont été effectuées dans le but de mettre en évidence la cinétique de transformation par la composante transitoire ainsi que de caractériser la microstructure et les mécanismes de transformation en étudiant la composante statique. La figure 4.10 montre la variation des composantes statique et transitoire de Q^{-1} au cours de la transformation multiple dans un échantillon de type A.

Ces mesures montrent que la composante statique de Q^{-1} augmente lors de la transformation en phase R (10°C) sans passer par un maximum et qu'elle continue d'augmenter de façon régulière entre 10°C et -50°C où elle atteint un maximum, avant de diminuer de façon régulière. Ceci n'est pas le cas de la composante transitoire. En effet, il apparaît au cours de la transformation R un

premier maximum, suivi d'un plateau, entre -20 et 0°C . Puis Q^{-1}_{Tr} augmente à nouveau pour atteindre, entre -25°C et -40°C , un palier avant d'atteindre son maximum à -50°C soit exactement à la température du pic M_2 .

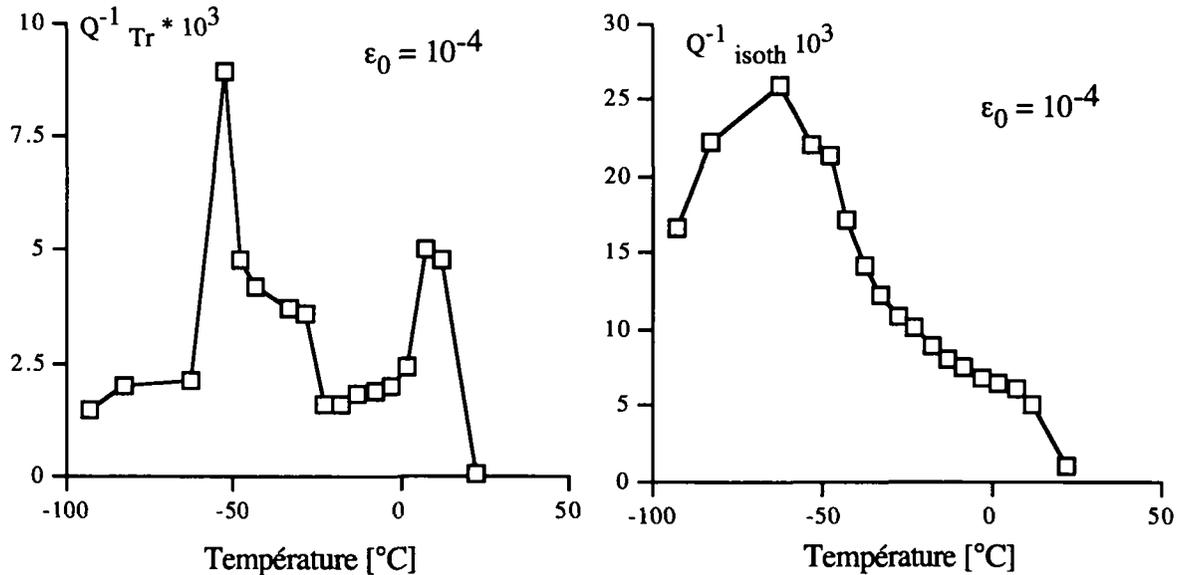


Figure 4.10 Mise en évidence des composantes transitoire (Q^{-1}_{Tr}) et isotherme ($Q^{-1}_{isoth=0}$) du FI au cours de la transformation multiple dans un échantillon de type A.

Ces mesures ont également été réalisées dans les échantillons de type C et K, en utilisant trois amplitudes de déformation au cours des mesures, et sont reportées sur la figure 4.11. Seul les résultats concernant la composante transitoire sont présentés car la composante statique ne permet pas de mettre en évidence la transformation multiple et n'apportent pas d'éléments permettant la caractérisation de la transformation. Ces mesures sont comparables à celles qui sont présentées sur la figure 4.9 pour l'échantillon de type L.

La comparaison des figures 4.5 et 4.11 démontre que la transformation multiple est observée par la mesure de Q^{-1} et Q^{-1}_{Tr} dans les deux cas A et C, bien que dans ce dernier cas, le pic soit très petit, et que sa présence soit plus évidente sur la mesure de résistance électrique que sur celle de Q^{-1} .

D'autre part, les figures 4.9 et 4.11 démontrent que le frottement interne transitoire est important essentiellement au cours des transformations de phase, qu'elle soit de type A- \rightarrow R ou R- \rightarrow M, et que le maximum atteint au cours de cette dernière transformation est toujours plus élevé. Cette décomposition de Q^{-1} permet effectivement d'obtenir une composante sensible à la transformation et non perturbée par le pic de relaxation comme le montre le niveau de Q^{-1}_{Tr} puisque celui-ci retombe à une très faible valeur après la transformation, ce qui n'est pas le cas de Q^{-1}_{isoth} (figure 4.10).

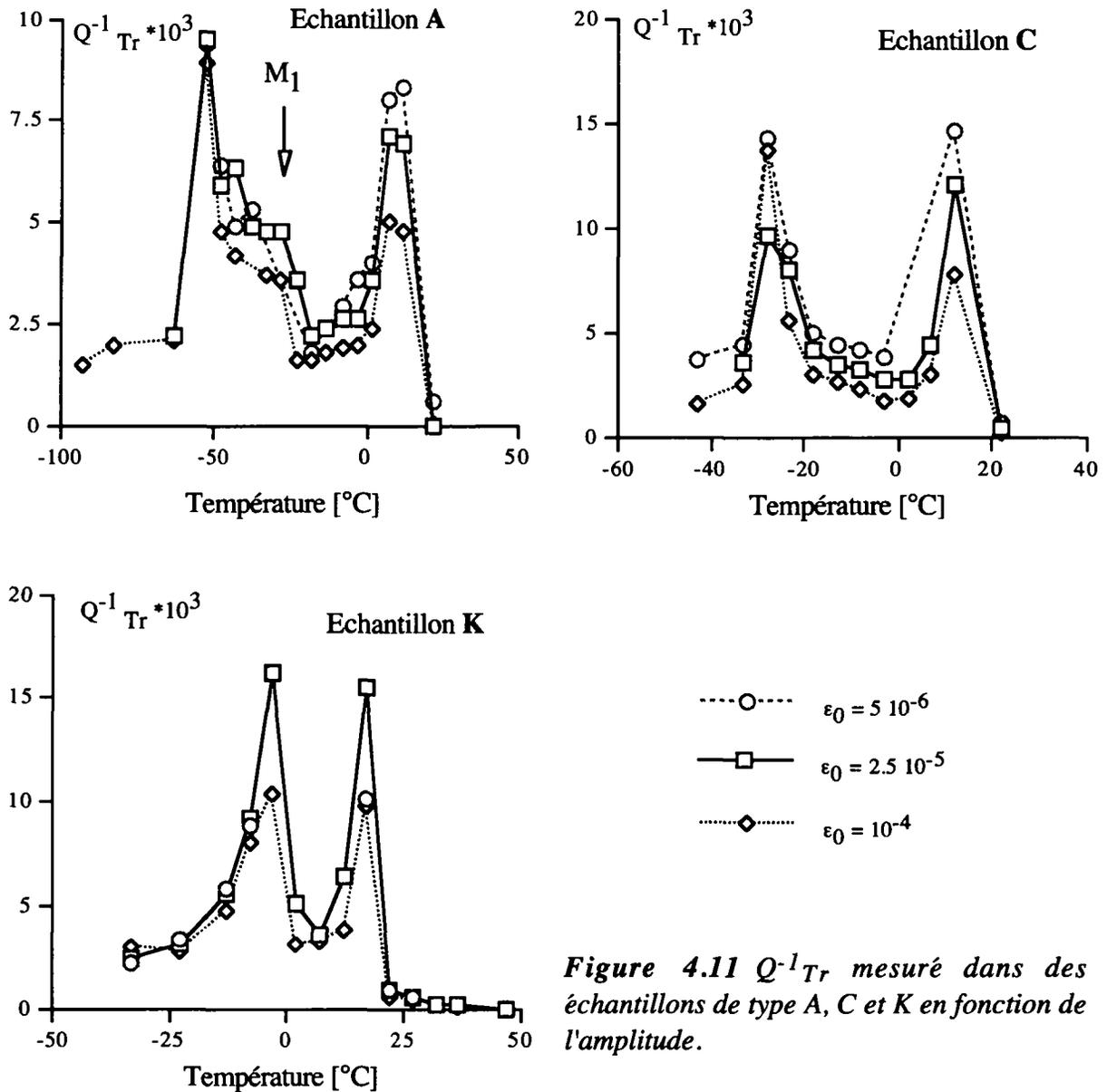


Figure 4.11 Q^{-1}_{Tr} mesuré dans des échantillons de type A, C et K en fonction de l'amplitude.

Les résultats présentés sur la figure 4.9 ont été obtenus au cours de la transformation directe de l'austénite en martensite et montrent comme cela a déjà été dit que l'influence de σ_0 ($\epsilon_0 = \sigma_0/G$) est nulle. Par contre, l'influence de σ_0 sur la transformation R est clairement démontré par les résultats obtenus dans les échantillons de type A et C, où Q^{-1}_{Tr} augmente lorsque l'amplitude de l'oscillation diminue. Si ce phénomène est clair pour ces deux échantillons, cela n'est plus le cas avec l'échantillon de type K, pour lequel cet effet n'est plus observé (figure 4.11). Dans le cas des transformations M_1 et M_2 (figure 4.11), le niveau de M_1 dans l'échantillon de type C semble avoir une dépendance identique à celle de la phase R alors que M_2 ne montre pas cette dépendance, et que même dans le cas de la transformation M_1 , cette dépendance n'est pas observée dans l'échantillon de type A. La dépendance de Q^{-1}_{Tr} en fonction de l'amplitude de mesure est donc difficile à établir à partir de ces mesures et davantage de résultats sont nécessaires pour établir un lien entre l'amplitude de déformation et Q^{-1}_{Tr} .

Dans le cas de Q^{-1}_{isoth} , il est intéressant de remarquer que, contrairement à ce qui a été mesuré dans le Cu-Zn-Al par Stoiber (Stoiber, 1993), il n'y a pas de maximum observable au cours de la transformation (figures 4.9 et 4.10). Q^{-1}_{isoth} augmente de façon monotone au cours des transformations successives, et il n'est pas possible de séparer l'augmentation de la contribution liée aux effets de relaxation de celle liée à l'évolution microstructurale. En effet, dans l'intervalle de température au cours duquel apparaît le pic de relaxation, $Q^{-1}_{\text{isotherme}}$ peut être décomposé de la façon suivante:

$$Q^{-1}_{\text{isoth}} = Q^{-1}_{\text{TP}} + Q^{-1}_{\text{int}} + Q^{-1}_{\text{Relaxation}} \quad (4.7)$$

où $Q^{-1}_{\text{Relaxation}}$ est largement supérieur aux deux autres composantes.

4.6 Mesure d'un épaulement en ATD et apparition de la phase R

Ce paragraphe a pour but de clarifier l'interprétation de l'épaulement sur le flanc haute température d'un pic d'ATD comme étant liée à la présence de phase R. Cette interprétation a souvent été effectuée au chapitre précédent et mérite une confirmation expérimentale.

La figure 4.12 montre la superposition d'une mesure ATD, avec les mesures de Q^{-1} , f et R dans un échantillon recuit à $900^{\circ}\text{C} + 520^{\circ}\text{C} + 900^{\circ}\text{C}$. Les courbes obtenues par l'ATD et par la mesure de Q^{-1} sont similaires. En effet, ces deux mesures font apparaître, au chauffage comme au refroidissement, un pic de transformation qui possède un épaulement sur son flanc haute température. A partir de ces deux seules mesures, il est impossible de déterminer si effectivement cet épaulement est lié à l'apparition de phase R. En revanche, la mesure de la résistance électrique montre l'apparition de deux maxima moins marqués que dans les deux mesures précédentes, mais qui apparaissent aux mêmes températures que les maxima observés sur la courbe ATD, alors que les maxima correspondants mesurés par Q^{-1} sont légèrement décalés vers les basses températures. La résistance augmente donc au cours de la transformation. Celle-ci augmente même bien avant l'apparition de traces de transformation sur les courbes d'ATD et de Q^{-1} , environ 50°C plus haut, ce qui peut être expliqué par des effets prémartensitiques (phase incommensurable présente avant R_s). L'augmentation de la résistance est uniquement observé lorsqu'il y a apparition de phase R, ce qui confirme le lien entre l'apparition de cet épaulement et la phase R. Quant à la mesure de la fréquence, elle fait apparaître deux variations nettes de l'évolution de la fréquence se situant aux mêmes températures que les maxima observés sur la résistance et l'ATD, démontrant ainsi la sensibilité de cette mesure à la fois à l'apparition de la phase R et de la martensite.

Ces mesures confirment donc que l'observation par ATD d'un épaulement sur le flanc haute température du pic de transformation martensitique est lié à la phase R. Par ailleurs cette mesure montre, comme cela a été dit plus haut, que les pics mesurés en frottement interne sont décalés en température par rapport aux pics mesurés en ATD.

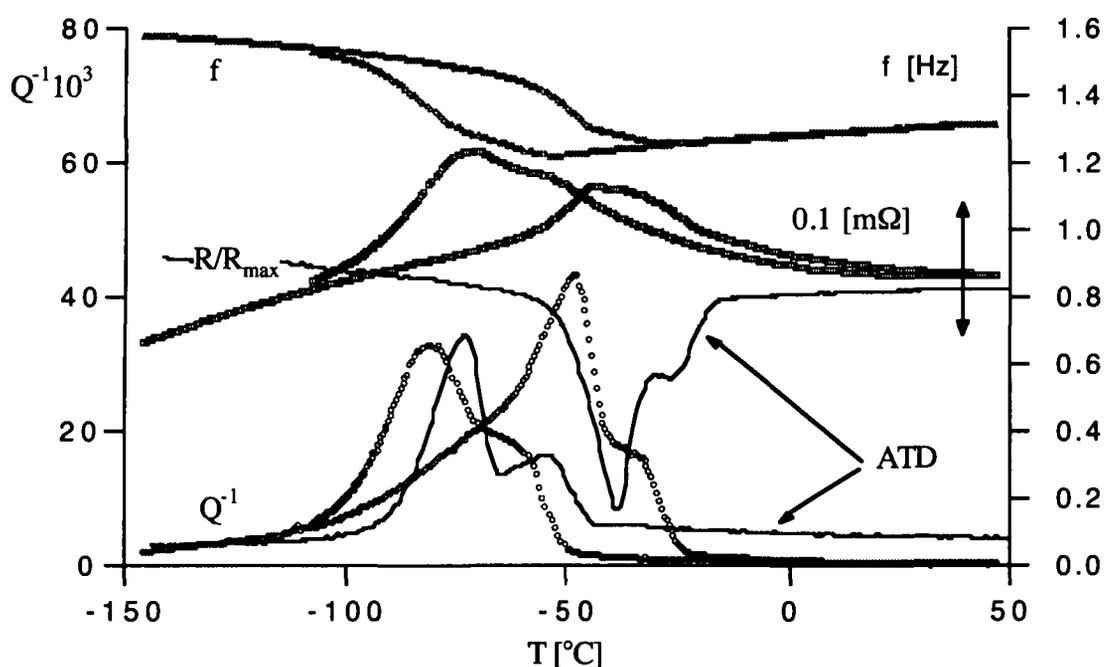


Figure 4.12 Caractérisation de la transformation dans un échantillon de type A ayant subi un traitement d'homogénéisation supplémentaire.

4.7 Discussion

Les mesures effectuées sur des échantillons dont les séquences de transformation sont très différentes, ont permis de mettre en évidence les effets de la transformation R et M sur les grandeurs mesurées simultanément et ont montré que lorsque la transformation multiple se manifeste, elle est observable sur les différentes grandeurs physiques qui sont mesurées simultanément (figure 4.4). Ceci n'est pas le cas dans les mesures reportées par Stroz, qui a également observé l'apparition de trois pics par la mesure de Q^{-1} au cours de la transformation martensitique dans un alliage Ti-51at.% Ni. Elle observe l'augmentation de la résistance au cours du premier pic et la diminution lors du troisième pic, mais n'a pas observé la diminution de la résistance électrique lors du second pic de Q^{-1} (Stroz, 1988). D'autre part, les mesures de Q^{-1} au cours de la transformation multiple ont montré que celle-ci disparaît après 10 cycles, ce qui n'a pas été observé au cours de cette étude.

La décomposition de Q^{-1} en deux composantes, l'une statique et l'autre transitoire a permis de constater que seule la composante transitoire fait apparaître clairement les pics liés à la transformation de phase, qu'elle soit multiple ou non (figure 4.11). Ceci signifie que le changement de microstructure ne contribue pas aux pics de Q^{-1} mais influencent le fond ou le niveau moyen de celui-ci (Q^{-1}_{isoth}).

La mesure de la composante transitoire, dans quatre échantillons, présentant des séquences de transformation différentes, n'a pas mis en évidence de tendance claire quant à son évolution au cours de chaque transformation, même si l'influence de l'amplitude d'oscillation a été mise en évidence sur la transformation R, pour les échantillons A et C.

Par contre, l'observation de l'évolution de Q^{-1} au cours des transformations inverse dans ces quatre échantillons a mis en évidence une évolution claire du niveau de Q^{-1} dans la martensite.

Lorsque l'échantillon est trempé de 900°C, le pic de relaxation n'apparaît pas et le niveau de Q^{-1} dans la martensite est le plus faible. Un traitement à 520°C de 0.5 heure suffit à faire augmenter ce niveau, et si le niveau de Q^{-1} dans la martensite est mesuré après le pic de relaxation lors du chauffage, une très nette évolution de celui-ci après les différents temps de recuit à 520°C est observée. La diminution de Q^{-1} avec le temps de recuit peut être expliquée par une diminution de la mobilité des interfaces M-M, des dislocations ou des défauts de transformation. Ceci peut être expliqué par la croissance des précipités qui absorbent les lacunes structurales (disparition des ancreurs) ou par la ségrégation de celles-ci sur les défauts, provoquant une forte diminution de leur mobilité. Les dislocations peuvent également être bloquées par les précipités. Par ailleurs, des mesures effectuées par Wu montrent que la croissance de ces précipités provoque un durcissement de la matrice (Wu, 1991), ce qui agirait également dans le sens d'une diminution de la mobilité des défauts et donc d'une diminution de Q^{-1} .

En conclusion, la résistance électrique est une mesure indispensable à la caractérisation de la transformation multiple, qui se manifeste par l'apparition, simultanément aux trois pics mesurés par ATD, de trois stades de variation.

Bien que l'exploitation des résultats de la mesure de Q^{-1} dans le cadre de la transformation M_1 et M_2 soit difficile, essentiellement à cause de la présence d'un pic de relaxation, l'interprétation des mesures réalisées lors de la transformation inverse démontre que la microstructure des échantillons évolue lorsque le temps de recuit à 520°C est augmenté, et que cette évolution se manifeste par une diminution de la mobilité des défauts. Cette évolution est bien interprétée en termes d'apparition de précipités et de durcissement de la matrice lors de la prolongation du recuit.

CHAPITRE 5 Etude par microscopie électronique en transmission de la microstructure de l'alliage nickel-titane

"Que l'importance soit dans ton regard, non dans la chose regardée."

(André Gide, Les nourritures terrestres)

Ce chapitre a pour but de décrire la microstructure des échantillons provenant de l'alliage étudié après un traitement thermique unique ou double. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'influence du traitement thermique unique sur la microstructure du fil étudié. Le temps de recuit est maintenu constant (30 minutes), tandis que la température varie entre 350°C et 900°C. La seconde partie du chapitre se concentre sur la description de la microstructure dans des échantillons qui présentent une transformation multiple, que ce soit après un traitement unique dont le temps de recuit est prolongé ou dans le cas de traitements thermiques doubles. La fin de ce chapitre est consacrée à l'étude détaillée, par microscopie in-situ, de la transformation de phase multiple, dans un échantillon recuit à 900°C + 520°C.

5.1 Effet d'un traitement thermique unique

L'influence de la température de recuit sur la microstructure des échantillons est présentée dans le premier paragraphe alors que l'étude de la microstructure de l'échantillon après un traitement d'homogénéisation fait l'objet d'un paragraphe particulier de par son importance en tant que microstructure de départ pour tous les traitements doubles. De même l'influence du temps de traitement sur la microstructure est présentée pour échantillon recuit à 520°C car dans ce cas, après un certain temps de traitement, la transformation observée en ATD est multiple (figure 3.24).

5.1.1 Microstructure après un traitement unique de 30 minutes

La figure 5.1 montre l'évolution de la microstructure en fonction de la température de recuit. Ces recuits sont effectués de façon standard, c'est-à-dire que le traitement, qui dure 30 minutes sous un flux d'argon, est suivi d'une trempe dans de l'eau à température ambiante.

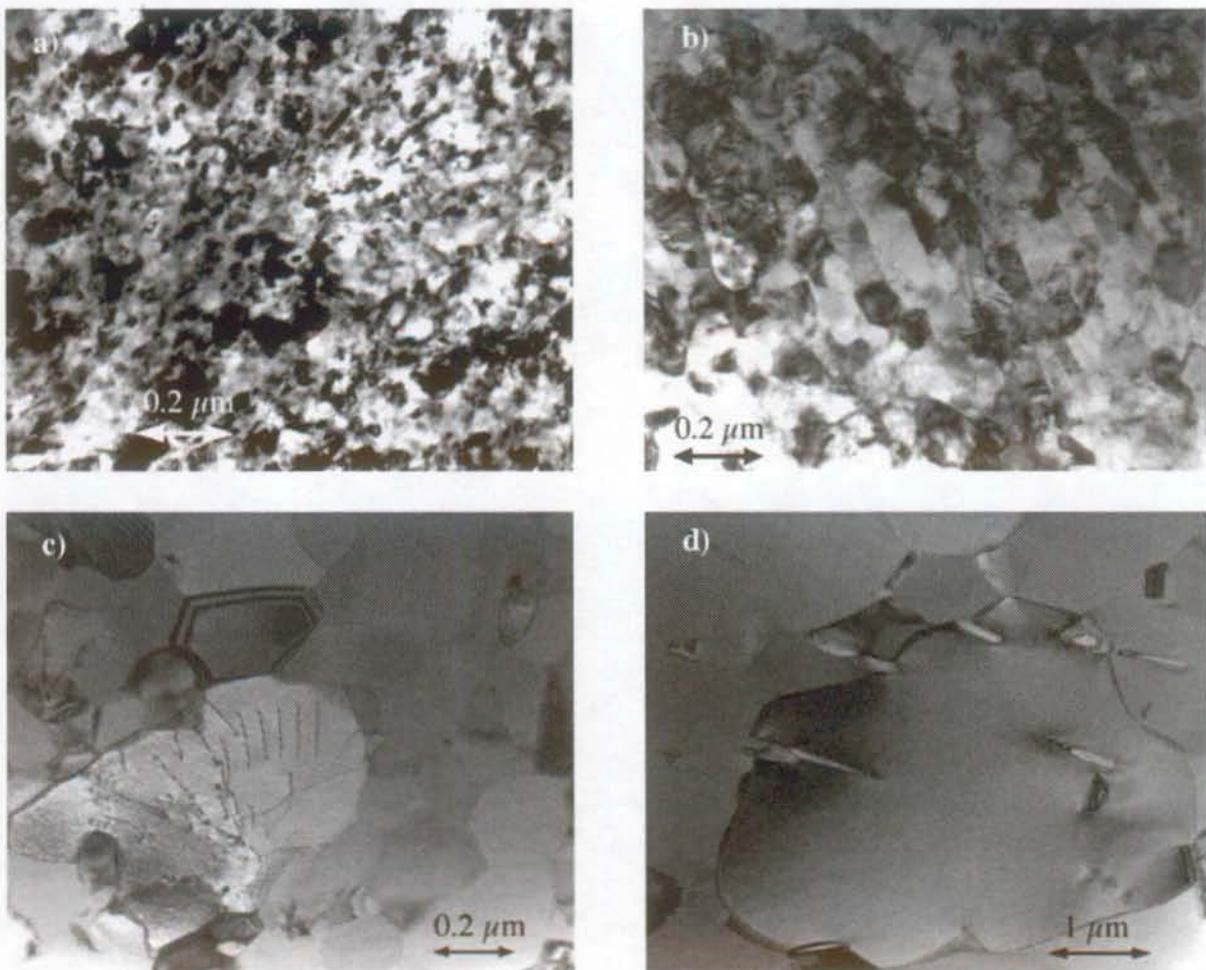


Figure 5.1 Micrographies (MET) montrant la structure des échantillons après un recuit de 30 minutes sous argon à: a) 450°C, b) 500°C, c) 550°C et d) 650°C, suivi d'une trempe.

La figure 5.1 a) permet de constater que les grains sont nanocristallins (taille moyenne de 32.6 nm), et que leur taille augmente déjà très nettement lorsque la température de recuit passe à 106

500°C, puisque leur taille moyenne atteint 58.6 nm. Cette augmentation est encore plus manifeste sur les deux micrographies suivantes (c) et (d) où la taille des grains atteint 230 nm après le traitement à 550°C et plus d'un micron après le traitement à 650°C⁽¹⁾.

5.1.2 Microstructure après un traitement d'homogénéisation

La figure 5.2 présente la microstructure de l'alliage après un traitement d'homogénéisation de 30 minutes à 900°C. Dans cet état, l'alliage est formé de très grands grains (>50µm) et ne contient que très peu ou pas de dislocations. Des précipités, dont la taille varie entre 0.2 µm et quelques microns sont observés. Ces précipités, identifiés comme étant de type Ti₂Ni, ont un point de fusion à 984°C (§1.5.1), et sont donc stables lors du traitement à 900°C. Ils sont observés après tous les traitements, même dans le matériau tel que reçu. Ils ne sont donc pas le résultat d'une précipitation qui aurait lieu au cours du traitement lui-même, mais sont plus probablement liés au procédé de fabrication. Ces précipités sont peu nombreux et distribués de façon très aléatoire.

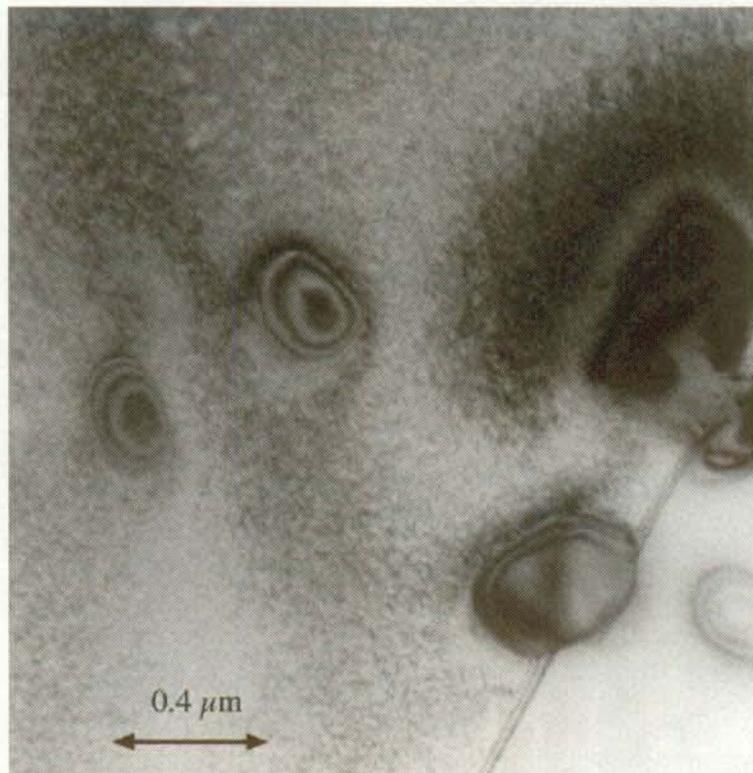


Figure 5.2 Micrographie (MET) montrant la microstructure de l'échantillon après un traitement d'homogénéisation à 900°C, avec la présence de précipités de type NiTi₂.

⁽¹⁾ Dans ce dernier cas, la taille moyenne des grains n'a pas pu être mesurée de façon statistique, le grandissement minimal utilisé en MET (11500x) étant déjà trop élevé pour le permettre.

5.1.3 Influence du traitement à 520°C

Une étude de l'effet du temps de recuit à 520°C, sans le traitement d'homogénéisation, a été effectuée par ATD (chapitre 3, §3.4.4), et a montré qu'un traitement unique à 520°C prolongé au-delà de 30 minutes, permet également de faire apparaître la transformation multiple (figure 3.24). La figure 5.3 présente, dans le cadre de cette étude, l'évolution de la microstructure en fonction du temps de recuit.

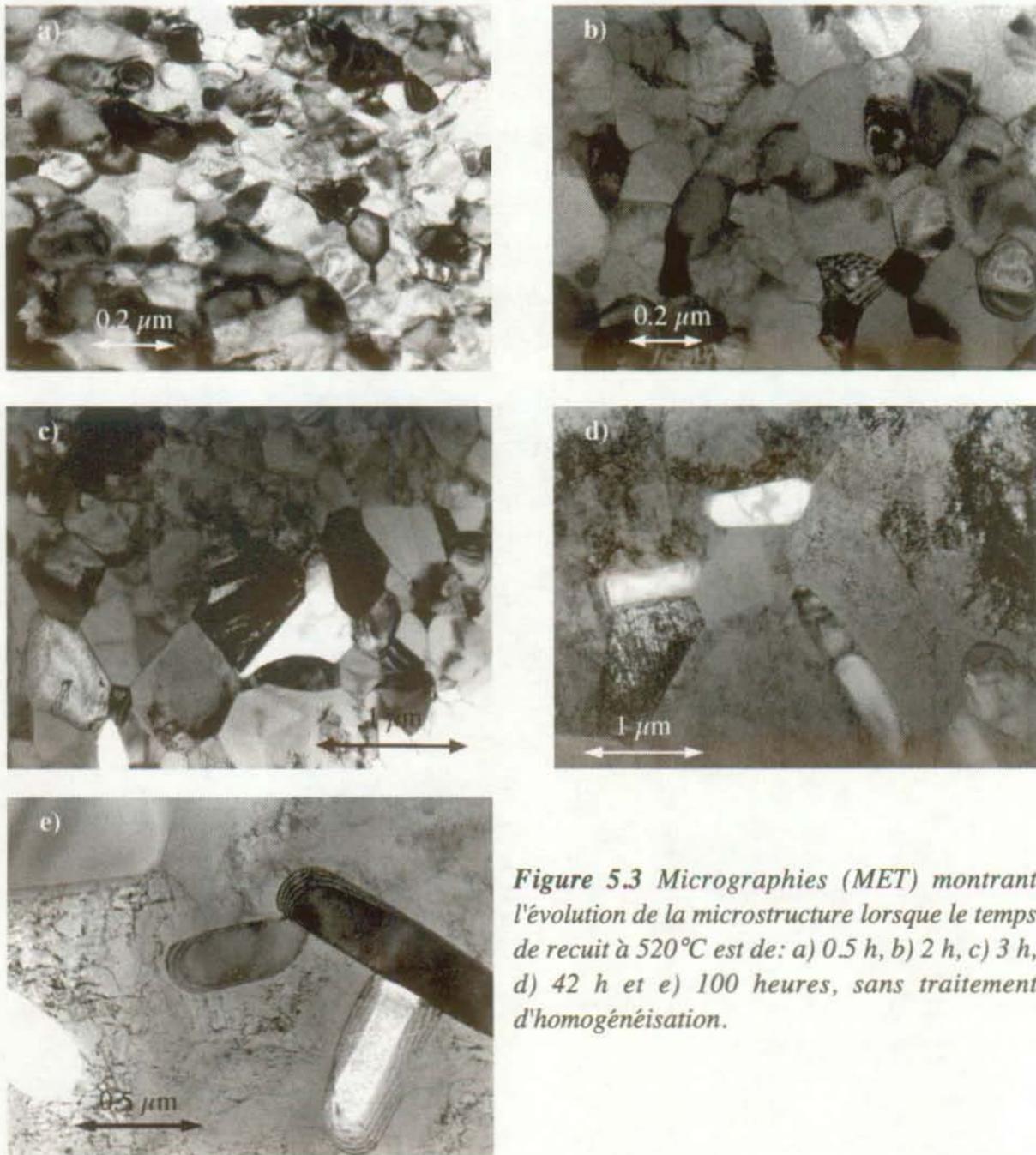


Figure 5.3 Micrographies (MET) montrant l'évolution de la microstructure lorsque le temps de recuit à 520°C est de: a) 0.5 h, b) 2 h, c) 3 h, d) 42 h et e) 100 heures, sans traitement d'homogénéisation.

Ces micrographies mettent en évidence tout d'abord une évolution de la taille moyenne des grains, qui passe de 76 nm après 0.5 heures à 246 nm après 10 heures (figure 5.4). Entre 10 heures et 42 ou 100 heures de traitement, la taille des grains augmente très fortement pour atteindre une valeur supérieure à 2 microns.

D'autre part, ces micrographies mettent en évidence des stades de restauration successifs pour lesquels la taille des grains croît sans qu'il n'apparaisse de défauts ou de précipités (a),b),c)), tandis que les deux dernières micrographies montrent que la taille des grains atteint une valeur limite, et que de nombreuses dislocations sont présentes (d) et e)). Ces deux dernières images montrent également la présence de précipités, qui ne sont pas de type NiTi_2 . La détermination de la nature de cette précipitation a été effectuée par diffraction électronique et mesures EDS. Ces résultats sont reportés au paragraphe 5.3.2.

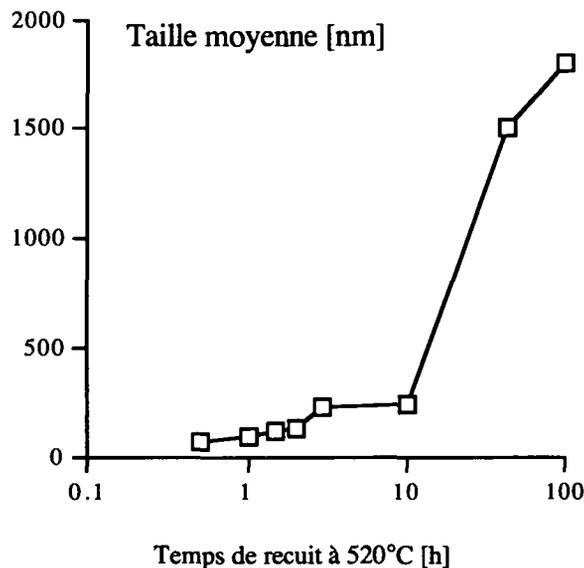


Figure 5.4 Evolution de la taille des grains en fonction du temps de recuit à 520°C.

5.2 Effet d'un traitement thermique double

Ce paragraphe décrit d'abord la microstructure des échantillons présentant une transformation multiple après différents traitements doubles. Puis l'étude se concentre sur la microstructure de l'échantillon recuit à 900°C + 520°C puisque c'est dans ce cas que la transformation multiple est la plus reproductible. L'évolution de la microstructure en fonction du temps de recuit lors du second traitement à 520°C est décrite en détail car la transformation multiple disparaît lorsque ce temps dépasse 2 heures.

5.2.1 Evolution de la microstructure en fonction du second traitement

La figure 5.5 montre les différentes microstructures obtenues après un traitement thermique double. La microstructure de l'échantillon ayant subi un traitement à 900°C + 650°C n'est pas présentée dans le cadre de cette étude, car elle est identique à celle qui est observée directement après le traitement d'homogénéisation, c'est-à-dire qu'elle reste inchangée.

Ceci n'est pas le cas dans les autres échantillons, pour lesquels la température du second traitement se situe entre 350°C et 550°C. Dans ces échantillons, il apparaît d'abord une très fine précipitation, qu'il est difficile de mettre en évidence.

Seule une image réalisée en champ sombre (figure 5.5 a)) permet de la visualiser. Les deux micrographies a) et b) de la figure 5.5 mettent davantage en évidence l'effet des précipités sur la matrice que les précipités eux-mêmes.

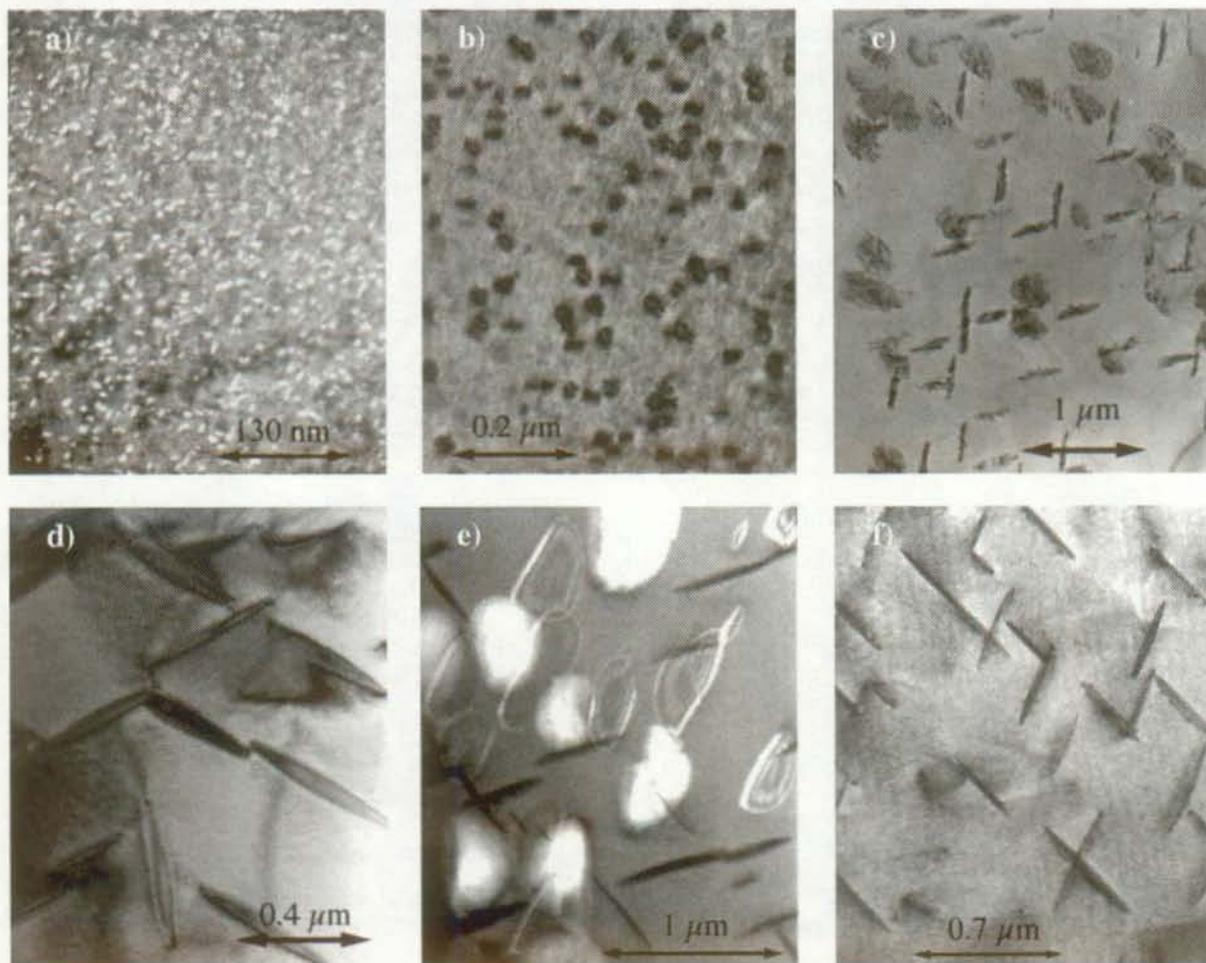


Figure 5.5 Micrographies (MET) montrant l'évolution de la microstructure en fonction de la température du second recuit: a) 350°C, b) 400°C, c) 450°C, d) 500°C, e) 520°C f) 550°C . Le temps de recuit est de 30 minutes. Les images a) et e) ont été réalisées en champ sombre.

En effet, le champ de contrainte, dans la matrice, lié à la présence d'un précipité fait apparaître un contraste semblable à celui d'un grain de café, dont la taille est de quelques nanomètres. Ce type de contraste est lié à la déformation locale des plans de la matrice par la présence du précipité cohérent. Lorsque la température du second recuit passe à 450°C (figure 5.5 c)), la précipitation est plus clairement mise en évidence par l'apparition de contrastes en forme de disques ou de cigares. Ces régions en forme de cigare apparaissent très clairement dans les cas où le second recuit est effectué à 500°C, 520°C ou 550°C (figure 5.5 d), e) et f)). Cette forme correspond en fait à des précipités dont la forme est une sphéroïde aplatie⁽²⁾. Dans le cas 900°C + 450°C, le contraste à l'intérieur de ces disques ou cigares n'est pas régulier ni homogène, et des observations à plus fort grossissement ont permis de montrer qu'un contraste (disque ou

⁽²⁾ Sphéroïde aplatie est la traduction littérale de "Oblate Spheroid". Une telle figure géométrique consiste en une ellipsoïde de révolution, obtenue par la rotation d'une ellipse (de demi axes a_2 et a_3 , $a_2 > a_3$) autour de son axe a_3 .

cigare) n'est pas dû à un seul précipité, mais à la présence de plusieurs petits précipités très proches les uns des autres, qui ont eux-mêmes la forme décrite plus haut.

La figure 5.5 e) prise en champ sombre a pour effet de mettre en évidence deux catégories de précipités qu'il n'est pas aisé de voir en champ clair, c'est-à-dire les deux familles de précipités qui sont sur les plans du type $[111]_{B_2}$ dont l'orientation est presque parallèle au plan de la lame mince. Ces deux familles de précipités apparaissent en blanc. Cette image met également en évidence deux familles de précipités qui apparaissent comme des cigares, dont le contraste est noir. Les quatre familles qui croissent sur les quatre types de plans $[111]_{B_2}$ sont donc visibles. Les observations en champ clair ne permettent généralement pas de mettre en évidence simultanément les quatre familles de précipités, alors que cette image les montre clairement. Cette image montre en outre que parmi les deux familles de précipités qui se trouvent en condition de diffraction (contraste blanc), il apparaît des précipités dont seul le bord est en condition de diffraction et d'autres dont la totalité du volume diffracte.

La répartition des précipités à l'intérieur d'un grain n'est pas homogène. Comme le montre la figure 5.6, réalisée dans un échantillon recuit à $900^\circ\text{C} + 450^\circ\text{C}$, les précipités sont plus petits et leur densité est plus grande près des joints de grains qu'à l'intérieur du grain. Ceci peut être expliqué par une nucléation favorisée aux joints de grains, qui influencent l'enthalpie de formation des précipités en provoquant une diminution de l'énergie de surface (Adda, 1978), et par une influence mutuelle entre les précipités (effet d'interaction) qui peut tendre à limiter la croissance de ceux-ci (Khachatryan, 1989).

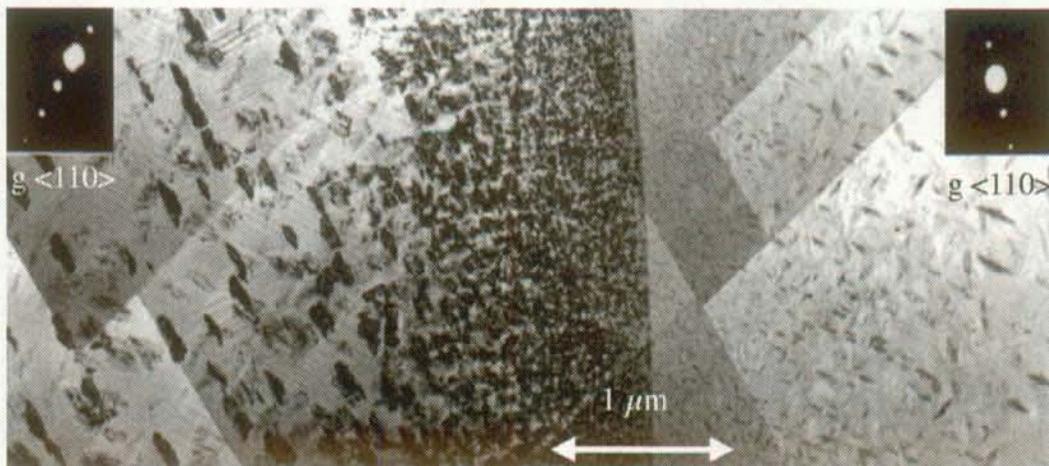


Figure 5.6 Répartition des précipités à l'intérieur de deux grains adjacents. La condition de diffraction (\bar{g}) est la même dans les deux grains. Les précipités sont plus petits et plus denses près du joint de grain que dans le grain lui-même. L'échantillon a subi un traitement à $900^\circ\text{C} + 450^\circ\text{C}$.

Comme cela a été dit plus haut, la géométrie des précipités est une sphéroïde aplatie. Pour décrire cette forme, il suffit de connaître son diamètre c ainsi que son épaisseur a . L'évolution de la taille des précipités en fonction de la seconde température de traitement est reportée dans le tableau 5.1. La figure 5.7 montre quant à elle l'évolution du rapport c/a .

Tableau 5.1 Evolution de la taille des précipités en fonction de la température du second recuit. Le rapport c/a représente le rapport de l'épaisseur au diamètre du précipité.

| | $c_{\text{moy.}}$ [nm] | $a_{\text{moy.}}$ [nm] | $c_{\text{moy.}}/a_{\text{moy.}}$ |
|---------------|------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| 900°C + 350°C | 11 | 6 | 1.8 |
| 900°C + 400°C | 47 | 15 | 3.1 |
| 900°C + 450°C | 67.5 | 16.5 | 4.1 |
| 900°C + 500°C | 142.5 | 20.25 | 7 |
| 900°C + 520°C | 320 | 41 | 7.8 |
| 900°C + 550°C | 471 | 44.8 | 10.5 |

L'évolution de la taille des précipités (rapport c/a), dans la gamme de température et pour le temps de recuit étudié, peut être approximée par une loi exponentielle du type $c/a \propto \exp\{-E/kT\}$, où E représente une énergie d'activation de la croissance, typique des mécanismes thermiquement activés. Cette évolution met en évidence une croissance plus rapide du précipité sur les plans $\{111\}_{B_2}$ que dans les directions $\langle 111 \rangle_{B_2}$. Le précipité a donc tendance à s'étendre plutôt qu'à s'épaissir.

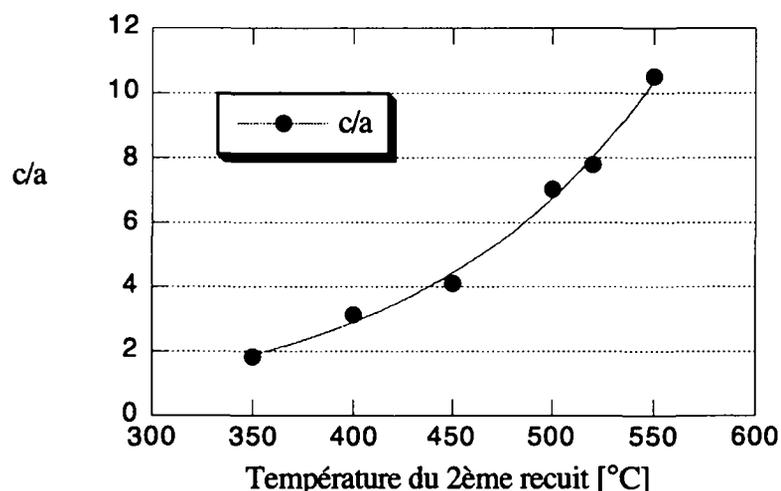


Figure 5.7 Evolution du rapport c/a , décrivant le rapport entre le diamètre et l'épaisseur du précipité.

5.2.2 Evolution de la microstructure en fonction du temps de recuit à 520°C après homogénéisation

Les résultats présentés dans le chapitre 3 (figure 3.21) ont montrés que lorsque le temps du second traitement à 520°C augmente, la transformation multiple se modifie, avant de disparaître. La caractérisation de l'évolution de la microstructure après ces différents traitements est donc importante pour mettre en évidence les liens entre la microstructure et la transformation multiple.

Les images de la figure 5.8 montrent que la forme des précipités ne varie pas avec le temps de recuit à 520°C, puisque même après 100 heures de recuit, ils apparaissent encore comme des cigares, et conservent les même relations d'orientation cristallographiques avec la matrice.

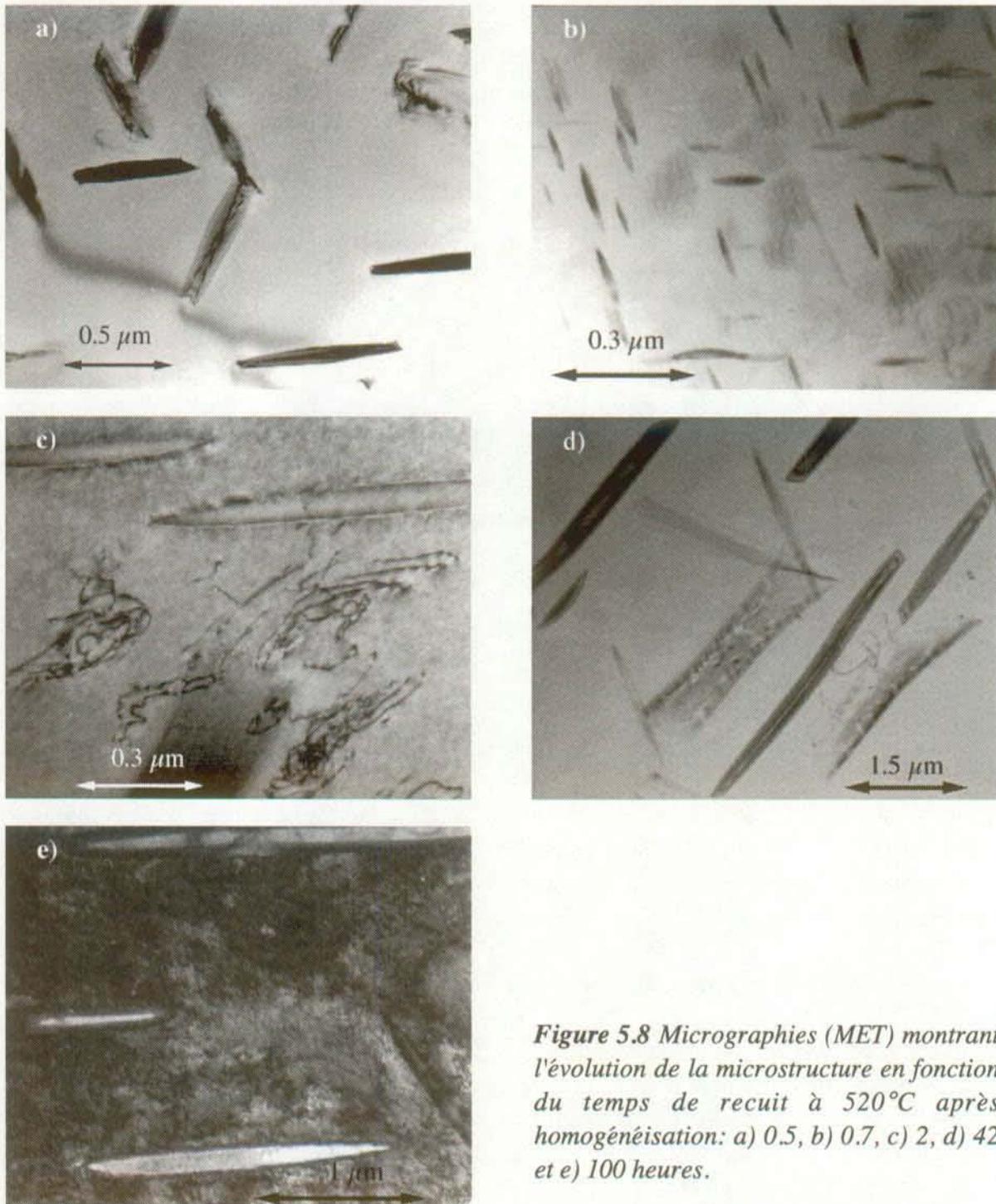


Figure 5.8 Micrographies (MET) montrant l'évolution de la microstructure en fonction du temps de recuit à 520°C après homogénéisation: a) 0.5, b) 0.7, c) 2, d) 42 et e) 100 heures.

Par contre, la taille de ces précipités augmente, en effet, après 2 heures de traitement, ceux-ci ont une taille qui est de l'ordre de 600 à 800 nanomètres, alors qu'après 42 heures, leur taille est de l'ordre de 1 à 2 microns. Cependant, la principale évolution ne concerne ni la structure, ni la forme des précipités, bien que leur taille change, mais l'apparition de dislocations. En effet, après deux heures de traitements, des dislocations apparaissent (figure 5.8 c)). Celles-ci se

trouvent dans les régions éloignées des précipités, qui sont les régions d'un grain situées suffisamment loin des précipités pour qu'elles ne subissent pas l'influence du champ de contrainte lié à ceux-ci. Ces dislocations ne sont donc pas ancrées sur les précipités et ne sont pas non plus des dislocations d'interface. Ceci n'est plus le cas après 42 heures ou 100 heures. En effet, l'image 5.9 montre clairement la présence de dislocations d'interfaces (flèches 2 et 3), qui sont apparues lors de la croissance du précipité. Alors que ces dislocations apparaissent, la densité de dislocation dans les régions plus éloignées du précipité (flèche 1) augmente.

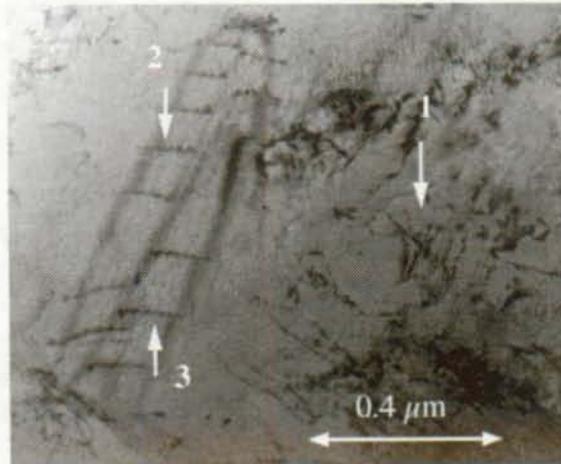


Figure 5.9 Mise en évidence de dislocations arrangées autour d'un précipité, après un traitement à 900°C+520°C pendant 100 heures.

5.3 Précipitation

Le paragraphe précédent (§5.2) a mis en évidence que, dans les échantillons qui ont subi un traitement thermique double et qui présentent une transformation multiple, des précipités apparaissent. Ce paragraphe a pour but de déterminer la nature de cette précipitation (§5.3.1). L'étude de l'effet d'un traitement thermique à 520°C de durée variable (§5.1.3) avait également fait apparaître un phénomène de précipitation dont la nature est décrite au paragraphe 5.3.2, dans le cas d'un traitement à 520°C de 100 heures.

5.3.1 Précipitation après un second traitement thermique

La figure 5.10 montre les diffractions électroniques effectuées dans un échantillon recuit à 900°C + 520°C, pour des axes de zones de type $\langle 111 \rangle$, $\langle 102 \rangle$, $\langle 115 \rangle$ et $\langle 310 \rangle$ de la matrice NiTi, c'est-à-dire de la structure B₂. Ces diffractions ont été effectuées en plaçant le diaphragme de sélection d'aire de façon à ce que celui-ci contiennent de la matrice et au moins un précipité. Ces diffractions montrent clairement qu'il apparaît des taches supplémentaires liées à la présence de ces précipités. Ces diffractions expérimentales sont identiques à celles obtenues par Saburi (Saburi, 1986b) ou Tadaki (Tadaki, 1986), qui ont déterminé la structure cristallographique de ces précipités (annexe B). La comparaison des diffractions expérimentales avec des diffractions simulées à partir des structures proposées par Tadaki et Saburi, fait apparaître que celles-ci correspondent à la superposition des axes de zones cités plus haut avec les axes de zone [111], [-100], [311] et [211] de la structure Ni₄Ti₃, respectivement.

La projection des mailles des structures austénitique (B_2), phase R, phase X et Ni_4Ti_3 , les diffractions simulées ainsi que les paramètres utilisés pour effectuer ces simulations sont présentés en annexe C. Il ressort de cette comparaison que les deux structures proposées par Saburi (phase X) et Tadaki (Ni_4Ti_3) permettent d'indexer les diffractions expérimentales de la figure 5.10. Ces structures sont donc équivalentes et les précipités qui sont observés après un traitement thermique double, quelle que soit la durée du second traitement, sont ainsi identifiés comme étant de type Ni_4Ti_3 .

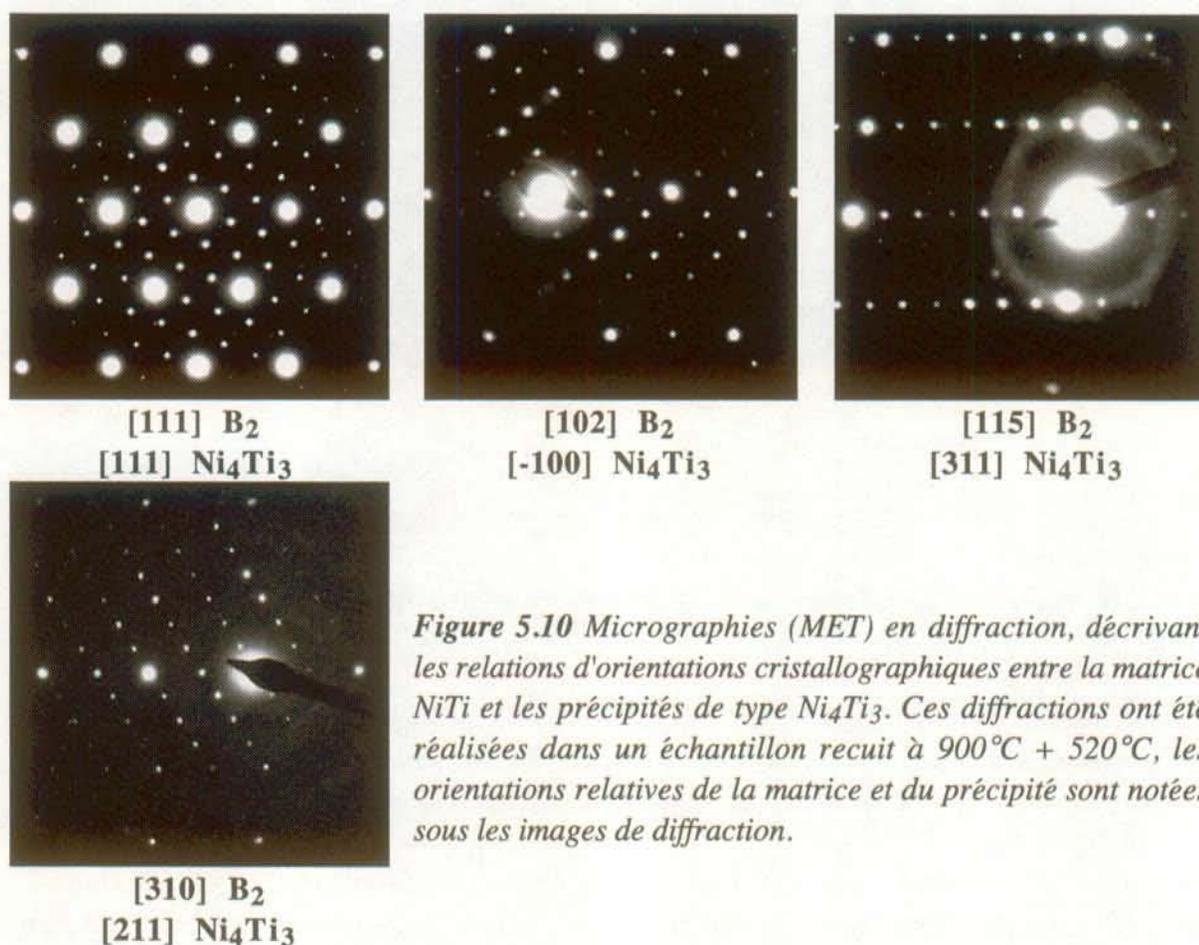


Figure 5.10 Micrographies (MET) en diffraction, décrivant les relations d'orientations cristallographiques entre la matrice NiTi et les précipités de type Ni_4Ti_3 . Ces diffractions ont été réalisées dans un échantillon recuit à $900^{\circ}C + 520^{\circ}C$, les orientations relatives de la matrice et du précipité sont notées sous les images de diffraction.

5.3.2 Précipitation après un traitement unique à $520^{\circ}C$ de longue durée

L'apparition de précipités après un traitement thermique prolongé à $520^{\circ}C$ sans homogénéisation préalable a été établie au paragraphe 5.1.3. La micrographie de la figure 5.11 est une image de la microstructure observée dans un échantillon recuit à $520^{\circ}C$ pendant 100 heures. Sur cette micrographie, les précipités sont numérotés de 1 à 5 et l'identification de chacun d'entre eux a été réalisée, d'une part par analyse chimique (EDS) et d'autre part par diffraction électronique.

Les résultats des analyses chimiques, effectuée par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) au cours d'une observation par MET sont données dans le tableau 5.2. Les compositions idéales des précipités sont également reportées dans ce tableau avec le résultat de la détermination définitive de la structure de chaque précipité. Le facteur χ donne une idée de la qualité de la mesure, et doit être, pour des conditions de mesure idéales, en-dessous de 2.5.

Comme cela a été dit plus haut, pour arriver à ces résultats, il est indispensable d'utiliser les diffractions électroniques pour réussir à identifier de manière définitive la structure des précipités. La figure 5.12 présente une diffraction effectuée, selon un axe de zone particulier, dans les précipités 1, 2 et 3. Cette figure présente les diffractions expérimentales (1, 2 et 3) ainsi que les diffractions qui ont servi à leur identification (1', 2' et 3'). L'identification de la structure de chaque précipité ne s'est pas limitée à l'utilisation d'un seul axe de zone, mais au moins trois axes de zones ont été identifiés pour chaque précipité.

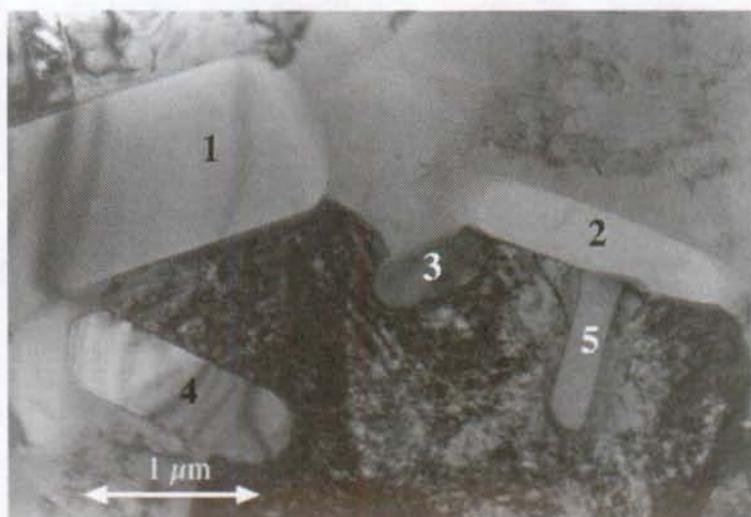


Figure 5.11 Précipités observés dans un échantillon recuit à 520°C pendant 100 heures. La nature de ces précipités a été déterminée par analyse chimique et diffraction électronique (tableau 5.2)

L'identification des diffractions a été effectuée dans le cas des précipités 1 et 3 à l'aide de comparaisons avec des simulations, alors que, comme la structure de la phase Ni_3Ti_2 n'est pas connue, la diffraction obtenue dans le précipité 2 n'a pas pu être comparée à une telle simulation.

Tableau 5.2 Résultats des analyses chimiques effectuée par EDS, et résultats de l'identification de la structure des précipités. La structure finale a été déterminée en tenant compte des résultats de diffraction électronique.

| No du précipité | Ti [% at.] | Ni [% at.] | χ | Structure |
|-------------------------|------------|------------|--------|--------------------------|
| Compositions idéales | | | | |
| | 42.86 | 57.14 | | Ni_4Ti_3 |
| | 40 | 60 | | Ni_3Ti_2 |
| | 66.66 | 33.33 | | NiTi_2 |
| Résultats expérimentaux | | | | |
| 1 | 64.84 | 35.16 | 3.28 | NiTi_2 |
| 2 | 41.24 | 58.76 | 1.99 | Ni_3Ti_2 |
| 3 | 41.43 | 58.57 | 2.2 | Ni_4Ti_3 |
| 4 | 40.57 | 59.43 | 2.3 | Ni_3Ti_2 |
| 5 | 40.66 | 59.34 | 2.22 | Ni_4Ti_3 |

C'est grâce à une comparaison de celle-ci avec des résultats expérimentaux obtenus par Nishida que cette dernière a pu être identifiée comme étant liée à la présence de la phase Ni_3Ti_2 (Nishida, 1987).

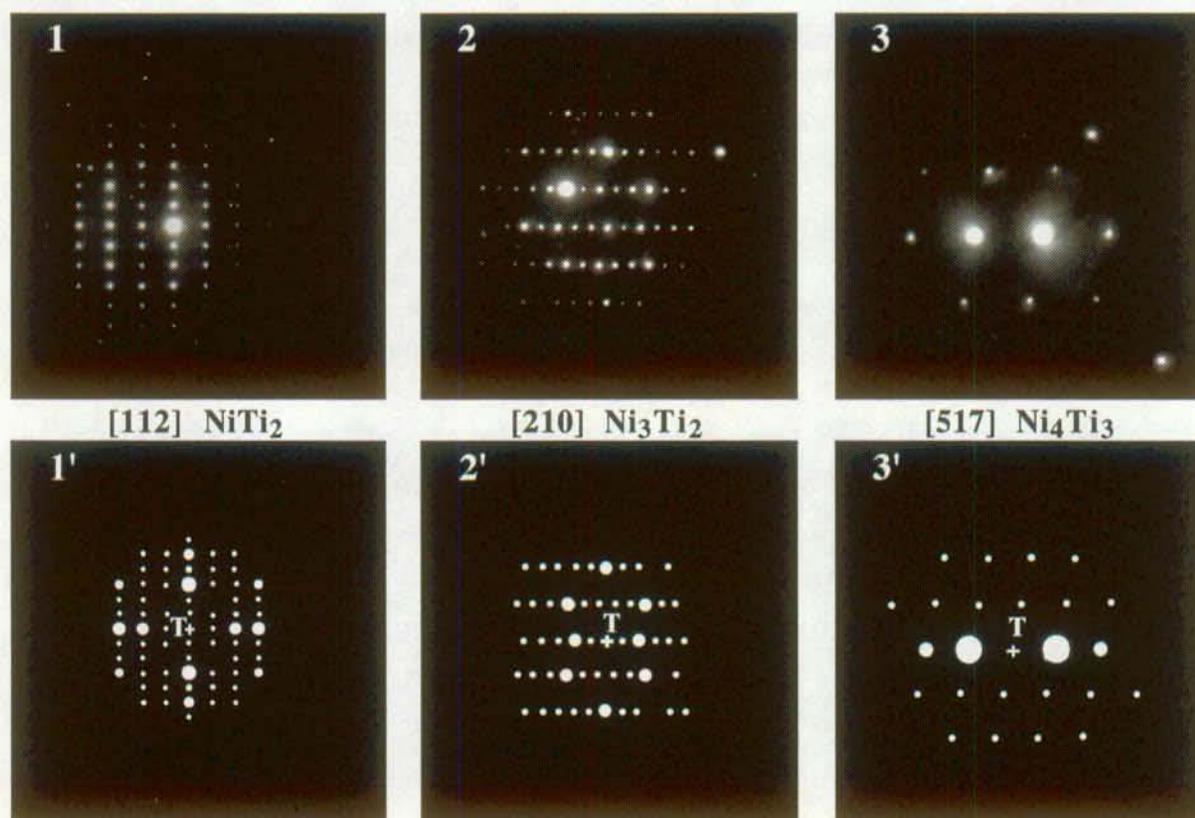


Figure 5.12 Diffractions effectuées dans les précipités 1, 2 et 3 de la figure 5.11. Les axes de zones ont été identifiés par comparaison avec des simulations (1' et 3') ou avec une diffraction expérimentale effectuée par Nishida dans la structure Ni_3Ti_2 . La diffraction expérimentale de Nishida (2') a été redessinée à partir de la diffraction publiée dans leur article, pour des raisons de qualité.

5.3.3 Influence des précipités sur la matrice NiTi

Un des effets lié à la présence des précipités est de modifier localement l'équilibre de la matrice avec notamment l'apparition de contraintes internes localisées à l'interface entre le précipité et la matrice. L'existence de ces contraintes est clairement mise en évidence sur la figure 5.5 b). En effet, sur cette image, les précipités ne sont pas directement observables, mais, comme cela a déjà été mentionné, il apparaît des contrastes qui sont identiques à des grains de café. Ces contrastes sont liés à une déformation locale des plans de la matrice, qui est due aux différences de paramètre de réseau entre la structure des précipités et celle de la matrice. Lorsque cette différence n'est pas accommodée par l'apparition de dislocations et lorsqu'il existe des relations cristallographiques entre les deux structures, les précipités sont dits cohérents et il apparaît des contraintes liées à la déformation locale nécessaire pour qu'il y ait correspondance entre les plans de chacune des deux structures. La MET met ainsi en évidence l'effet du précipité sur la

matrice plutôt que le précipité lui-même. Cet effet est couramment observé lorsque les précipités sont très petits ($<0.2\mu\text{m}$) (Edington, 1975).

Dans le cas de précipités plus grands comme ceux qui sont observés dans l'échantillon recuit à $900^\circ\text{C} + 520^\circ\text{C}$, la figure 5.13 met en évidence l'existence de ces contraintes. Pour réaliser de telles images, il faut se placer en condition d'observation cinématique, et faire varier le vecteur d'excitation \underline{s}_g défini au chapitre 2. Les images de la figure 5.13 ont ainsi été obtenues en variant de moins de 1 degré l'angle d'incidence du faisceau électronique. Cette méthode révèle ainsi la présence de déformations locales autour des précipités.

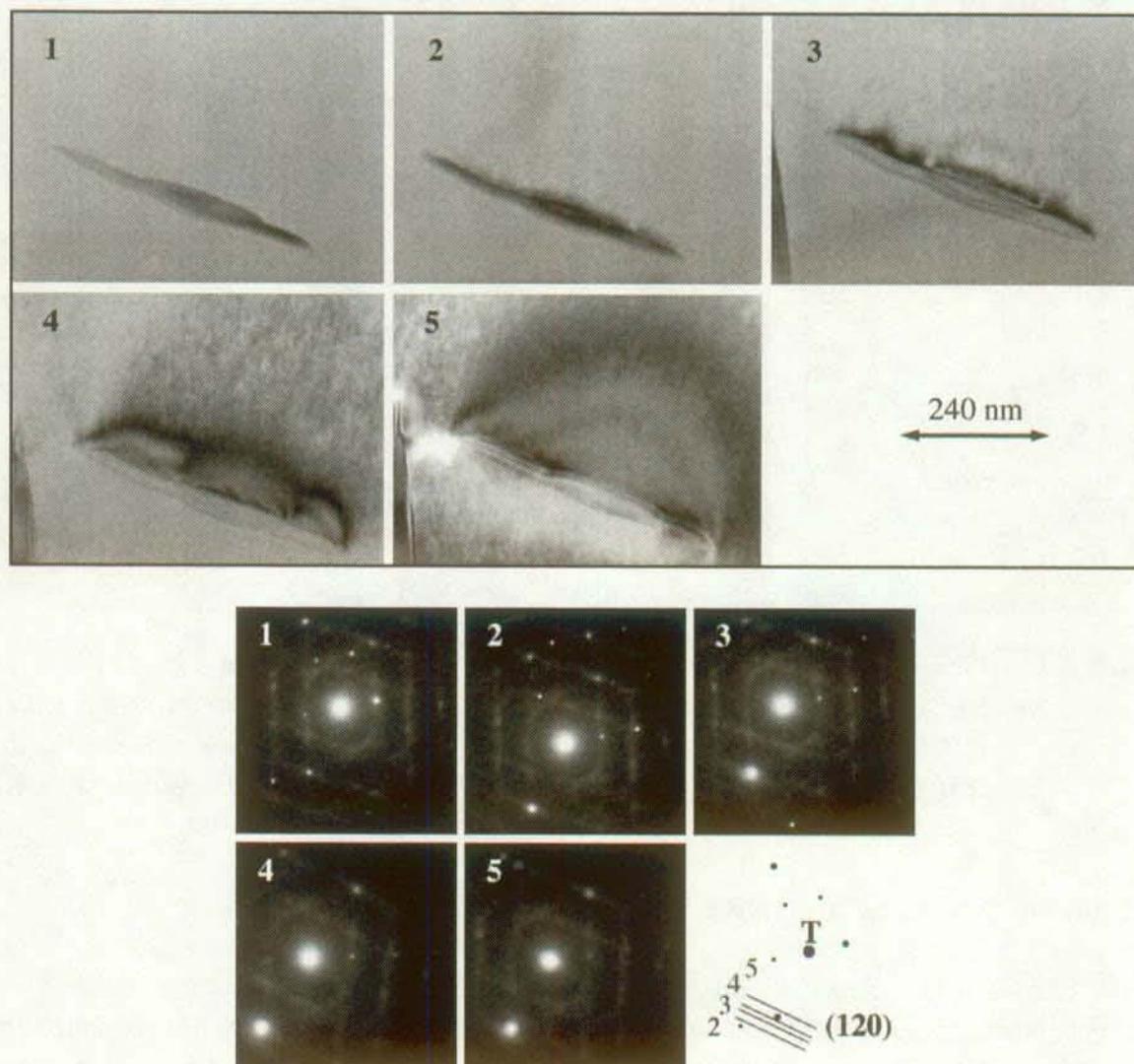


Figure 5.13 Mise en évidence des contraintes liées à la présence d'un précipité par une série de micrographie effectuées avec un \underline{s}_g décroissant. L'effet de la contrainte est visualisé par l'apparition d'un contraste foncé.

La série de diffractions permet de voir que la série de micrographies a été effectuée avec des déviations décroissantes ($s_5 < s_4 < s_3 < s_2$), en partant d'une condition cinématique.

5.3.4 Interface matrice précipité observée en HREM

Les deux images suivantes ont été réalisées en microscopie électronique en transmission à haute résolution, afin de mettre en évidence l'interface entre la matrice et un précipité. La première image (figure 5.14) a été effectuée selon un axe de zone de type $\langle 102 \rangle_{B_2}$. L'image dans la partie de la matrice ne permet de distinguer qu'une seule famille de plans, correspondant à des plans de type $(100)_{B_2}$. Les autres plans ($\{1-20\}_{B_2}$) ne peuvent pas être observés car leur distance interplanaire est inférieure à la limite de résolution du microscope ($d_{1-20}=1.341\text{\AA}$). Les diffractions qui se trouvent sur l'image sont des diffractogrammes de l'image, obtenus en effectuant numériquement une transformée de fourrier d'une région particulière de l'image expérimentale. De cette façon, il est possible de déterminer avec exactitude les régions de l'image d'où proviennent les réflexions de la matrice ou du précipité. Dans ce cas, la région supérieure de l'image est le précipité, tandis que la région inférieure est formée par la matrice nickel-titane.

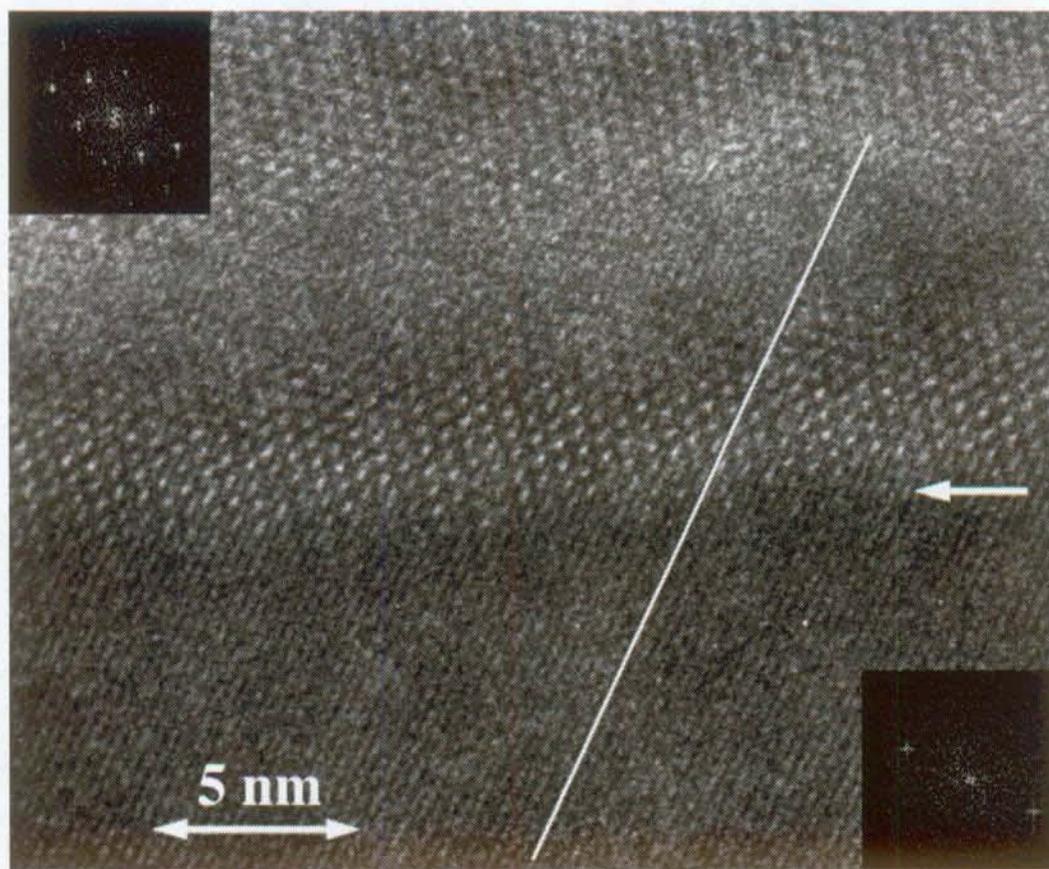


Figure 5.14 Image HREM selon un axe de zone de type $\langle 102 \rangle_{B_2}$. L'interface matrice-précipité est indiquée par une flèche blanche. La ligne blanche indique un plan de la matrice et sa continuité dans le précipité.

Cette image (figure 5.14) permet de constater qu'il existe une correspondance entre les plans de la matrice et ceux du précipité. La ligne blanche, dessinée de façon à suivre un plan de la matrice, permet de constater qu'il n'y a pas de déviation entre ce plan et le plan correspondant du précipité. L'image suivante (figure 5.15), a été réalisée selon un axe de zone de type

$\langle 101 \rangle_{B_2}$. Comme précédemment, les diffractions indiquées ont été obtenues en effectuant une transformée de fourrier d'une région de l'image. Le précipité se trouve dans la moitié droite de la micrographie alors que la matrice occupe la moitié gauche. L'interface est indiquée par une flèche, et les traces de deux plans correspondants ont été marquées, dans la matrice par la ligne 1 et dans le précipité par la ligne 2. Il est clair que, bien qu'il y ait une correspondance unique entre les plans de la matrice et du précipité, ceux-ci ne restent pas parfaitement alignés. La rotation relative de ces plans, estimée par l'angle entre les lignes 1 et 2, est de l'ordre de 3° .

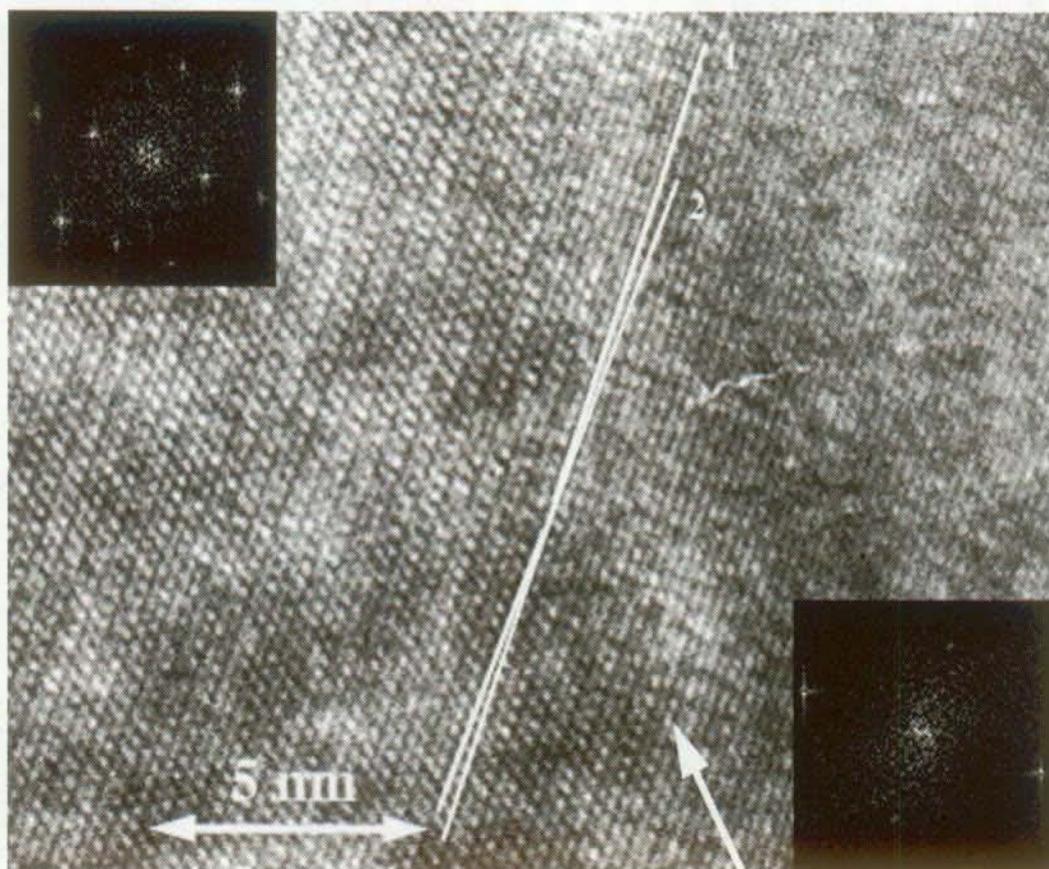


Figure 5.15 Image HREM selon un axe de zone de type $\langle 101 \rangle_{B_2}$. L'interface matrice-précipité est indiquée par une flèche blanche.

Finalement, ces deux images ne mettent pas en évidence de dislocations d'interface qui auraient pu échapper aux observations effectuées en champ clair et confirment que les précipités sont cohérents avec la matrice.

5.4 Mise en évidence de la séquence de transformation *directe* par microscopie in-situ

Ce paragraphe présente les résultats de l'observation par MET in-situ de la transformation martensitique lors du refroidissement. La première partie de ce paragraphe (§5.4.1) montre la transformation de l'austénite tout d'abord en phase R puis le résultat de la transformation en martensite. Le paragraphe suivant (§5.4.2) présente la morphologie de la phase R dans cet échantillon, avant l'apparition de la martensite, qui est décrite au paragraphe 5.4.3.

5.4.1 Phase R

Les images présentées sur la figure 5.16 ont été effectuées lors de l'observation de la transformation directe par MET in-situ.

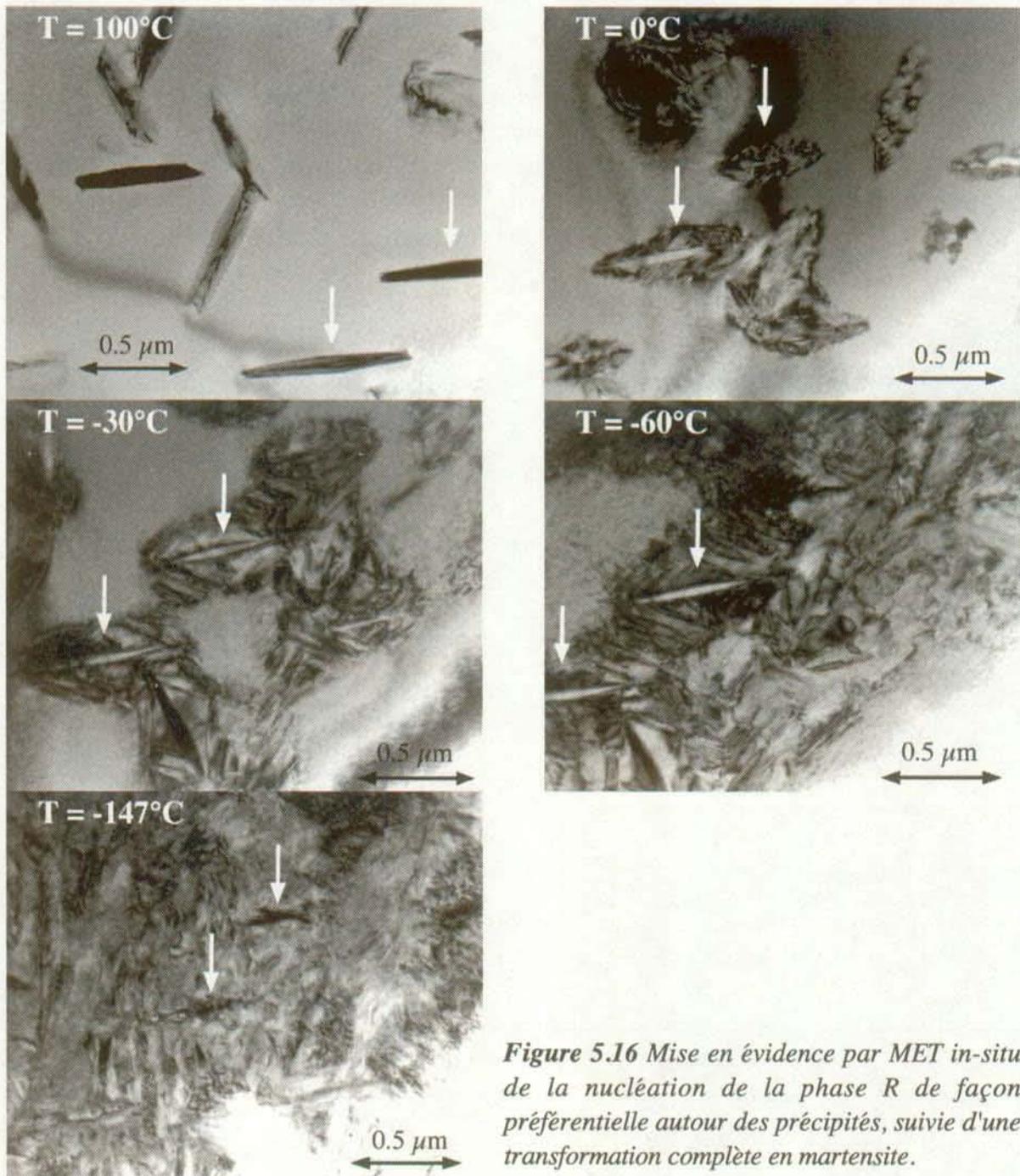


Figure 5.16 Mise en évidence par MET in-situ de la nucléation de la phase R de façon préférentielle autour des précipités, suivie d'une transformation complète en martensite.

Ces images montrent clairement que la phase R apparaît tout d'abord, à 0°C, autour des précipités (indiqués par des flèches blanches), pour s'étendre lorsque la température diminue, comme le montre l'image à -30°C, de façon homogène, à partir des précipités. A -60°C, l'échantillon est presque complètement transformé en phase R, et l'image effectuée à -147°C montre ces mêmes précipités lorsque la phase R s'est complètement transformée en martensite. Les diagrammes de diffraction électronique effectués à différentes températures (figure 5.17)

permettent de suivre la transformation comme elle vient d'être décrite, puisque ceux-ci peuvent être indexés en utilisant soit la phase R, soit la martensite en fonction de la température à laquelle la diffraction a été effectuée. Pour que l'indexation des diffractions à 8°C et -147°C soit complète il faut tenir compte de la présence des précipités. En effet, à ces deux températures un diagramme de diffraction correspondant à un axe de zone de la structure Ni₄Ti₃ se superpose à celui de la phase stable.

La figure de diffraction obtenue à 8°C met clairement en évidence la présence d'un axe de zone du type [111]_{B2} (taches les plus fortes), auquel se superpose un axe de zone de type [001]_R⁽³⁾ (indiqué par les flèches blanches simples, et dont deux réflexions sont reliées à la tache centrale). A cette figure de diffraction s'ajoute la présence de taches de diffraction provenant des précipités Ni₄Ti₃ orientés selon leur axe de zone [111] (flèches à double tête). La présence de deux variantes parmi les précipités est observée, et une rangée systématique pour chaque variantes est marquée par une ligne blanche et notée 1 ou 2 sur la diffraction.

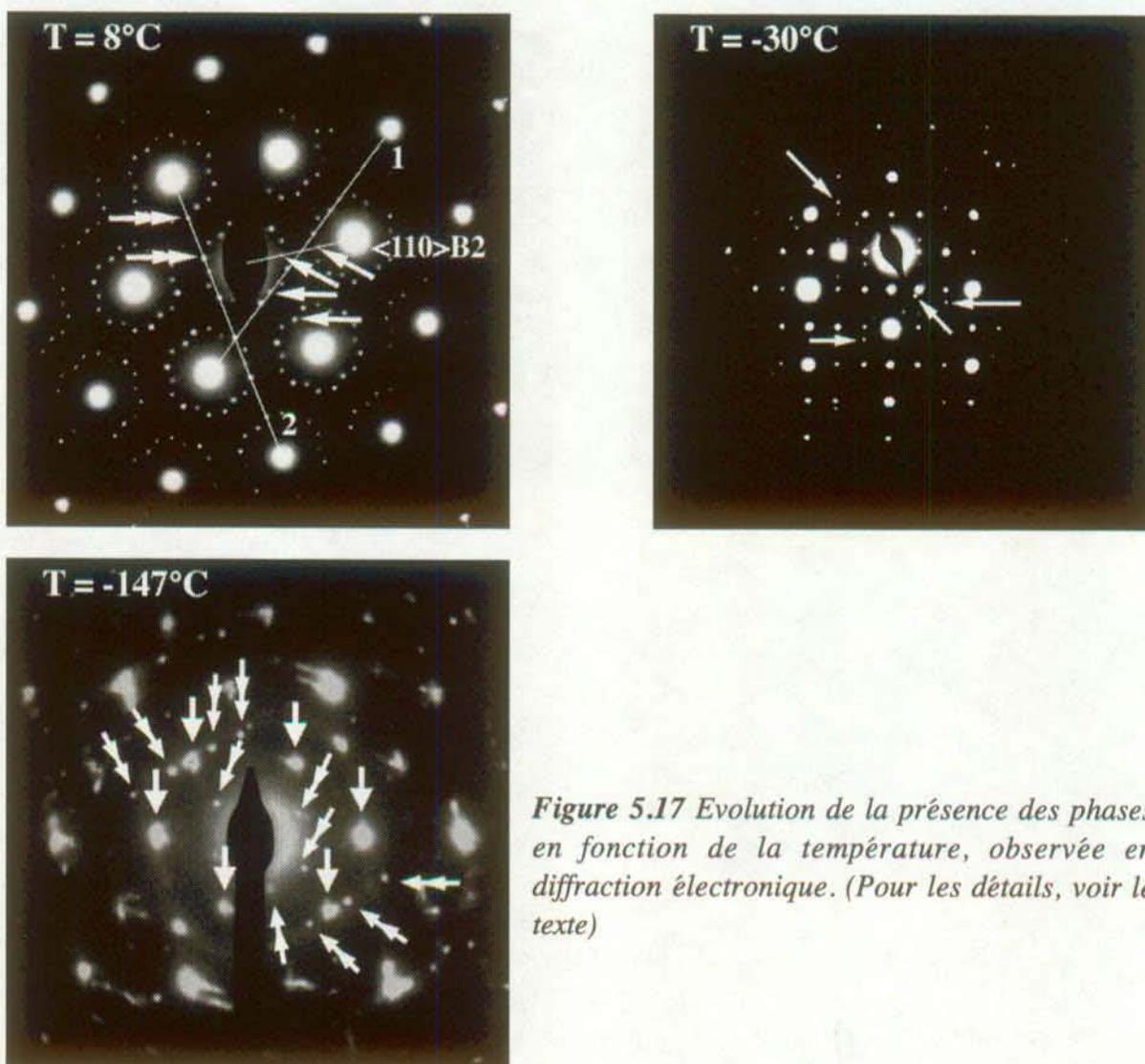


Figure 5.17 Evolution de la présence des phases en fonction de la température, observée en diffraction électronique. (Pour les détails, voir le texte)

⁽³⁾ La structure rhomboédrique de la phase R est simulée à partir d'une maille hexagonale. L'axe de zone [001]_{hex} correspond alors à l'axe de zone habituellement nommé [111]_{rhomb}.

La seconde diffraction, effectuée à -30°C correspond à un axe de zone de type $[311]$ de la phase R. Quelques taches supplémentaires (quatre d'entre elles sont indiquées par des flèches blanches) apparaissent et ne peuvent pas être expliquées par la présence de la phase R. Celles-ci sont certainement liées à la présence des précipités. Cette diffraction, effectuée selon une orientation différente de la précédente, ne fait pas apparaître de taches attribuables à la phase austénite du nickel-titane, ce qui confirme que la transformation $A \rightarrow R$ est complète. Finalement, la diffraction effectuée à -147°C montre que comme précédemment, il n'y a plus de taches de diffraction liées à la phase austénitique et que la phase R a fait place à la martensite. L'axe de zone indiqué par les flèches simples, est un axe $[1-1-1]$ de la martensite. Les taches qui sont marquées d'une flèche double correspondent quant à elles à un axe de zone de type $[100]$ de la phase Ni_4Ti_3 . Ceci atteste de la présence des précipités, sous leur forme originale.

5.4.2 Morphologie de la phase R

Le paragraphe précédant a mis en évidence l'apparition de la phase R de façon préférentielle autour des précipités avant que celle-ci ne croisse dans tout l'échantillon. Sur l'image effectuée à -60°C de la figure 5.16, le contraste de la phase R n'est pas le même autour des précipités que dans les parties qui sont un peu plus éloignées de ceux-ci.

Dans les régions qui subissent l'influence du champ de contrainte lié à un précipité, la phase R montre une structure particulière. La figure 5.18 met en évidence cette structure de la phase R autour des précipités. La photo B a été reprise d'une séquence vidéo, son grandissement est d'environ $50\,000\times$. La taille caractéristique du précipité est comparable à celle du précipité de la photo A.

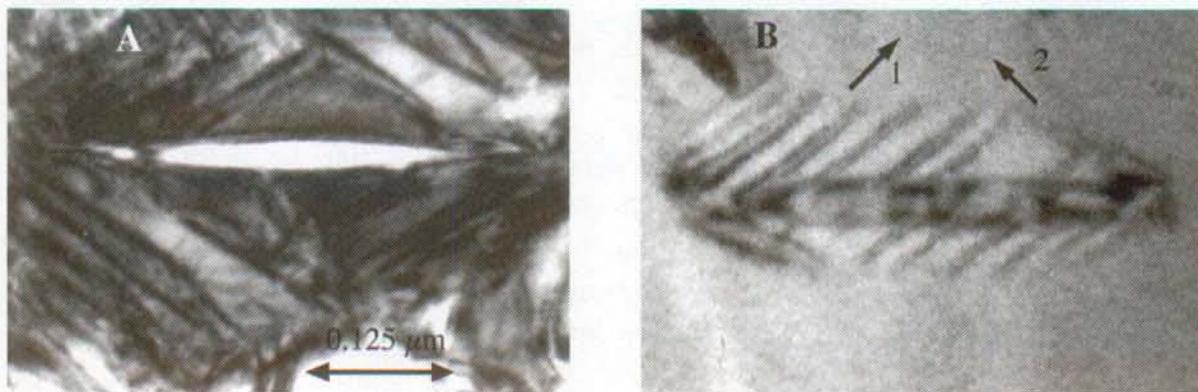


Figure 5.18 Mise en évidence du détail de la morphologie de la phase R autour des précipités. Ces deux images mettent en évidence le contraste triangulaire de la phase R et l'image B montre qu'il est formé de deux variantes.

L'image A montre que le contraste de la phase R est semblable à un triangle dont la base serait constituée par le précipité. L'image B montre, de façon caractéristique, l'apparition de deux variantes ou plutôt de deux paires de variantes correspondantes (CVP). Le maillage qui existe dans une CVP est observable par l'alternance de régions sombres et claires. L'une des deux paires de variantes, orientée selon la flèche 1, est présente de l'extrémité gauche du précipité jusqu'à la moitié de celui-ci. Elle prend davantage de place que l'autre paire de variantes (orientée selon la flèche 2) qui apparaît à l'extrémité droite du précipité. Il est possible de

retrouver le triangle caractéristique de l'image A au point de rencontre des deux variantes. Ainsi les images A et B sont caractéristiques du même phénomène, c'est-à-dire de l'apparition d'une phase R orientée par les contraintes internes au voisinage du précipité qui sélectionnent les variantes les plus favorables.

Dans les régions éloignées des précipités, dans le sens où la matrice n'est plus déformée par les contraintes internes liées à ceux-ci, la phase R ne montre pas un caractère particulier et sa nature multi-variante est mise en évidence par des contrastes très inhomogènes comme cela peut être vu sur la photographie, tirée d'un enregistrement vidéo, de la figure 5.19.

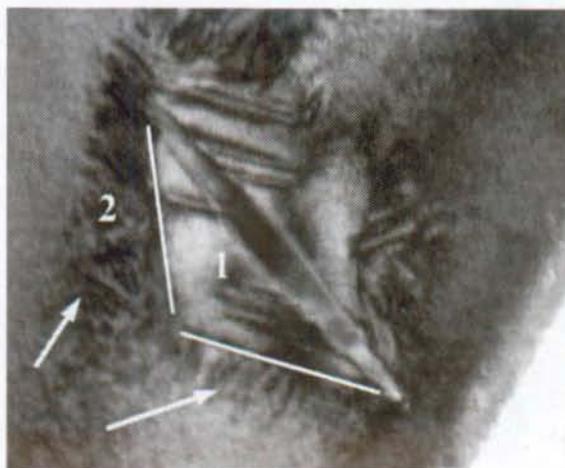


Figure 5.19 Détails de la morphologie de la phase R. Le premier stade de croissance est terminé, l'apparition de la phase R se fait alors de façon auto-accomodante, sans orientation préférentielle (zone 2).

5.4.3 Phase Martensitique

La séquence de transformation précédente (figure 5.16) ne permet pas directement d'observer l'apparition de la martensite. Néanmoins, celle-ci peut être observée en détail sur les images de la figure 5.20. Ces images sont tirées d'une séquence vidéo, ce qui explique leur qualité inférieure aux autres images présentées dans ce travail.

Ces images mettent en évidence (flèches noires doubles) la présence de deux précipités dans une matrice de phase R, dont une partie est déjà transformée en martensite (figure 5.20 A). Sur la première image, le front des aiguilles de martensite est indiqué par des flèches blanches. Il faut remarquer que ce premier contraste de martensite est apparu brusquement et a très rapidement atteint l'état observable sur l'image A. La martensite apparaît par saut, ou par paquets, rendant son observation très difficile. Toutefois, en comparant les images A et B, qui ne sont prises qu'à 2 secondes d'intervalle, il est clair que le contraste désigné par la flèche 2 s'est déplacé de la droite vers la gauche, et qu'il y a apparition, à partir du précipité 2, d'un contraste en aiguilles, celles-ci se dirigeant vers le bas de l'image.

Ce qui vient d'être expliqué est également représenté schématiquement sur la figure 5.20, où les précipités sont représentés en gris, les aiguilles de martensite par des lignes noires et les flèches correspondent aux flèches blanches des photos.

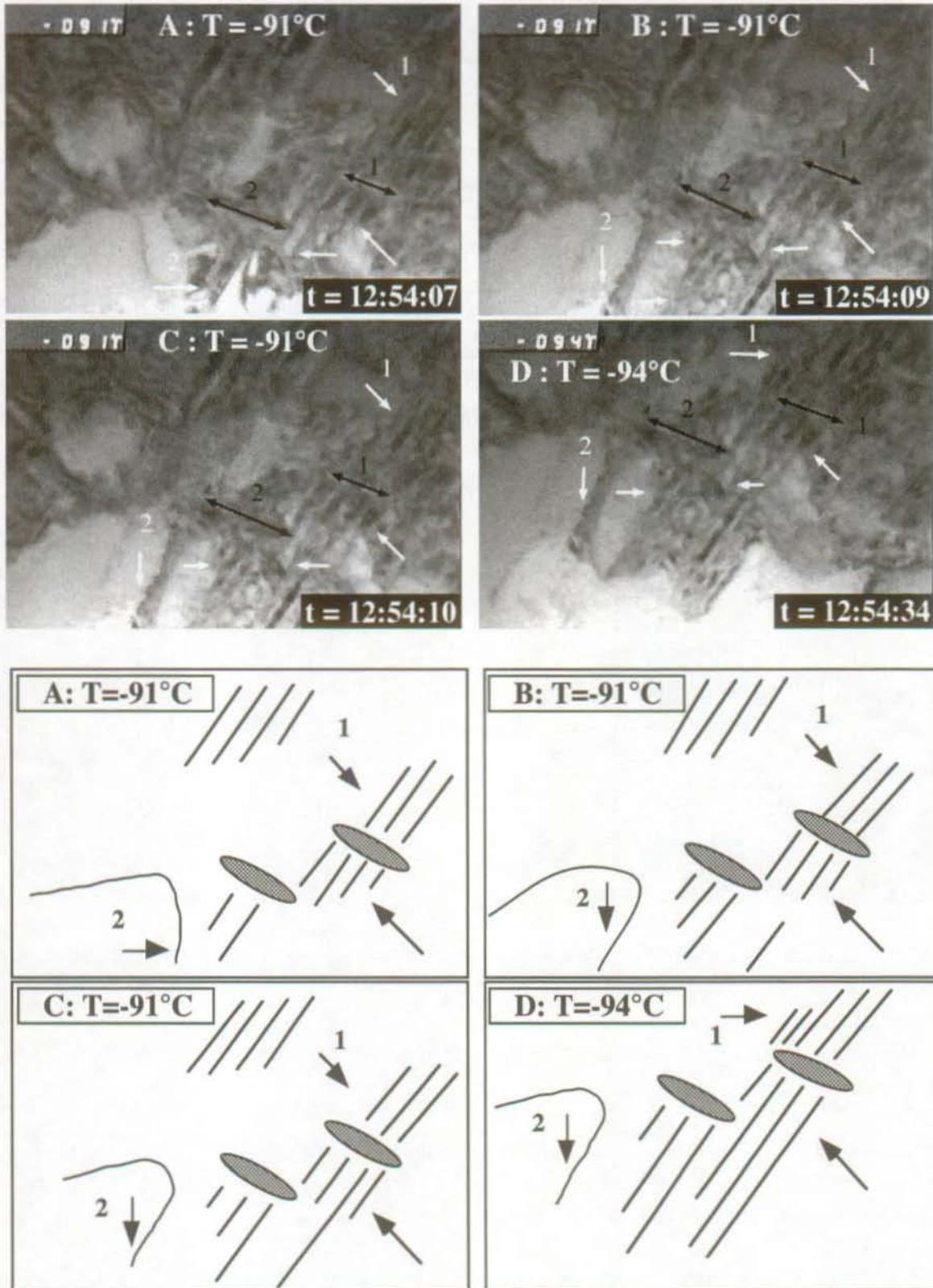


Figure 5.20 Apparition et croissance de la martensite autour des précipités indiqués par des flèches noires doubles sur les photographies. La croissance de la martensite est indiquée par des flèches blanches sur les images et noires sur les schémas. Pour plus de détails, voir le texte.

Ce phénomène de croissance de la martensite, à partir du précipité 2, est identique à celui qui avait déjà été observé, au cours de cette expérience, lors de l'apparition des premières aiguilles de martensite vers le précipité 1. L'image C montre qu'une position stable est alors atteinte, mais que celle-ci évolue encore lorsque la température diminue (image D). Cette dernière image montre encore que le front des aiguilles au-dessus du précipité 1 continue de se propager du précipité en direction des parties plus épaisses de l'échantillon (flèche 1).

La microstructure finale est ainsi clairement visible sur l'image D, où la martensite apparaît comme une succession de lamelles dont les contrastes sont noirs et blancs, et dont la croissance s'est effectuée à partir des précipités. Les zones qui ne sont pas proches des précipités se sont également transformées, mais ne révèlent pas de telles caractéristiques.

La figure 5.21 montre en détail ce qui vient d'être mentionné. Le contraste typique de la martensite proche des précipités est illustré sur cette figure par la micrographie A, où les variantes partent des précipités (flèches 1 et 2) avant de se rejoindre. La flèche numéro 3 montre également une zone où la martensite possède cette allure typique d'aiguille. La micrographie B montre simultanément ce contraste (flèches 1 et 2) et le contraste de la martensite dans des régions qui ne subissent pas l'influence des précipités (flèche 3).

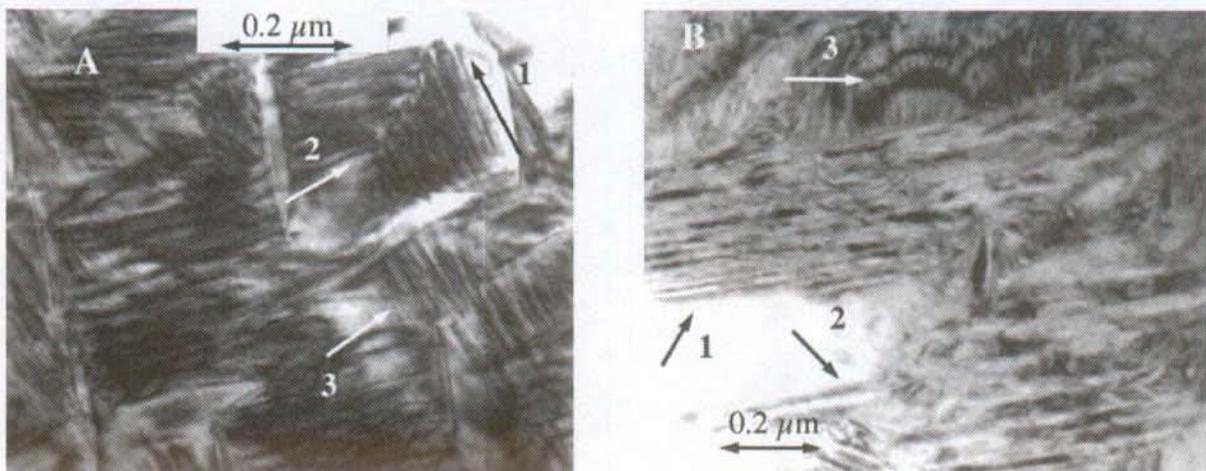


Figure 5.21 Mise en évidence de deux types de contraste de la martensite, A: proche des précipités, B: dans des régions plus éloignées.

5.5 Mise en évidence de la séquence de *transformation inverse* par microscopie in-situ

La paragraphe précédant a confirmé que la séquence de transformation au cours de la transformation multiple directe est A → R → M. Le but de ce paragraphe est de décrire le retransformation de la phase martensitique jusqu'à la phase austénitique.

5.5.1 Disparition de la phase Martensitique

Les images de la figure 5.22 proviennent d'une séquence vidéo effectuée en microscopie in-situ. La première de ces images montre l'état de la microstructure avant que la retransformation n'ait débuté, à une température de -53°C. L'une des flèches blanches désigne le front de la martensite (en bas à gauche) tandis que l'autre désigne l'extrémité du précipité numéro 1. La

condition d'observation utilisée est telle que la martensite ne montre plus le contraste en aiguille, observé précédemment, mais que celle-ci apparaît comme un fond noir.

Lorsque la température atteint -38°C , il est clair que le front de la martensite a reculé, mais également qu'il apparaît, proche de l'extrémité du précipité, un contraste plus clair provenant des régions plus épaisses de l'échantillon (le contraste vient du haut de l'image). Le contraste lié à la martensite (noir) est toujours présent entre les précipités 1 et 2. A -24°C , le contraste résiduel observé sur l'image précédente entre les deux précipités a disparu, l'image dont le grossissement est plus faible que précédemment, montre clairement la présence de régions dont le contraste est lié à la présence de martensite autour des précipités, tandis que les régions plus éloignées de ceux-ci sont déjà retransformées en austénite (contraste gris homogène). La suite de la retransformation se déroule et à 0°C , les régions martensitiques qui entouraient les précipités disparaissent et laissent la place à des régions indiquées par des flèches noires, dont le contraste n'est pas homogène. Ce nouveau contraste est identique à celui qui a été observé lors de l'apparition de la phase R (figure 5.16), et il est clair que la martensite s'est localement retransformée en phase R. Les images à 6°C et 13°C attestent que la totalité de la martensite qui se trouve proche des précipités se transforme en phase R. En continuant le réchauffement, la totalité de la matrice se retrouve en austénite, dernière étape qui n'est pas montrée ici.

Cette séquence de retransformation permet par la seule analyse de ces images de définir la séquence de retransformation comme étant la suivante:

| | |
|--|-------------|
| Régions éloignées des précipités: | M -> A |
| Régions sous influence des précipités: | M -> R -> A |

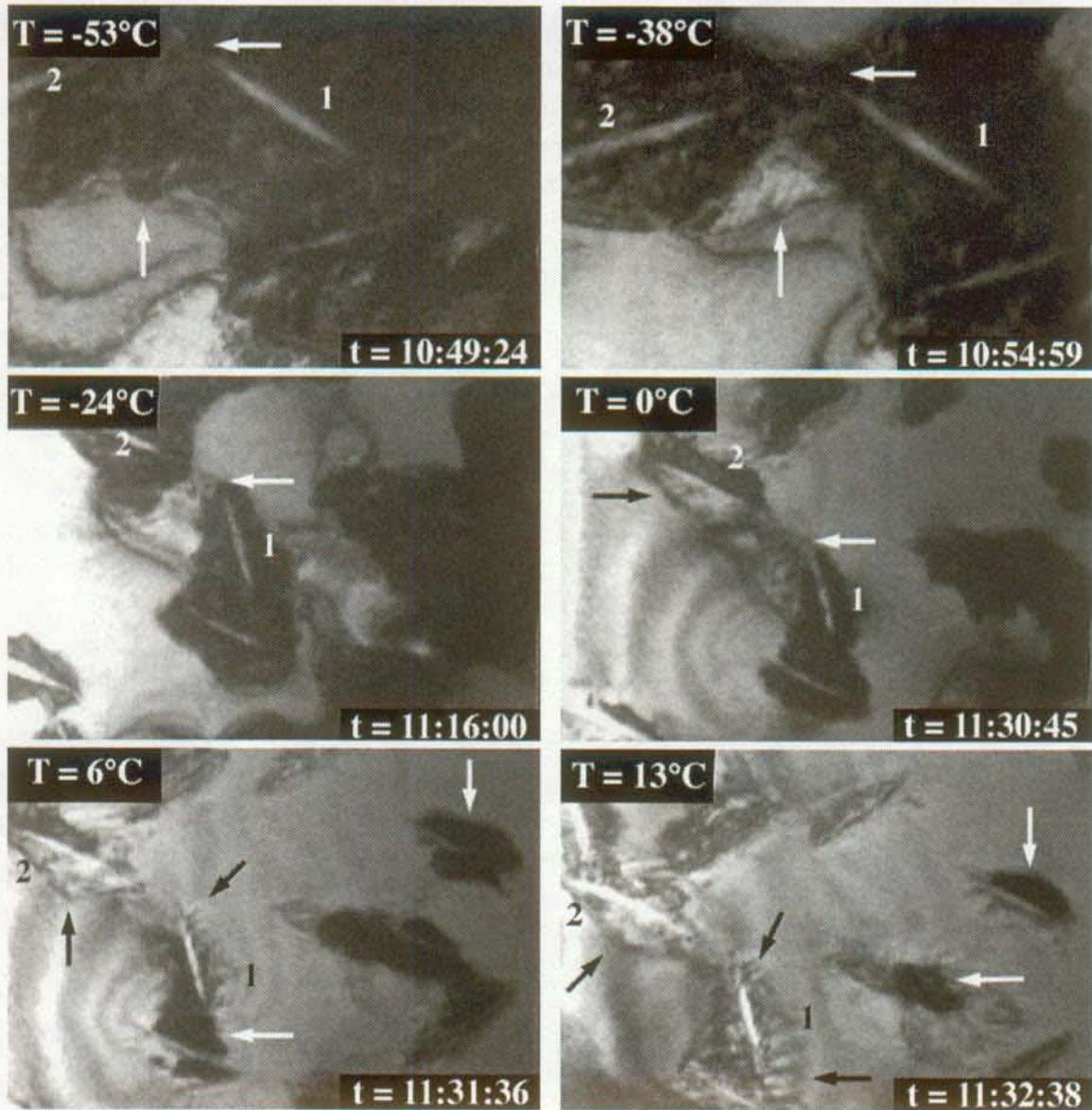


Figure 5.22 Séquence de retransformation de la martensite. Les flèches blanches indiquent la martensite, tandis que les flèches noires indiquent la phase R. Cette séquence montre que la retransformation a lieu de façon directe (M→A) dans les zones loin des précipités et de façon indirecte (M→R→A) dans la zone d'influence du précipité.

5.6 Discussion

Sans traitement d'homogénéisation

L'évolution de la microstructure dans des échantillons ayant subi un seul traitement thermique montre que lorsque la température de recuit est inférieure à 500°C, il y a restauration partielle de la microstructure et que la taille des grains augmente avec la température du recuit. Par contre dès 550°C, la recristallisation a lieu, et lorsque le traitement est effectué à 900°C, la microstructure est constituée de grains très grands, contenant très peu de défauts. Seule la présence de quelques précipités de Ti_2Ni est constatée.

L'évolution de la microstructure en fonction du temps de recuit, dans le cas d'un traitement à 520°C a montré qu'il y a restauration de la microstructure jusqu'à 3 heures de traitement, et que lorsque le traitement est prolongé, il apparaît une forte densité de dislocations ainsi que des précipités non cohérents de type N_3Ti_2 et Ni_4Ti_3 .

Avec traitement d'homogénéisation

L'apparition de précipités est également observée lorsque ce matériau a subi un traitement double, excepté dans le cas 900°C + 650°C. Dans les autres cas, il apparaît un seul genre de précipités qui sont de type Ni_4Ti_3 , et qui, contrairement au cas précédant, sont cohérents avec la matrice. Ils croissent sur les plans $\{111\}_{B_2}$ et sont à l'origine de l'apparition de contraintes internes locales. Ni leur forme ni leur composition ne changent lorsque la température du second recuit varie, par contre leurs dimensions caractéristiques évoluent: ils s'étendent davantage sur les plans $\{111\}_{B_2}$ qu'ils ne croissent dans les directions $\langle 111 \rangle_{B_2}$.

Lorsque le temps du second recuit augmente, les caractéristiques générales de la précipitation sont les mêmes, c'est-à-dire que leur forme et leur composition restent les mêmes, également après 100 heures de recuit. Par contre, après 2 heures de traitement déjà, des dislocations sont observées. Celles-ci sont présentes dans les régions qui ne sont pas proches des précipités, mais lorsque le temps de recuit augmente (42 heures), elles apparaissent également autour des précipités, et des dislocations d'interface sont alors observées.

L'augmentation du temps de recuit n'a donc pas le même effet sur la microstructure lorsqu'il y a eu un traitement d'homogénéisation que lorsque l'échantillon a subi un traitement thermique unique. Dans le premier cas un seul type de précipités cohérents apparaît alors que dans l'autre cas, deux types de précipités n'ayant pas de relations cristallographiques ou de cohérence avec la matrice sont observés.

MET in-situ

La MET a permis de visualiser le champ de contrainte créé par ces précipités cohérents, et des observations de la transformation par microscopie in-situ ont clairement démontré que ceux-ci ont une influence considérable sur le déroulement de la transformation. Ils sont le site de nucléation d'une phase R orientée, et également le point de départ de la croissance d'une martensite orientée. Par ailleurs, la séquence de retransformation a également montré qu'ils stabilisent la martensite mais également la phase R, provoquant ainsi une retransformation de la martensite en austénite, autour des précipités, par l'intermédiaire de la phase R, alors que la martensite qui ne subit pas l'influence des précipités se retransforme directement en austénite.

Cela signifie qu'au cours de la retransformation, une mesure ATD devrait également montrer trois pics de retransformation, ce qui n'est pas observé dans le cas 900°C + 520°C. Par contre, la mesure ATD effectuée lors de la retransformation dans l'alliage 900°C + 400°C met clairement en évidence trois pics. Dans ce cas, la transformation directe ne présente en revanche pas de séquence de transformation très claire. Ceci démontre néanmoins que non seulement la transformation directe est influencée par la présence des précipités, mais également la retransformation.

Dans le cas de l'échantillon 900°C + 520°C, il est probable que les températures de retransformation soient trop proches les unes des autres pour qu'une mesure en ATD ne permette de distinguer trois pics. Par contre, le chapitre 3 (figure 3.18) a montré que le pic de retransformation pouvait être décomposé en deux parties. Les observations présentes permettent de relier la première partie de ce pic à la retransformation directe M → A, tandis que la seconde partie correspond à la retransformation M → R → A.

Effet de lame mince

Il est habituel en microscopie électronique à transmission de faire attention à d'éventuels effets de lame mince, qui pourraient avoir une influence sur le phénomène observé. Par exemple, la présence d'une lame mince est susceptible de permettre une relaxation des contraintes internes à la surface, ce qui peut, dans le cas présent, influencer la transformation.

Un effet de lame mince connu dans les alliages à mémoire est la diminution des températures de transformation ainsi que parfois, la stabilisation de la martensite, qui peut ne pas se retransformer. Le premier effet est manifestement observé puisque la transformation martensitique se termine aux environs de -100°C lors des expériences MET in-situ, alors qu'en ATD, M_f est mesuré autour de -60°C. Néanmoins, la croissance préférentielle de la phase R ou de la martensite autour des précipités est parfaitement observée, de sorte que s'il y a effectivement eu relaxation des contraintes internes par un effet de lame mince, le niveau de contrainte autour des précipités devrait diminuer de même que son influence sur la transformation. L'effet observé devrait donc être renforcé dans le cas de la transformation en volume de l'échantillon.

Enfin, la totalité de l'échantillon se retransforme en austénite, ce qui montre qu'il n'y pas de stabilisation de la martensite par un effet de lame mince.

CHAPITRE 6 Discussion

*"Je me passais fort bien de certitude dès
lors que j'acquis celle-ci, que l'esprit de
l'homme ne peut en avoir."*

(André Gide, Les nouvelles nourritures)

Le but de ce chapitre est de réaliser la synthèse entre les différentes expériences réalisées au cours de cette étude. Cette discussion propose un modèle qui permet de faire le lien entre les phénomènes macroscopiques et microscopiques observés ainsi que d'expliquer l'apparition d'une transformation multiple. Les résultats obtenus dans ce travail sont également comparés aux résultats publiés dans la littérature.

Le but de ce travail est de caractériser l'apparition d'une transformation multiple dans un alliage nickel-titane et d'identifier les mécanismes microscopiques qui sont à l'origine de ce comportement macroscopique. Les chapitres 3, 4 et 5 apportent l'essentiel des résultats nécessaires à une caractérisation macroscopique et microscopique de la transformation multiple. Cette discussion a donc comme objectif la synthèse entre ces deux types d'informations. Ce chapitre commence avec un bref résumé des résultats essentiels obtenus par analyse thermique différentielle, résistance électrique et par microscopie électronique, notamment par MET in-situ. La suite de cette discussion amènera successivement différentes interprétations possibles de l'apparition d'une transformation multiple, qui seront discutées chacune séparément, pour finalement aboutir à un modèle qui permet le mieux d'expliquer les aspects microscopiques et macroscopiques de la transformation.

6.1 Transformation multiple

Ce paragraphe rappelle les résultats les plus importants obtenus par l'analyse thermique différentielle et par résistance électrique (§6.1.1) ou par microscopie électronique en transmission (§6.1.2).

6.1.1 Description macroscopique

La transformation multiple se manifeste très clairement en analyse thermique différentielle, par l'apparition de trois pics lors de la transformation de l'austénite en martensite. Une mesure de résistance électrique, fait également apparaître trois stades de variation au cours du refroidissement (figure 6.1). Le premier a été identifié comme étant lié à l'apparition de la phase R, les deux suivants à la transition martensitique, la transformation martensitique s'effectuant en deux étapes mises en évidence par deux paliers lors de la chute de la résistance.

La transformation multiple apparaît dans des échantillons ayant subi un traitement thermique d'homogénéisation suivi d'un traitement de recuit à une température comprise entre 350°C et 550°C. Toutefois, elle apparaît aussi dans des échantillons ayant subi un recuit prolongé à 520°C sans homogénéisation préalable. Cette expérience a par ailleurs montré qu'au cours de la transformation martensitique, il peut apparaître quatre pics de transformation.

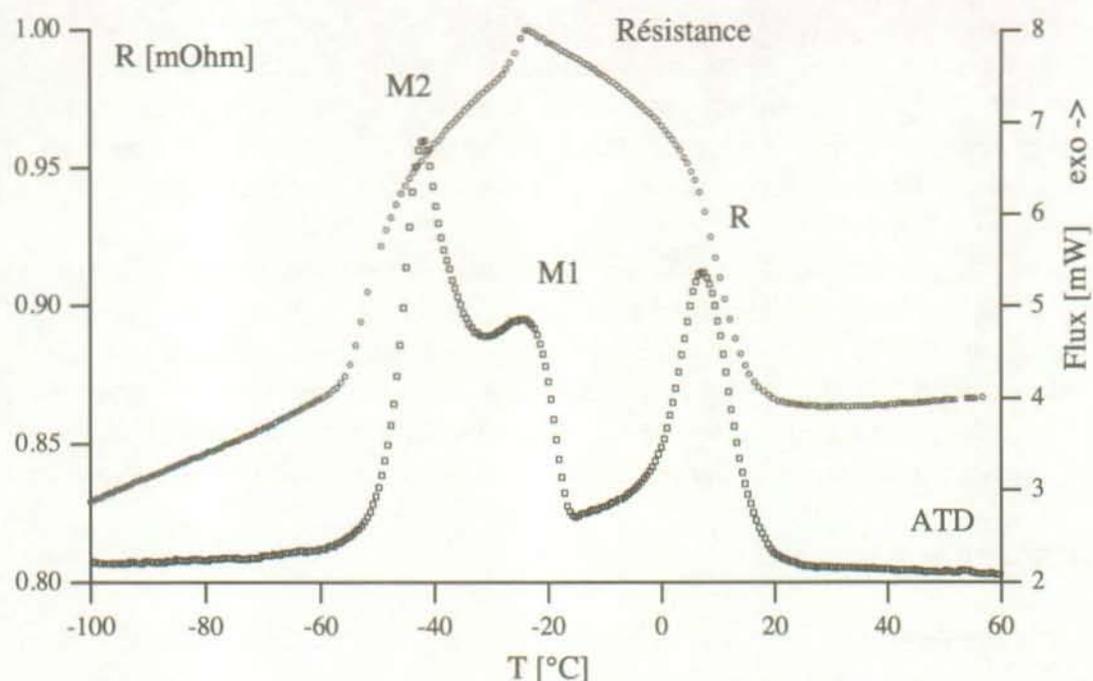


Figure 6.1 Mise en évidence de la transformation multiple par analyse thermique différentielle et par la mesure de la résistance électrique. L'échantillon a subi un traitement d'homogénéisation à 900°C suivi d'un traitement thermique à 520°C.

6.1.2 Description microscopique

Des observations en microscopie électronique conventionnelle ont montrés que dans le cas où un traitement d'homogénéisation a été effectué, l'apparition de la transformation multiple est toujours accompagnée de l'apparition de précipités de type Ni_4Ti_3 (figure 6.2 A), dont la forme est toujours la même bien que leur taille caractéristique change en fonction de la température du second traitement. Remarquons que ce type de précipitation n'est pas observé lorsque la transformation multiple apparaît sans traitement d'homogénéisation (figure 6.2 B).

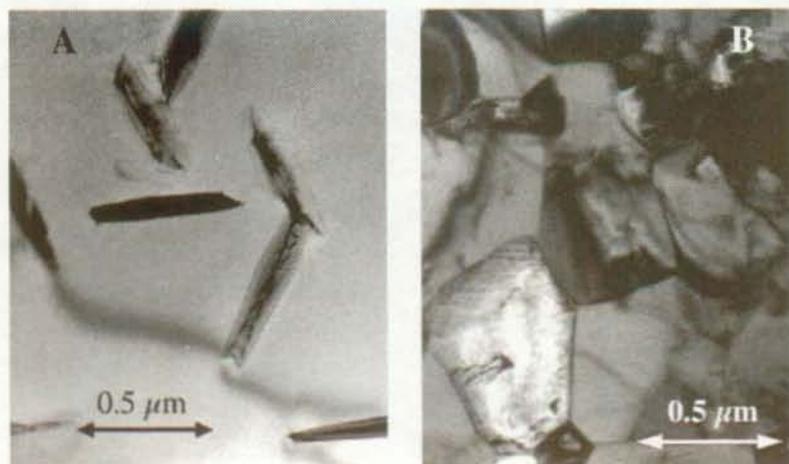


Figure 6.2

A: Traitement double 900°C + 520°C

B: Traitement de 3 heures à 520°C

D'autre part, les expériences in-situ (chapitre 5, §5.4.3 et 5.5.1) ont révélé que la transformation au niveau microscopique se déroule effectivement en trois étapes, et que ces trois étapes sont observables non seulement lors du refroidissement mais également lors du chauffage, bien que dans ce cas, les retransformations s'effectuent à des températures si proches les une des autres qu'il n'apparaît le plus souvent qu'un pic de retransformation lors d'une mesure ATD.

Cette étude a également montré (chapitre 3) que l'apparition de ce troisième pic de transformation a lieu entre le pic de transformation en phase R et celui qui conduit à la transformation complète en martensite. De sorte qu'il s'agit de la séparation de la transformation $R \rightarrow M$ en deux étapes, dont une partie se déroule à plus haute température. Lorsqu'il apparaît un quatrième pic, ce dernier se trouve sur le flanc haute température du pic de phase R et constitue alors une séparation de la transformation de l'austénite en phase R en deux étapes.

6.2 Différents modèles

Plusieurs hypothèses sont susceptibles d'expliquer le dédoublement de la transformation $R \rightarrow M$, et, dans le cas où il a lieu, le dédoublement $A \rightarrow R$. Ces hypothèses ou modèles sont décrits brièvement avant que chacun d'eux ne fasse l'objet d'un paragraphe séparé dans lequel seront exposés les différents arguments qui permettent de rejeter ou de soutenir chacun d'entre eux.

La première hypothèse (§6.2.1) suppose l'existence de deux types de martensite. En effet, deux types de martensite ont été observés dans certains alliages ternaires, et il se pourrait qu'un phénomène similaire apparaisse dans ce cas. La seconde hypothèse (§6.2.2) est basée sur l'apparition d'un ordre à longue distance dans la matrice NiTi (Zhu, 1988). Une troisième hypothèse (§6.2.3) est liée à l'apparition des précipités, et d'une possible modification locale de la composition. Finalement, un dernier modèle (§6.2.4) est en partie fondé sur la présence des précipités, mais cette fois sur le champ de contrainte qui leur est associé.

6.2.1 Deux types de martensite

La première interprétation possible de l'apparition de deux pics de transformation et de supposer l'apparition de martensite différentes, à savoir les martensites B_{19} et B_{19}' . La phase B_{19}' a jusqu'ici été appelée phase M alors que la phase B_2 est appelée phase A. La phase B_{19} est une martensite orthorhombique, qui apparaît le plus souvent dans des alliages ternaires contenant du cuivre (Lo, 1993; Airoldi, 1996). Lorsque cette phase apparaît, la séquence de transformation est alors la suivante: $B_2 (A) \rightarrow B_{19} \rightarrow B_{19}' (M)$. Les caractéristiques de cette transformation au cours d'une mesure ATD ou en résistivité électrique, telles qu'observées par Airoldi (Airoldi, 1996), sont illustrées sur la figure 6.3.

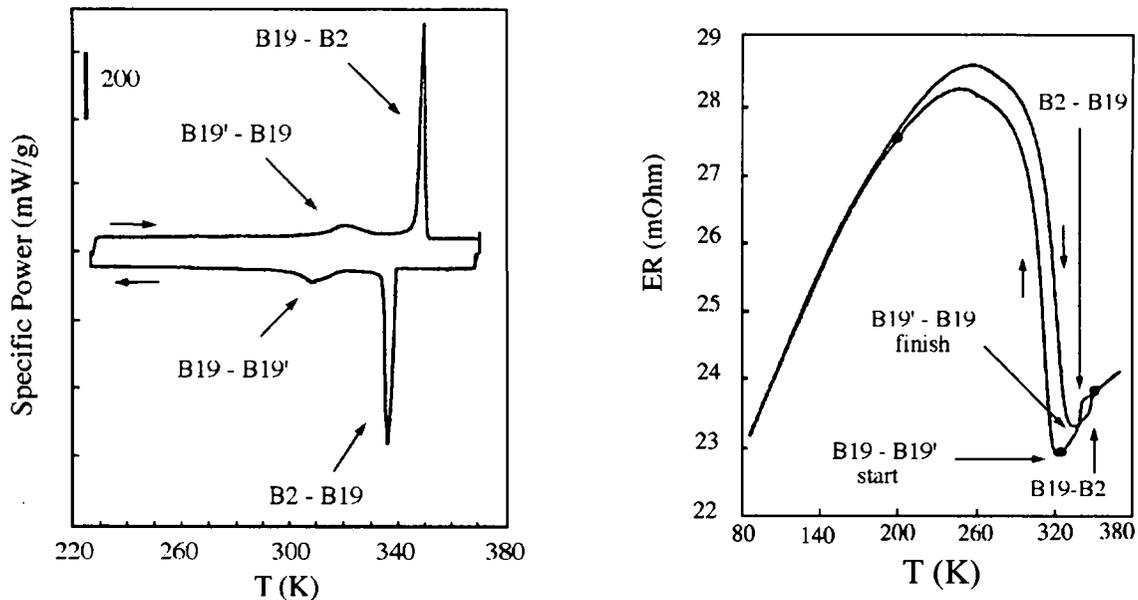


Figure 6.3 Mesures en ATD et en résistivité électrique au cours de la transformation $B_2 \rightarrow B_{19} \rightarrow B_{19}'$ dans un alliage 50Ti40Ni10Cu (at.%) (Airoldi, 1996).

La comparaison de cette figure avec la figure 6.1 fait apparaître très clairement que les caractéristiques de la transformation multiple diffèrent considérablement des caractéristiques observées lors de l'apparition de la phase B_{19}' . En effet, au cours de celle-ci, une mesure ATD ne laisse apparaître qu'un petit pic de transformation $B_{19} - B_{19}'$, dont le maximum atteint à peine le dixième de celui de la transformation $B_2 - B_{19}$ que ce soit lors du refroidissement ou du réchauffement, alors que dans le cas de la transformation multiple, les hauteurs relatives des pics M_1 et M_2 sont de l'ordre de 50%.

De même, la mesure de la résistivité électrique montre que celle-ci diminue lors de l'apparition de B_{19} mais augmente très fortement lors de l'apparition de B_{19}' , de sorte que si la première chute de résistance peut faire croire à une similitude des transformations $B_2 - B_{19}$ et M_1 , la remontée de la résistance lors de l'apparition de B_{19}' est à l'opposé de ce qui est mesuré au cours du troisième pic de la transformation multiple soit le pic M_2 .

Monasevich a décrit en 1980, la possibilité de former deux martensites monocliniques, ayant des paramètres de réseaux très légèrement différents, selon que la phase d'origine est la phase R ou l'austénite B_2 . Il a également suggéré la possibilité d'une transformation de la martensite monoclinique en une martensite triclinique (Monasevich, 1980). Toutefois, cette phase triclinique n'a pas été formellement identifiée depuis lors.

Airoldi a toutefois repris cette hypothèse afin d'expliquer l'apparition d'une transformation multiple dans un alliage Ti-50.6at.% Ni, recuit à $900^\circ\text{C} + 500^\circ\text{C} + \text{W.Q.}$, cyclé thermiquement (Airoldi, 1988). Elle n'a pas apporté d'arguments supplémentaires quant à une éventuelle détermination de la structure triclinique. Cette hypothèse est très incertaine, d'autant plus que Morawiec, qui a également reporté l'apparition d'une transformation multiple⁽¹⁾, réfute en

(1) La transformation a été mise en évidence dans un échantillon ayant subi un traitement à 800°C , une déformation de 10% puis un recuit à 500°C .

s'appuyant sur des expériences de rayons X, la présence de deux types de martensite, et attribue cet effet à l'apparition d'arrangements spécifiques de dislocations (Morawiec, 1994).

Dans le présent travail, l'indexation de diffractions électroniques dans la phase martensitique obtenue en MET in-situ dans un échantillon présentant une transformation multiple, a toujours pu être réalisée par comparaison avec des diffractions simulées à partir de la structure B_{19'}, de sorte qu'il n'y a aucun doute qu'il s'agit de la structure B_{19'}.

Ces considérations démontrent donc qu'il n'apparaît pas de martensite du type B₁₉ ni d'une autre structure et que l'origine de la transformation multiple doit être cherchée ailleurs.

6.2.2 Présence de lacunes et la modification locale de l'ordre

Présentation du modèle

La transformation multiple apparaît dans des échantillons qui ont subi un traitement d'homogénéisation suivi d'une trempe. Cette trempe a pour effet d'empêcher d'une part la décomposition de la phase B₂ (austénite) en Ti₂Ni et Ni₃Ti (§1.5.1) et d'autre part l'annihilation ou la migration des lacunes structurales présentes ou des lacunes thermiques apparues au cours de l'homogénéisation. La présence de lacunes structurales est liée à la composition sur-stoéchiométrique de l'alliage pour lequel un excès de nickel peut être assimilé à un manque de titane, ce qui revient à parler de lacunes structurales.

Le traitement de recuit, après homogénéisation et trempe, est effectué sur un alliage qui n'est pas en équilibre thermodynamique, de sorte qu'au cours de ce recuit, les lacunes structurales vont bouger afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Si le second traitement est interrompu par une trempe avant que les lacunes structurales ne se soient annihilées (aux joints de grains ou sur des défauts) il se peut que l'alliage soit très inhomogène quant à la répartition de celles-ci et qu'il apparaisse alors des régions où ces lacunes sont ordonnées et d'autre où elles ne le sont pas. Cette hypothèse avait déjà été utilisée par Zhu pour expliquer l'apparition de trois pics de frottement interne, mais celui-ci n'avait pas tenté d'expliquer ou de confirmer la présence de zones ordonnées (Zhu, 1988).

Afin d'avoir des zones ordonnées, il faut d'une part que le temps du second traitement soit suffisamment long pour que le cristal ait le temps de s'ordonner et d'autre part qu'il ne soit pas trop long afin que les lacunes structurales ne s'annihilent pas, par exemple, en diffusant vers les joints de grains ou que la précipitation n'absorbe toutes ces lacunes.

L'ordre étant un facteur qui influence les propriétés de la transformation martensitique, les régions ordonnées se transforment à une température différente de celle des régions non ordonnées (Hornbogen, 1985).

Ce modèle basé sur une modification de l'ordre dans le cristal est très difficile à mettre en évidence expérimentalement. La mise en évidence d'un tel changement ne peut être réalisée que par une étude en diffraction neutronique. Cette étude a été réalisée en collaboration avec W. Bühner de l'institut Paul Scherrer à Villigen, et fait l'objet du paragraphe suivant.

Vérification expérimentale

Des mesures en diffraction neutronique ont été réalisées dans l'austénite sur trois types d'échantillons. Le premier type d'échantillon (non-recuit) est formé de morceaux du fil de nickel-titane tel que reçu, correspondant à un état totalement écroui. Le second échantillon (un recuit) est constitué de fils recuits pendant 30 minutes à 900°C puis trempés dans de l'eau à

température ambiante, alors que le troisième échantillon (deux recuits) est constitué de fils ayant subi un traitement d'homogénéisation suivi d'un traitement à 520°C (900°C + 520°C) tel qu'il apparaît la transformation multiple.

Les mesures effectuées dans l'échantillon tel que reçu mettent en évidence des pics très élargis et mal définis, à partir desquels il n'est pas possible de déterminer un paramètre d'ordre. Ceci n'est plus le cas après le traitement d'homogénéisation à 900°C où le spectre de diffraction fait apparaître des pics bien mieux définis, dont la largeur est beaucoup plus petite. La figure 6.4 montre la superposition des résultats obtenus dans ces deux échantillons.

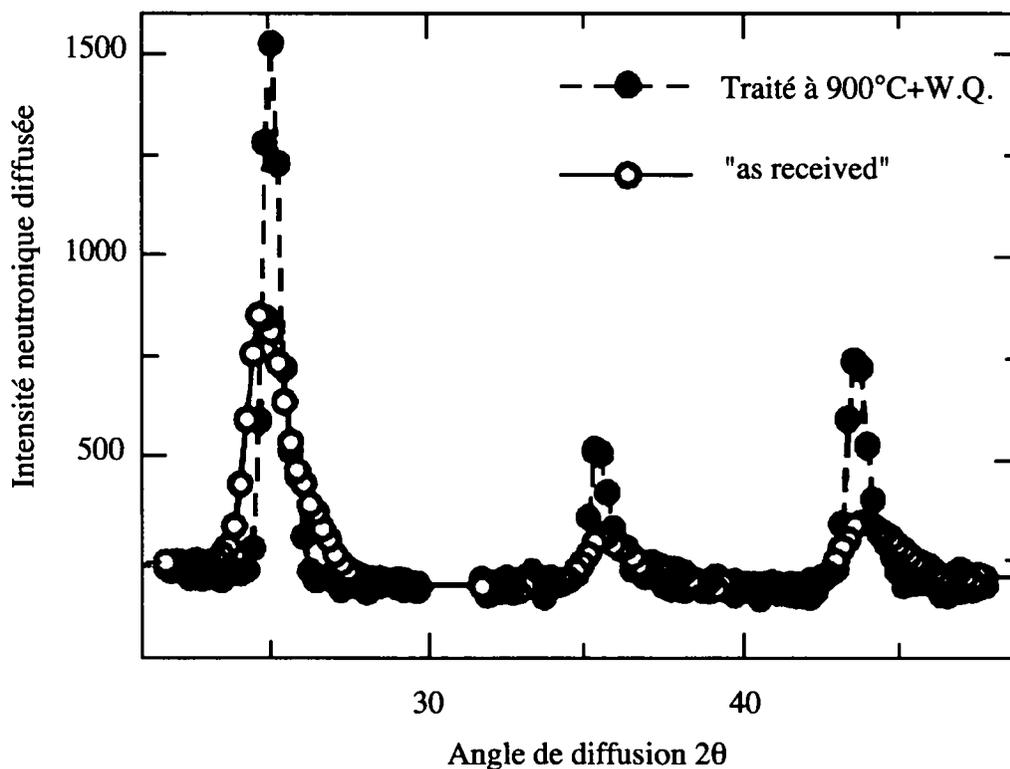


Figure 6.4 Diffractogramme neutronique mesuré dans l'alliage tel que reçu et après qu'il ait subi un traitement d'homogénéisation à 900°C suivi d'une trempe (W.Q.).

Le second traitement apporte une légère amélioration du diffractogramme, essentiellement observable par le rapport d'intensité des pics de Bragg, signifiant que l'ordre à longue distance est légèrement amélioré. La figure 6.5 présente les intensités intégrées des pics de Bragg dans un échantillon ayant subi les deux traitements (900°C+520°C). L'intensité diffusée est reportée en fonction du sinus de l'angle et, dans le but de clarifier cette figure, les pics dont la somme des indices est paire sont arbitrairement reportés pour des valeurs négatives du sinus et les pics "impairs" pour des valeurs positives. Une courbe passant par ces points a été calculée. Pour la réalisation de ce calcul, quatre paramètres sont variables. Il s'agit du facteur de diffusion neutronique du nickel et du titane, de l'occupation des sites ainsi que d'un facteur d'échelle. C'est à partir de la valeur de l'occupation des sites que le paramètre d'ordre est calculé. Lorsque celui-ci est égal à 1, l'ordre est parfait alors que, si ce paramètre est nul, l'alliage est totalement désordonné.

Finalement, la diffusion diffuse (intensité observée hors des pics de Bragg) est identique dans les deux échantillons recuits, ce qui signifie que les masses mesurées sont quasiment identiques, de sorte que le facteur d'échelle est supposé égal dans les deux cas et constant, ce qui diminue le nombre de paramètres.

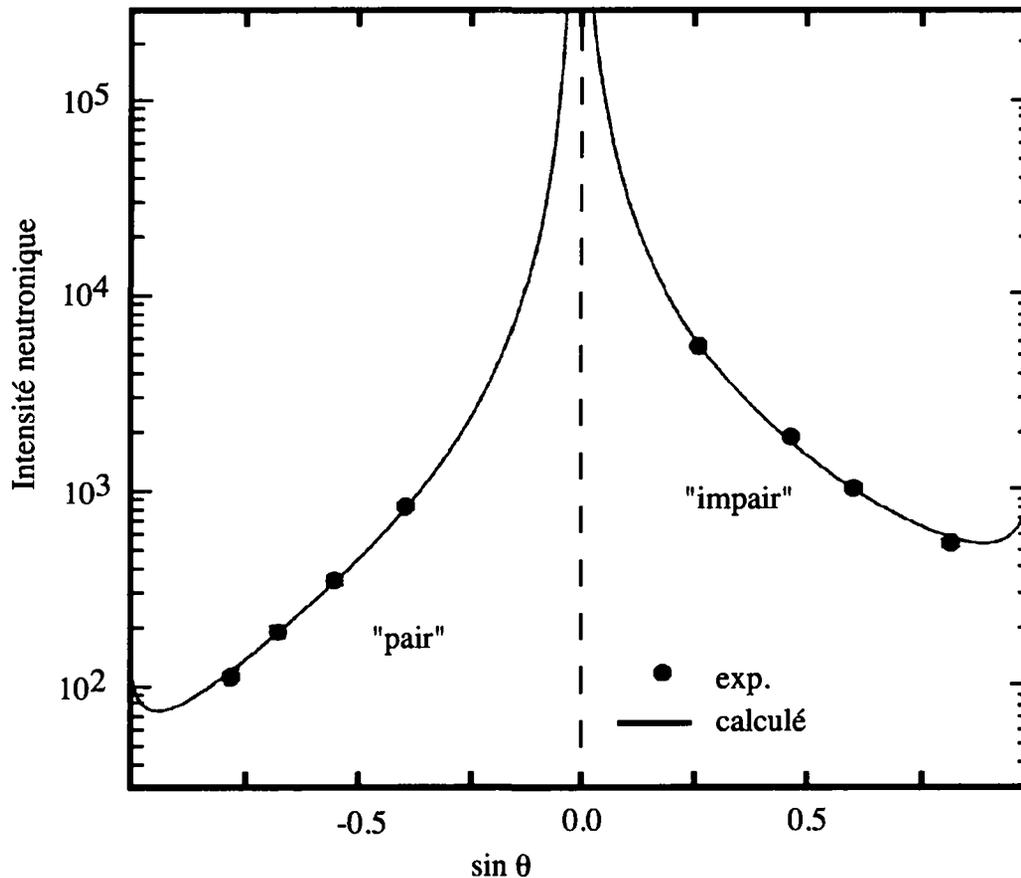


Figure 6.5 Intensités intégrées du diffractogramme après un traitement d'homogénéisation à 900°C suivi d'un traitement à 520°C. La ligne pleine est une approximation de l'intensité mesurée en fonction de l'angle de diffusion réalisée.

Par ailleurs, les facteurs de diffusion neutronique BNi et BTi obtenus dans les deux cas sont très proches les uns des autres, ce qui montre que les expériences sont tout à fait comparables. Ainsi, le degré d'ordre à longue distance a été déterminé dans les deux cas (tableau 6.1). La valeur obtenue après le traitement à 900°C est $\eta = 0.8186$, ce qui est très légèrement supérieur à la valeur la plus élevée reportée dans la littérature (Lotkov, 1995), tandis que le second traitement provoque encore une très légère augmentation de cette valeur puisque dans ce cas $\eta = 0.8609$.

Si ces valeurs semblent démontrer une augmentation du paramètre d'ordre pendant le second recuit, il faut néanmoins insister sur la très faible évolution de celui-ci ($\approx 5\%$) et sur le fait que la détermination de l'occupation des sites est très fortement corrélée au facteur de Dedye-Waller. Comme le nombre de pics observables est, au cours de ces expériences très limités, il n'est pas possible de déterminer indépendamment chacun de ces paramètres, ce qui peut induire des erreurs importantes.

Tableau 6.1 Facteur d'échelle, facteurs de diffusion neutronique et paramètres d'ordre obtenus au cours des mesures effectuées par diffraction neutronique, en fonction du recuit.

| | facteur d'échelle | Fact. diff. neutronique | | paramètre d'ordre |
|---------------|-------------------|-------------------------|--------|-------------------|
| | | BNi | BTi | |
| non recuit | - | - | - | - |
| 900°C | 1200 | 1.1353 | 0.3224 | 0.8186 |
| 900°C + 520°C | 1200 | 1.1483 | 0.3157 | 0.8609 |

Par ailleurs, d'autres auteurs ont proposé, afin d'expliquer l'apparition de réflexions supplémentaires en diffraction électronique, l'apparition d'un ordre lacunaire (Jinping, 1994). Cependant, leur modèle n'est pas réaliste, car il génère des colonnes atomiques "lacunaires". Bien que ces mesures montrent qu'il existe une augmentation du degré d'ordre à longue distance, il n'est pas possible de l'attribuer à l'apparition d'un ordre des lacunes structurales, car il est difficile d'obtenir des paramètres non corrélés pour effectuer le calcul du paramètre d'ordre.

D'autre part, l'hypothèse de l'apparition de régions dont l'ordre serait plus élevé aurait comme conséquence la diminution de M_s dans cette région, car la phase austénitique serait stabilisée par rapport à la matrice, de sorte que le dédoublement de la transformation se ferait par l'apparition d'un pic à plus basse température que le pic normal, ce qui est contraire aux résultats d'ATD.

Finalement, le processus de précipitation, qui a lieu lors du second traitement, induit une variation de la composition de la matrice et notamment une diminution de la sur-stoéchiométrie en nickel, provoquant ainsi un déplacement de la composition vers une composition de 50-50 at.%. Le paramètre d'ordre pourrait donc être plus élevé à cause de la disparition d'un grand nombre des lacunes structurales, ou par la diffusion des lacunes structurales vers des puits tels que les joints de grains.

En conclusion ces résultats permettent de mettre en évidence une évolution de l'ordre mais ne permettent pas de soutenir l'hypothèse de l'apparition de zones ordonnées, qui est donc réfutée.

6.2.3 Modification locale de la composition

Comme cela vient d'être mentionné, l'apparition de précipités va influencer la composition de la matrice. Les figures 3.15 et 5.7 mettent en évidence cet effet. La figure 5.7 démontre en effet que, lorsque la température du second traitement augmente, la diffusion augmente également et que pour un temps de recuit égal, les précipités sont plus gros et leur fraction volumique plus grande lorsque la température est plus élevée. Ainsi, la matrice s'appauvrissant en nickel, les températures de transformation devraient augmenter. C'est effectivement ce qui est observé sur la figure 3.15, si le point correspondant au recuit 900°C + 650°C est enlevé puisque dans ce cas, il n'y a pas de précipitation. Il y a donc un effet global de la précipitation sur la transformation puisque toutes les températures de transformation augmentent. Ceci n'explique cependant pas encore l'apparition d'un dédoublement de la transformation.

Afin d'expliquer la présence de deux pics de transformation, il faudrait qu'il y ait deux types de matrice, dont les compositions seraient très faiblement différentes. En effet, la différence de

température entre les deux pics observés en ATD est de 16.2°C alors que la sensibilité des températures de transformation en fonction de la composition ($\Delta T/\Delta C_{\text{Ni}}$) est de l'ordre de $100^{\circ}\text{C}/\text{at.}\%$ (Melton, 1990). Ainsi lorsque la quantité de nickel diminue, les températures augmentent et dans le cas présent, cela représenterait une diminution de la composition de l'ordre de $0.2 \text{ at.}\% \text{ Ni}$.

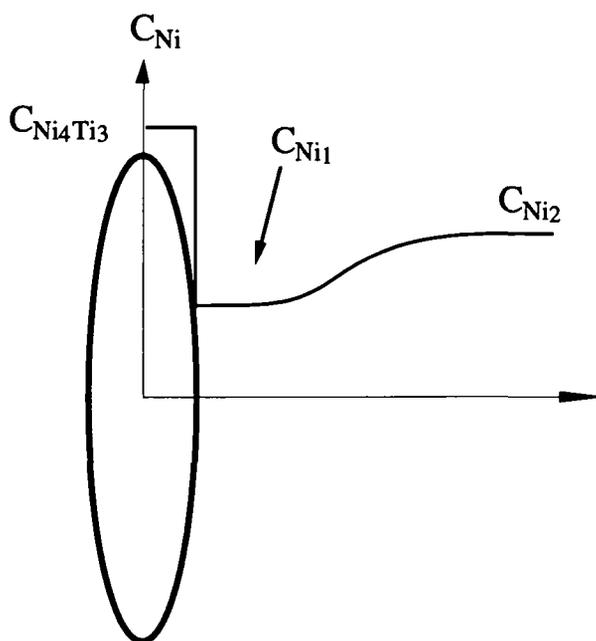


Figure 6.6 Représentation schématique de la variation de composition nécessaire à l'apparition d'une transformation multiple.

En supposant que la croissance du précipité est gouvernée par la diffusion⁽²⁾, au fur et à mesure que la croissance progresse il s'établit au voisinage du précipité un gradient de concentration (Adda, 1978). Comme la phase Ni_4Ti_3 est plus riche en nickel que la matrice, il se forme une zone appauvrie autour du précipité, comme représenté schématiquement sur la figure 6.6. Dans cette région, la composition de la matrice va ainsi tendre vers une composition chimique stable vis-à-vis de la précipitation, soit $50.2 \text{ at.}\% \text{ Ni}$, puisque selon Miyazaki et d'autres auteurs, un alliage de cette composition ne subit pas de phénomènes de précipitation, alors qu'il s'établit un flux de nickel en provenance des régions un peu plus éloignées. Le gradient de concentration s'amortit au cours du temps, de sorte que si la seconde trempe est effectuée après un temps relativement court, le gradient de concentration (figure 6.6) est conservé, alors que si elle est effectuée après un temps plus long, ce gradient disparaît, provoquant à son tour la disparition de la transformation multiple, comme cela a été observé en ATD (chapitre 3, figure 3.21).

Des mesures en EDS ont été réalisées afin de mettre en évidence une éventuelle variation locale de la concentration de nickel. Malheureusement, les variations de concentration qu'il faudrait mesurer sont en-deçà de la résolution actuelle par cette méthode, et dans la limite de résolution actuelle, ces expériences n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de variations de composition.

⁽²⁾ Cela suppose que le processus de diffusion est lent par rapport à celui qui assure la traversée de l'interface.

Mais surtout, comme cela a été mentionné plus haut, une variation de composition ne serait pas brutale mais liée à l'existence d'un gradient de composition, de sorte qu'il n'existerait pas deux compositions dans la matrice mais qu'il y aurait une variation progressive de la teneur en nickel provoquant dans le même temps une variation progressive de la température de transformation et l'apparition non pas d'un dédoublement mais d'un élargissement de la transformation. Par ailleurs, il se peut que la croissance des précipités soit gouvernée par une réaction d'interface, auquel cas, la concentration en nickel dans la matrice est constamment homogène. Pour ces raisons, l'hypothèse d'un dédoublement de la transformation lié à une variation de la composition est fortement improbable.

6.2.4 Apparition de contraintes internes locales

En 1993, Favier a observé une transformation multiple, dans un échantillon traité à 700°C pendant 5 minutes puis recuit 19 heures à 350°C. Il a expliqué cette transformation multiple par l'apparition de précipités et par un champ de contrainte local qui leur est associé (Favier, 1993). Toutefois, aucun mécanisme précis et détaillé de l'interaction entre les précipités et la matrice n'a été proposé, et leur hypothèse est soutenue par peu d'arguments.

Le modèle présenté dans ce paragraphe est, comme le modèle précédant, basé sur la présence des précipités mais il a trait avant tout avec l'apparition de contraintes internes locales autour de ceux-ci. La suite de cet exposé a pour but de déterminer exactement le rôle de celles-ci en démontrant d'abord leur existence puis leur influence sur la transformation.

Dans le chapitre 5, une mise en évidence expérimentale d'un champ de déformation autour des précipités (chapitre 5, figure 5.13) a permis de constater que celui-ci existe bien. Il reste à comprendre comment celui-ci interagit avec la transformation de phase et donc finalement pourquoi la transformation de la phase R en martensite se dédouble alors que la transformation de l'austénite en phase R ne se dédouble pas ou peu.

Avant d'émettre une hypothèse qui permette d'interpréter les différents résultats obtenus, le paragraphe suivant traite de l'apparition de ces contraintes, de leurs directions, de leur sens et de leur niveau, en rapport avec les résultats obtenus.

Niveau de contrainte

Le traitement théorique du calcul des contraintes dans une matrice contenant une inclusion ellipsoïdale (précipité) a été effectué par Eshelby (Eshelby, 1957; Eshelby, 1959) qui a montré que la contrainte est homogène dans l'inclusion, mais pas dans la matrice, comme le montre la figure 6.7. Cette image des contraintes a été obtenue par photoélasticité sur un modèle inclusion+matrice isotrope.

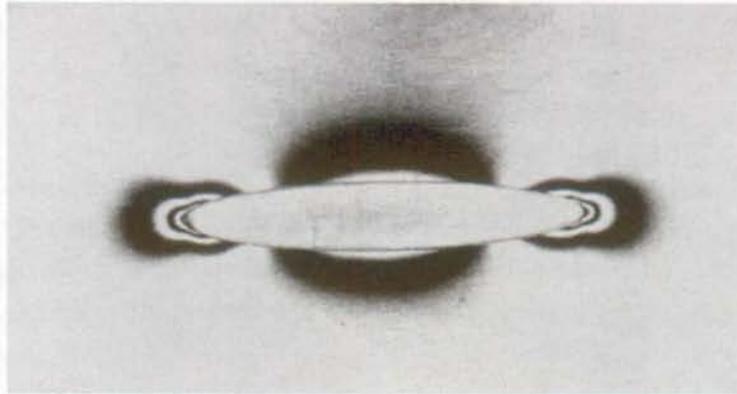


Figure 6.7 Mise en évidence des zones sous contraintes autour d'une inclusion dans une matrice homogène (Clyne, 1993).

Le calcul de la contrainte dans la matrice est plus compliqué mais a été réalisé de façon analytique dans certains ouvrages traitant du sujet de manière générale (Mura, 1987), ou de façon explicite dans le cas des précipités de type Ni_4Ti_3 par Chen dans un article paru en 1993 dont le résultat principal est illustré par la figure 6.8 (Chen, 1993).

Cette figure contient en outre des informations quant à la direction de la contrainte. Ainsi la matrice est en tension dans les régions centrales bordant les précipités, la contrainte étant dirigée dans la direction $\langle 111 \rangle_{B_2} // [111]_{Ni_4Ti_3}$ sur les plans $\{111\}_{B_2}$. La contrainte devient une contrainte de compression dans les régions proches des bords des précipités. Une distribution de contrainte similaire a également été calculée par Li qui est arrivé aux mêmes conclusions dans les régions centrales du précipité, mais qui ne mentionne pas l'existence de régions en compression sur les bords du précipité (Li, 1991b).

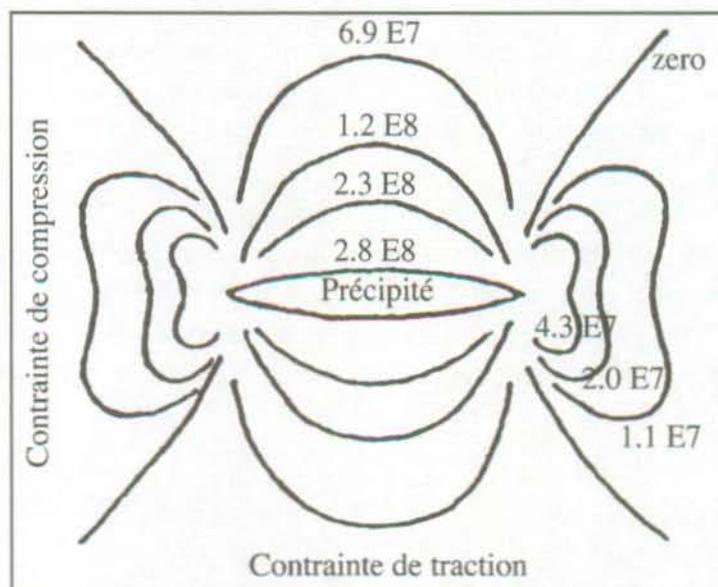


Figure 6.8 Lignes d'isocontraintes autour d'un précipité de type Ni_4Ti_3 dans une matrice $NiTi$, selon Chen (Chen, 1994).

Le niveau de contrainte à l'interface calculé par Chen est de 280 MPa dans la direction $\langle 111 \rangle_{B_2}$, ce qui est inférieur à la contrainte de déformation plastique dans l'austénite qui est de l'ordre de 600MPa dans un alliage Ti-51.6 at.% Ni (Miyazaki, 1982).

Des calculs réalisés, au cours du présent travail, par la méthode d'Eshelby sous sa forme reportée par Clyne et Withers ont montrés que le niveau de contrainte dans un précipité⁽³⁾ est de l'ordre de 100MPa dans la même direction, ce qui tend à confirmer l'ordre de grandeur des résultats obtenus par Chen. Ces résultats ont également montré qu'en variant le rapport c/a , la variation du niveau de la contrainte est faible, la différence étant de l'ordre de 20% entre le recuit à $900^\circ\text{C} + 350^\circ\text{C}$ et $900^\circ\text{C} + 550^\circ\text{C}$. Ceci laisse penser que dans la matrice également l'évolution du niveau des contraintes internes dépend peu de la taille du précipité, au moins dans les cas observés au cours de ce travail. La figure 6.8, ainsi que la figure 6.9 mettent en évidence, de façon schématique, une diminution progressive de la contrainte dans la matrice en fonction de la distance par rapport au précipité.

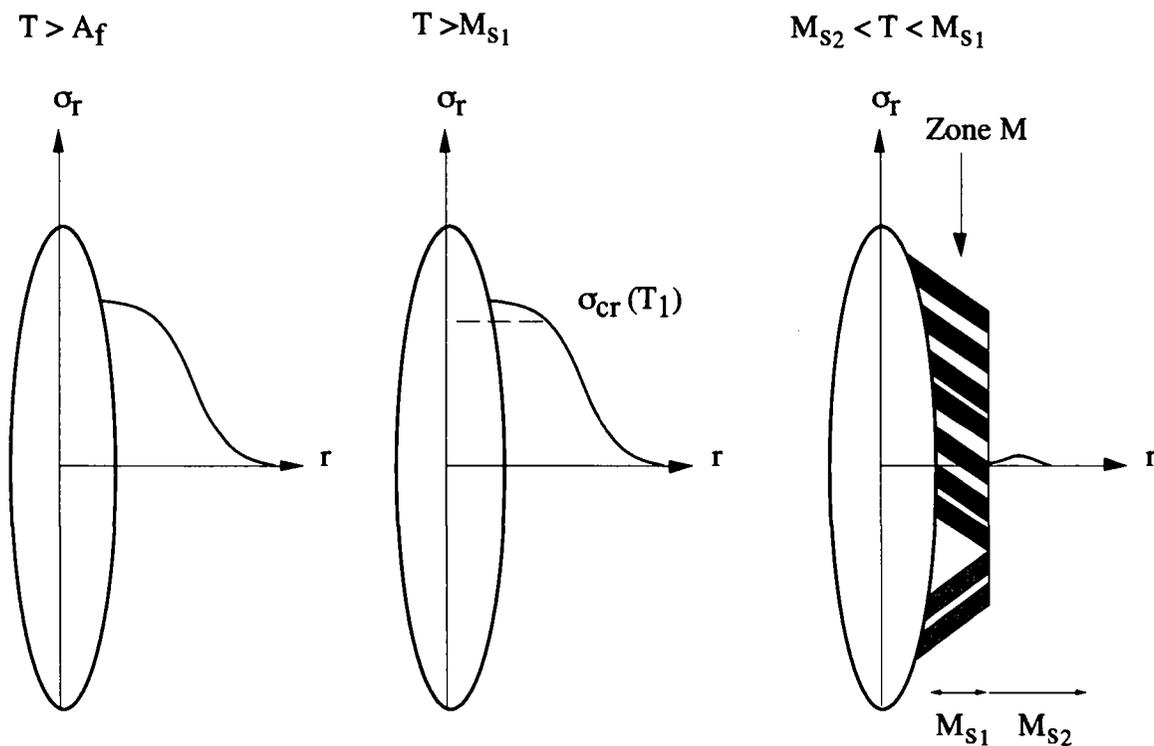


Figure 6.9 Evolution du champ de contrainte lors de l'apparition de la martensite et relaxation de celle-ci dans les régions de la matrice qui sont à l'interface A-M.

Ceci devrait être à l'origine, comme cela a été mentionné dans le cas du gradient de composition, d'un élargissement de la transformation au lieu de son dédoublement. Toutefois, dans ce cas l'argument ne tient plus, car la transformation, qu'elle soit R ou M aura pour effet de relaxer les contraintes par l'apparition des variantes favorables à l'accommodation,

⁽³⁾ Ces calculs ont été réalisés en prenant la géométrie des précipités observés dans un échantillon $900^\circ\text{C} + 520^\circ\text{C}$, en ne tenant compte que des déformations ϵ_{11} , ϵ_{22} et ϵ_{33} . L'axe 3 se confond avec l'axe r de la figure 6.9.

provoquant du même coup la disparition du gradient (figure 6.9). Ce phénomène n'est pas possible dans le cas du gradient de composition, car la transformation a lieu sans diffusion. Sur cette figure $\sigma_{cr}(T_1)$ est la contrainte critique nécessaire au démarrage de la transformation à une température T_1 . Les deux types de régions se transformant à M_{s1} et M_{s2} , sont schématisées par les intervalles du même nom.

Modification de l'équilibre thermoélastique

Ce paragraphe a pour objectif d'étudier dans quelle mesure les contraintes modifient l'équilibre thermodynamique. Il faut pour cela réécrire l'équation du bilan thermoélastique en tenant compte des contraintes internes, et interpréter les résultats à la lumière de cette nouvelle équation. Toutefois, avant de considérer ce point particulier, quelques rappels concernant la thermodynamique de la transformation martensitique sont donnés.

Le chapitre 1 (§1.1.3) a rappelé les bases de l'équilibre thermodynamique, également lorsque le cristal est soumis à une contrainte appliquée et avait rappelé la relation fondamentale entre celle-ci et la variation de la température d'équilibre T_0 entre les deux phases ce qui est également à l'origine d'une variation de la température du début de la transformation martensitique M_s . La plupart des auteurs qui ont étudié la thermodynamique de la transformation martensitique ont introduit les contraintes de façon macroscopique, c'est-à-dire qu'ils ont pris en compte, comme cela vient d'être mentionné, l'application d'une contrainte sur le cristal entier (Takei, 1983; Kato, 1984). Wollants a dérivé une équation fondamentale d'un cristal sous contrainte (équ. 6.1), similaire à l'équation 1.5, qui met en évidence la relation entre l'équilibre thermodynamique et la pression (P), la force (F) et la température (T) où l désigne la longueur de l'échantillon dans l'axe de traction (Wollants, 1979).

$$dG^* = VdP - SdT - ldF \quad (6.1)$$

Dans cette équation le terme lié à la contrainte appliquée (-ldF) se soustrait au terme dG habituel, ce qui implique que le sur-refroidissement nécessaire au démarrage de la transformation est plus faible, d'où l'élévation de M_s . Un raisonnement identique peut être fait pour le cas de la transformation austénite - phase R (Miyazaki, 1984; Miyazaki, 1988a).

Dans le cas présent, l'apparition de contraintes internes locales doit être prise en compte dans une équation d'équilibre thermodynamique, de telle façon à faire apparaître le caractère local de celles-ci ainsi que leur origine microscopique.

La déformation locale de la matrice peut être supposée élastique, ce qui est raisonnable, vu le niveau de contrainte reporté sur la figure 6.8. L'apparition de ces précipités modifie donc l'équation d'équilibre par l'introduction d'un terme d'énergie élastique stockée, qui peut s'écrire sous la forme suivante (Liu, 1994):

$$\Delta E_e^d = -\frac{1}{\rho} \int \sigma_{ij}^d \epsilon_{ij}^t \frac{dV}{V} \quad (6.2)$$

où σ_{ij}^d est le champ de contrainte lié à la présence de défauts et ρ la densité alors que l'intégration se fait sur le volume de l'échantillon. Afin d'obtenir une équation d'équilibre locale, l'intégration ne doit pas être effectuée, et il faut considérer un petit élément de volume

ΔV . Ceci permet d'écrire l'équation d'équilibre thermodynamique (équ.1.1) sous la forme modifiée suivante:

$$\Delta G^{A-M} = \Delta H^{A-M} - T\Delta S^{A-M} + \Delta E_e^{A-M} + \Delta E_i^{A-M} = 0 \quad (6.3)$$

où

$$\Delta E_e^{A-M} = -\frac{1}{2} \sigma_{ij}^t \varepsilon_{ij}^t \Delta V - \sigma_{ij}^d \varepsilon_{ij}^t \Delta V \quad (6.4)$$

Le second terme de 6.4 a été défini plus haut alors que le premier terme, qui dépend de σ_{ij}^t est égal à l'énergie élastique stockée, au cours de la transformation. Il s'agit d'un terme lié aux contraintes internes qui résultent de l'apparition de la martensite et qui est à l'origine de la thermoélasticité.

σ^d représente les contraintes liées aux défauts tels que les dislocations, la martensite résiduelle ou les précipités cohérents. L'énergie associée à la présence de ces défauts est présente avant que la transformation commence, et toute variation spatiale de ΔE_e^{A-M} va influencer l'intervalle de température entre les températures de début et de fin de transformation. L'influence de cette énergie élastique peut se manifester de deux façons. La première en influençant la nucléation de la martensite ce qui modifie M_s , la seconde en contribuant à l'augmentation de l'énergie élastique stockée au cours de la transformation, ce qui aura un effet sur l'intervalle de transformation.

Il est possible de réarranger l'équation 6.3 sous la forme suivante:

$$T^{A-M} = T_0 + \left(\frac{\Delta E_e + \Delta E_i}{\Delta S} \right) \quad (6.5)$$

Où T^{A-M} dépend de la fraction volumique de martensite. Dans le cas particulier où la fraction volumique de martensite est nulle, c'est-à-dire à $T=M_s$, les termes liés à l'énergie élastique stockée et à l'énergie de friction sont nuls, ce qui fait que:

$$M_s = T_0 + \frac{\Delta E_e^d}{\Delta S} \quad (6.6)$$

L'équation 6.6 est importante, car elle est l'analogie, au niveau local, de l'équation de Clausius-Clapeyron. Elle explique que la température de transformation M_s est modifiée par l'énergie élastique emmagasinée localement au voisinage d'un défaut. La contrainte oriente la transformation, ce qui implique que $\sigma_{ij}^d \varepsilon_{ij}^t$ est toujours plus grand que zéro, et donc que M_s est augmenté par la contrainte.

Toutefois, étant donné la différence importante du niveau des contraintes de compression et de traction mise en évidence par la figure 6.8, M_s sera davantage augmenté dans la région où la contrainte est en traction que dans les régions où elle est en compression.

Afin de tenir compte de la transformation complète de l'austénite en phase R, il faut réécrire ces équations pour les transformations A \rightarrow R et R \rightarrow M séparément. De sorte que l'équation 6.2, réécrite au niveau local, devient

$$\Delta E_e^{dA-R} = -\sigma_{ij}^{dA-R} \varepsilon_{ij}^{tA-R} dV \quad (6.7)$$

pour la transformation A → R, et

$$\Delta E_e^{dR-M} = -\sigma_{ij}^{dR-M} \varepsilon_{ij}^{tR-M} dV \quad (6.8)$$

dans le cas de la transformation R → M.

L'équation 6.6 peut alors également s'appliquer à la température R_s , ce qui montrerait comme précédemment que le début de cette transformation également est influencée. Néanmoins, le dédoublement de la transformation R n'est pas observé, ce qui signifie que l'effet de la contrainte sur cette transformation est différent de celui qui est attendu. Le paragraphe suivant traite spécifiquement de cette question.

L'apparition de contraintes internes dans la direction $\langle 111 \rangle_{B_2} // [111]_{Ni_4Ti_3}$ sur les plans $\{111\}_{B_2}$ va influencer la transformation R. Cette influence est d'une part liée à la possibilité d'induire sous contrainte la phase R car comme pour la martensite, il existe une équation de Clausius-Clapeyron pour la phase R. Celle-ci peut être induite sous contrainte pour des valeurs de la contrainte appliquée de l'ordre de 50 MPa, ce qui est bien plus faible que dans le cas de la martensite induite sous contrainte (Miyazaki, 1986b).

D'autre part, l'influence de la contrainte sur les constantes élastiques va également influencer indirectement la phase R. En effet, selon Li (Li, 1991a), cette transformation est directement liée à l'adoucissement des constantes élastiques dans les directions $\langle 111 \rangle_{B_2}$ ce qui est confirmé par des mesures effectuées par Müllner (Müllner, 1989) qui a mesuré un adoucissement considérable de la branche longitudinale acoustique $q_{[111]}$. Ainsi l'apparition de ces contraintes internes a pour effet de favoriser un adoucissement des modes favorables à l'apparition de la phase R.

Miyazaki a mesuré les déformations de transformation (ε^{tA-R} et ε^{tR-M}) associées aux transformations austénite → R et R → M et a montré que ces valeurs sont de 0.2% et 5.5% respectivement. Selon cet auteur, cette dernière valeur est sous-estimée pour des raisons expérimentales. Ainsi, en faisant l'hypothèse que la contrainte de traction a le même effet sur les transformations A → R et R → M, il est immédiat, d'après les équations 6.7 et 6.8, que la température caractéristique de l'apparition de la phase R sera moins affectée par les contraintes internes que celle de la phase M.

6.3 Interprétation des résultats obtenus au cours de ce travail

Les paragraphes précédents ont fourni les éléments indispensables à la réalisation d'une synthèse entre les observations microscopiques et macroscopiques, qui est l'objet de ce paragraphe.

Reprenant les résultats concernant l'échantillon recuit à $900^\circ\text{C} + 520^\circ\text{C}$ du chapitre 3, il apparaît que la différence de température entre le sommet des pics M_1 et M_2 est de 16.2°C , ce qui correspondrait, dans le cas d'une transformation A → M induite sous contrainte, à l'application d'une contrainte de 121.5 MPa ($d\sigma/dT \approx 7.5$ MPa (Miyazaki, 1981)). Cette contrainte est du

même ordre de grandeur que les contraintes au voisinage des précipités. Toutefois, il ne faut pas oublier que c'est la transformation R qui apparaît d'abord. Il faut donc d'abord considérer l'effet de cette contrainte sur la transformation A → R. En prenant les valeurs expérimentales de $d\sigma/dT$, déterminées soit par Stachowiak, soit par Miyazaki (Miyazaki, 1986b; Stachowiak, 1988) (tableau 6.2), cette contrainte devrait faire varier localement R_s d'environ 9°C.

Mais, la valeur de $d\sigma/dT$ est celle qui est estimée lors de la transformation A → M et il faut reprendre le calcul du niveau de contrainte en considérant la valeur de $d\sigma/dT$ pour la transformation R → M. Dans ce cas, pour que M_s change de 16.2°C, il suffirait d'une contrainte d'environ 80MPa, ce qui, en faisant toujours l'hypothèse que la contrainte est la même lors de l'apparition de la phase R que lors de l'apparition de la phase M, provoquerait la modification de R_s de 5°C.

Tableau 6.2 Grandeurs thermodynamiques mesurées pour les transformations A → R et R → M, selon Miyazaki (M) ou Stachowiak (S) (Miyazaki, 1986b; Stachowiak, 1988)

| Transformation | $\frac{d\sigma}{dT}$ [MPa/K] | | ϵ_t | | ΔS [J/Kmol] | |
|----------------|------------------------------|-------|--------------|-------|---------------------|--------|
| | S | M | S | M | S | M |
| A → R | 15.6 | 13.27 | 0.006 | 0.002 | - | -0.219 |
| R → M | 5.6 | 3.82 | 0.047 | 0.055 | - | -1.734 |

Cette modification de R_s n'est pas mise en évidence par l'ATD, car cette différence est probablement trop petite pour que la mesure fasse apparaître deux pics et le pic de transformation A → R peut être la superposition de ces deux transformations. Toutefois, l'effet de cette contrainte est évident sur la microstructure de la phase R. En effet, d'une part, les observations effectuées en microscopie in-situ ont clairement montré que même si l'ATD ne met pas en évidence cet effet, la phase R nucléée préférentiellement sur les bords des précipités, et d'autre part qu'il apparaît à ces endroits une phase R orientée.

L'effet de la contrainte est ainsi d'orienter cette phase, créant ainsi deux types de régions, la première étant formée de phase R orientée et toujours sous contrainte, tandis que la seconde est formée de phase R ayant poussé de façon auto-accomodante.

Considérant le cas de l'apparition du dédoublement suite à un recuit à 520°C pendant 3 heures (chapitre 3, figure 3.24), il apparaît un dédoublement des deux transformations, de 14.25°C et 30.1°C pour les transformations A → R et R → M. Ceci correspondant à une contrainte interne de 115 MPa et 189 MPa respectivement, de sorte que l'apparition de la phase R orientée aurait comme effet de diminuer la contrainte interne de 74 MPa. Ceci est tout à fait raisonnable, puisqu'il suffit de moins de 80 MPa pour orienter cette phase (Miyazaki, 1984).

L'apparition de la martensite se fait alors de deux façons, d'une part dans les régions où la phase R est orientée, par l'apparition d'une phase M également orientée, et d'autre part, dans les autres régions, par l'apparition de martensite auto-accomodante. Ceci est clairement mis en évidence par les observations in-situ.

Finalement, les observations de la retransformation, effectuées par MET in-situ, sont cohérentes avec ce mécanisme, et le modèle proposé est bien adapté à l'explication des résultats obtenus au cours de cette étude, dans le cas des échantillons ayant subi une homogénéisation préalable.

Origine du dédoublement, sans le traitement d'homogénéisation

Il reste à comprendre l'origine microstructurale du dédoublement de la transformation dans un échantillon n'ayant pas subi d'homogénéisation préalable. En effet, les observations de microscopie électronique en transmission n'ont pas montré l'apparition de précipités. Cependant, étant donné que l'importance du modèle réside dans la modification de la microstructure et dans l'apparition de contraintes internes localisées. L'échantillon tel que reçu est fortement déformé, les contraintes internes dans celui-ci sont donc très importantes, et une restauration partielle de la microstructure pourrait provoquer comme précédemment l'apparition de deux types de régions dans l'échantillon. Le premier type serait constitué des régions proches des joints de grains et qui subiraient encore l'influence de la déformation initiale par l'intermédiaire de contraintes résiduelles. Le second type de régions serait alors constitué des régions centrales des grains où une restauration aurait déjà pu avoir lieu. Ce n'est que lorsque le temps de recuit est encore augmenté que des dislocations apparaissent, que la taille des grains augmente et que la microstructure devient homogène permettant à la transformation d'avoir à nouveau lieu à la même température dans l'échantillon entier.

Comparaison avec les résultats publiés dans la littérature

Considérant qu'il existe d'autres moyens pour introduire des inhomogénéités au niveau des contraintes internes, ce modèle permet de réinterpréter certains résultats obtenus par d'autres auteurs comme chez Stroz (Stroz, 1991), qui observe, par exemple, que la transformation multiple disparaît après un certains nombres de cycles thermiques ou chez Airoidi où c'est le cyclage thermique qui est à l'origine de l'apparition d'une transformation multiple (Airoidi, 1988). Dans les deux cas, la présence de dislocations et l'augmentation de leur densité peut expliquer à la fois l'apparition puis la disparition de la transformation multiple. En effet, lorsque la densité de dislocations est faible, il n'apparaît pas de dédoublement, alors que lorsque leur densité augmente, elles forment des réseaux qui créent localement des champs de déformation dans la matrice, ce qui explique l'apparition de la transformation multiple. Mais, lorsque leur densité augmente encore, il n'y a plus de régions de la matrice qui ne soient pas influencées et la transformation multiple disparaît. Cette interprétation est en accord avec les travaux de Miyazaki, qui a montré l'importance des dislocations sur l'évolution de la transformation martensitique dans le NiTi (Miyazaki, 1986a). Il faut cependant signaler que ce phénomène n'a pas été observé au cours de ce travail.

Oleynikova a reporté l'apparition de trois stades de transformation au cours d'une expérience de transformation sous charge, dans un échantillon ayant subi un traitement d'homogénéisation suivi d'un recuit à 450°C (Oleynikova, 1992). Elle l'explique par le caractère texturé de l'échantillon et par la présence de précipités. Mais il faut également tenir compte du fait que la contrainte appliquée a pour effet d'augmenter les contraintes autour des précipités, ce qui explique que la transformation se déroule, avec l'apparition de la transformation multiple sous charge ou pas, lorsque la contrainte extérieure est nulle.

Finalement, en 1992, Yu a observé en DSC l'apparition d'un pic tout à fait inhabituel, puisque celui-ci possédait de multiple maxima, comme s'il était formé de plusieurs petits pics (Yu, 1992). Il a attribué l'apparition d'un tel phénomène à l'apparition de la martensite à certains endroits favorables, Celle-ci se propage alors tant que la force motrice est suffisante puis s'arrête jusqu'à ce que le sur-refroidissement lui permette de redémarrer. Il a suggéré que les

sites de nucléation existent dans la matrice avant que la transformation n'ait lieu, mais n'a pas précisé leur nature. Saburi a montré qu'une nucléation préférentielle peut avoir lieu dans des régions déformées par des inclusions ou sur une marche à la surface de l'échantillon, aux joints de grains ou encore proche d'un réseau de dislocations (Saburi, 1986a). A la lumière de ce qui précède, ces sites de nucléation peuvent être les précipités, et il se peut que si leur distribution est très inhomogène, il n'apparaissent pas un dédoublement mais une séparation apparente de la transformation en de multiples étapes.

6.4 Conclusion

Le modèle présenté au §6.2.4 est le seul qui permette d'expliquer l'ensemble des observations réalisées dans ce travail, notamment par ATD et par MET in-situ. Ce modèle est fondé sur le rôle des contraintes internes et surtout sur leur caractère local. Il met en évidence l'importance des inhomogénéités comme source de contraintes internes et décrit leur effet sur l'équilibre thermodynamique local et finalement sur l'aspect macroscopique de la transformation. L'observation directe d'un champ de contrainte autour des précipités est une confirmation expérimentale importante de la validité de ce modèle.

Celui-ci permet également d'expliquer pourquoi la transformation R est moins affectée que la transformation M, ainsi que la disparition de la transformation multiple lorsque le temps de recuit augmente.

Conclusion

Ce travail a montré que la taille du fil, dans une gamme de diamètres compris entre 50 μm et 1.52 mm, influence très peu les caractéristiques de la transformation de phase martensitique, mais que, par contre, la température ou le temps de traitement thermique affectent fortement les températures ainsi que la séquence de transformation martensitique.

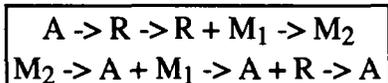
Lorsque la température de recuit est inférieure à la température de recristallisation, la transformation en phase R est complète, et les températures de transformation augmentent avec la température de recuit. D'autre part, lorsque le temps de recuit à 520°C est prolongé, il apparaît des précipités incohérents de type Ni_4Ti_3 et Ni_3Ti_2 , et les températures de transformations augmentent de façon importante. En revanche, lorsque le traitement est effectué au-dessus de la température de recristallisation, les températures de transformation restent stables.

Lorsqu'un recuit d'homogénéisation est préalablement effectué, une évolution des températures de transformation est néanmoins observée suite à un second traitement.

Celle-ci peut être expliquée par une évolution de la microstructure. En effet, des observations par microscopie électronique à transmission (MET) ont mis en évidence une évolution importante de la microstructure, caractérisée par l'apparition de précipités de type Ni_4Ti_3 . Ils apparaissent de façon cohérente dans une matrice parfaitement recristallisée et ont une forme de sphéroïde aplatie. Ce phénomène de précipitation n'apparaît que lorsque le second traitement est effectué au-dessous de la température de 600°C, et lorsque le temps de ce second recuit est augmenté, les précipités croissent en gardant leur forme mais deviennent incohérents.

Les précipités cohérents sont à l'origine de deux phénomènes. Le premier est un déplacement global des températures de transformation vers des températures plus élevées, dû au changement de composition de la matrice qui s'appauvrit en nickel lors de la précipitation.

Le second effet est l'apparition d'une transformation multiple, caractérisée par le dédoublement de la transformation $R \rightarrow M$. L'étude de ce phénomène par analyse thermique différentielle (ATD), résistance électrique et MET in-situ a permis de mettre en évidence la séquence de transformation suivante:



La martensite M_1 est identique à la martensite M_2 , c'est-à-dire qu'il s'agit de la martensite monoclinique $B_{19'}$, excepté qu'elle apparaît à plus haute température de façon locale autour des précipités de type Ni_4Ti_3 .

Différents modèles susceptibles d'expliquer cette transformation multiple ont été proposés et discutés, ce qui nous a conduits à n'en retenir qu'un seul, qui permet d'expliquer les différents effets observés au cours de ce travail. Ce modèle est basé sur la modification de l'équilibre thermodynamique local par l'apparition de contraintes internes locales provoquées par la présence des précipités cohérents Ni_4Ti_3 . L'effet de la contrainte locale est d'induire localement une transformation sous contrainte, qui a donc lieu à des températures plus élevées.

Ce modèle a été étendu au cas où la transformation multiple apparaît dans un échantillon ne contenant pas de précipités. Dans ce cas, la microstructure consiste en une matrice partiellement recristallisée dans laquelle il subsiste donc des régions encore fortement déformées, par exemple les joints de grains. De ce fait, il apparaît à nouveau au niveau microscopique, une inhomogénéité des contraintes internes qui est à l'origine du dédoublement de la transformation. Dans ce cas, les deux transformations $A \rightarrow R$ et $R \rightarrow M$ sont dédoublées, ce qui est certainement dû à la présence de contraintes internes plus élevées que dans le cas des précipités. Ces observations conduisent à affirmer que c'est l'introduction de contraintes internes locales qui provoque l'apparition d'une transformation multiple, et que la prise en compte de façon globale de ces contraintes ne permet pas d'expliquer le dédoublement observé. Il s'agit donc de la manifestation d'inhomogénéités au niveau microscopique sur le comportement macroscopique.

La présente étude a par ailleurs montré l'importance de l'utilisation simultanée de différentes méthodes expérimentales, qui permettent d'obtenir des informations aux niveaux microscopiques et macroscopiques sans lesquelles une compréhension complète des mécanismes de la transformation de phase n'aurait pas été possible.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un projet avec l'entreprise Microfil S.A., par l'intermédiaire de la commission d'encouragement à la recherche suisse (CERS). Dans le cadre de ce projet, l'analyse thermique différentielle a été utilisée afin de contrôler les températures de transformation martensitiques à diverses étapes du tréfilage. Ces mesures ont montrés, d'une part que cette méthode est adaptée à cette utilisation et d'autre part, dans la gamme des diamètres étudiés, que le diamètre n'influence pas significativement les températures de transformation. Ce résultat est encourageant puisqu'il permet d'envisager l'utilisation de fils NiTi d'un diamètre de 50 μm , sans modifier les procédés de fabrication.

Dans ce cadre, la transformation multiple est intéressante car sa grande stabilité en fonction du nombre de cycles thermiques permet d'envisager des applications où un grand nombre de cycles de transformation sont nécessaires. D'autre part, la possibilité de faire précipiter la phase Ni_4Ti_3 permet de contrôler les températures de transformation, en modifiant la composition de la matrice, et améliore les potentialités d'application du matériau lorsqu'un effet mémoire à double sens est nécessaire.

Prospective

Cette étude a démontré l'importance des contraintes internes sur la transformation martensitique, et ces résultats sont importants dans le cadre de l'utilisation de ces fils, par exemple dans le domaine des composites, où il serait important de comprendre comment l'apparition de contraintes à l'interface entre le fil et la matrice va influencer le comportement de la transformation martensitique.

Bien que le lien entre la présence de contraintes internes inhomogènes et le dédoublement de la transformation ait clairement été établi, il serait intéressant de provoquer l'apparition de telles inhomogénéités par d'autres moyens, comme par exemple, par l'introduction de contraintes thermiques liées à la présence de particules inertes, comme dans des composites NiTi-TiC, afin

de vérifier l'influence des contraintes internes sur l'équilibre thermodynamique local. Quelques études ont été réalisées dans ce sens mais il est nécessaire de poursuivre dans cette voie.

D'autre part, si les contraintes internes liées à la présence de précipités influencent si considérablement la transformation martensitique dans cette alliage nickel-titane, un phénomène identique devrait être observé dans des alliages ternaires qui subissent des effets de précipitation, tels que le NiTiCo.

Finalement, afin de confirmer le lien entre l'inhomogénéité des contraintes internes et le dédoublement de la transformation R et M, il faudrait continuer les observations de la transformation martensitique en microscopie électronique à transmission in-situ, notamment dans les cas où le dédoublement apparaît sans qu'il n'y ait de précipitation.

Annexes

Annexe A

NOMENCLATURE, ABRÉVIATIONS - LEUR SIGNIFICATION

Notation usuelles des températures caractéristiques liées à la transformation martensitique:

| | |
|------------------|--|
| A | Phase austénitique ou phase mère |
| R | Phase rhomboédrique souvent appelée phase R |
| M | Phase martensitique |
| R _s | Température de début de la transformation A→R |
| R _f | Fin de la transformation A→R |
| M _s | Selon les cas, début de la transformation A→M ou R→M |
| M _f | Fin de la transformation A→M ou R→M |
| A _s | Début de la retransformation M→R ou M→A |
| A _f | Fin de la retransformation M→R ou M→A |
| R _s * | Début de la retransformation R→A |
| R _f * | Fin de la retransformation R→A |

Les températures des pics de transformation sont définies comme suit:

| | |
|--------------------|--|
| T _{picR} | Température du maximum du pic de transformation A→R |
| T _{picM} | Température du maximum du pic de transformation A→M ou R→M |
| T _{picA} | Température du maximum du pic de transformation M→R ou M→A |
| T _{picR*} | Température du maximum du pic de transformation R→A |

Paramètres dérivés à partir des grandeurs définies plus haut:

| | |
|------------------------|--|
| $\Delta A = A_f - A_s$ | Intervalle de température au cours de la transformation M→A |
| $\Delta M = M_s - M_f$ | Intervalle de température au cours de la transformation A→M ou R→M |
| $\Delta R = R_s - R_f$ | Intervalle de température au cours de la transformation A→R |

$$\Delta T = T_{picA} - T_{picM} \quad \text{Différence entre } T_{picA} \text{ et } T_{picM}$$

$$T_0 = \frac{1}{2}(M_s + A_f) \quad \text{Température d'équilibre thermodynamique entre les phases M et A.}$$

$$T_0 = \frac{1}{2}(M_f + A_s) \quad \text{Température d'équilibre thermodynamique entre les phases M et A}$$

A_f-M_s Caractérise l'hystérèse de transformation (100% A)

A_s-M_f Caractérise l'hystérèse de transformation (100% M)

Annexe B

STRUCTURE CRISTALLINE DES PRECIPITES DE TYPE Ni₄Ti₃

Cette annexe a pour but de résumer la situation concernant l'identification de la structure cristalline des premiers précipités se formant dans un alliage binaire nickel-titane contenant plus de 50.6 at.% de nickel. Ces précipités se forment généralement dans des alliages qui ont été homogénéisés à une température supérieure à la température de recristallisation, et qui ont, par la suite, subi un recuit dans une gamme de température comprise entre 350°C et 550°C. Les résultats les plus importants concernant la détermination de la structure cristalline de ces précipités sont présentés.

Historique de la détermination de la structure cristalline

En 1981 au cours d'une étude sur l'effet de mémoire de forme et les transitions de phase dans le nickel-titane Kolomytsev (Kolomytsev, 1981) a mis en évidence des taches de diffraction supplémentaires par rapport aux réflexions liées à la phase austénitique du nickel-titane. Ces taches étaient essentiellement de deux types. Le premier type consiste en des taches situées aux 1/3 et 2/3 des réflexions de l'austénite, alors que les autres types de réflexions se situent aux 1/7 des directions de type $\langle 321 \rangle_{B_2}$. Si le premier type de réflexion peut, à l'heure actuelle, sans ambiguïté être identifié comme provenant d'effets prémartensitiques (phase R), le second type de réflexions a été interprété comme provenant d'une structure c.f.c ayant un paramètre de maille $a = 1.58\text{nm}$. Cette phase fût alors appelée phase X (ou "x-phase"). Elle correspond à la structure des précipités qui apparaissent au cours de recuit à des températures intermédiaires comprises entre 400°C et 650°C. Au cours de cette étude l'auteur a montré que cette phase X restait inchangée au cours de la transformation de phase martensitique. Le mécanisme proposé alors pour expliquer l'apparition de cette phase se basait sur l'existence de lacunes structurales qui pouvaient, selon la température de recuit, former un ordre à courte distance ou à longue distance, ce dernier étant assimilé à la phase X.

Quelques années plus tard, en 1986, la structure exacte de cette phase X n'était toujours pas connue. Saburi publie alors une étude sur la précipitation dans un alliage binaire contenant 52 at.% de nickel après un traitement thermique consistant en un recuit d'une heure à 1000°C suivi d'un traitement thermique de 20h à 600°C (Saburi, 1986b). En utilisant la MET et la diffraction de rayons X il détermine la structure cristalline ainsi que les positions atomiques des constituants de la maille et parvient à décrire cette structure de deux façons équivalentes (tableau B.1). La première consiste à utiliser une cellule rhomboédrique, la seconde consistant à utiliser une maille hexagonale. Cette étude démontre que cette phase X est en fait formée de 8 atomes de nickel et 6 atomes de titane par maille (rhomboédrique), ou 18 atomes de titane et 24 atomes de nickel (hexagonale), constituant en fait le composé Ni₄Ti₃.

Quelques temps auparavant, en 1984, Nishida avait déterminé la composition de précipités apparaissant au cours de recuits à des températures inférieures à 600°C comme étant $Ti_{44}Ni_{56}$ (Nishida, 1984). Plus tard, il réussissait à indexer toutes les intensités diffractées par les précipités en faisant l'hypothèse que la maille est rhomboédrique avec un paramètre de maille $a_0 = 0.661\text{nm}$ et un angle $\alpha = 103.65^\circ$.

Tableau B.1 Structure des précipités de type Phase X apparaissant au cours de recuits à des températures intermédiaires (Saburi, 1986b).

| Précipités de type Phase X | Axes hexagonaux | Axes rhomboédriques |
|----------------------------|---|---|
| Groupe d'espace $R\bar{3}$ | $a_x = 1.124\text{nm}$ $c_x = 0.5077\text{nm}$ | $a_x = 0.67604$ $\alpha = 113.85^\circ$ |
| Positions atomiques | Ti: (18f) $x = 5/7, y = 1/7,$ $z = 0$ Ni(1): (18f) $x = 4/21,$ $y = 5/21, z = 1/6$ Ni(2): (3b) Ni(3): (3a) | Ti: (6f) $x = 5/7, y = 3/7,$ $z = 6/7$ Ni(1): (6f) $x = 5/14, y =$ $3/14, z = 13/14$ Ni(2): (1b) Ni(3): (1a) |

Tadaki (Tadaki, 1986) reprenant les résultats obtenus par Nishida et Beyer (Beyer, 1982), (structure des précipités rhomboédrique) a tenté de déterminer de façon définitive la structure, la composition et la morphologie de ces précipités. La conclusion de cette étude fut que la structure est effectivement rhomboédrique, avec un paramètre de maille $a = 0.670\text{nm}$ et un angle $\alpha = 113.8^\circ$. La composition étant Ni_4Ti_3 , il y a 14 atomes par maille, répartis en 8 atomes de nickel et 6 de titane (tableau B.2), dont les positions à l'intérieur de la maille sont légèrement modifiées par rapport à celles proposées par Saburi.

Tableau B.2 Structure des précipités de type Ni_4Ti_3 apparaissant au cours de recuits à des températures inférieures à 600°C (Tadaki, 1986).

| Précipité de type Phase X | axes rhomboédriques |
|----------------------------|---|
| Groupe d'espace $R\bar{3}$ | $a = 0.670\text{nm}$ $\alpha = 113.8^\circ$ |
| Positions atomiques | Ti: (1a) (0,0,0) Ti: (6f) $x = 4/7, y = 1/7,$ $z = 2/7$ Ni: (1) (1/2,1/2,1/2) Ni: (6f) $x = 1/14, y = 9/14,$ $z = 11/14$ |

La comparaison de ces différents résultats montre que la structure des ces précipités peut être décrite à l'aide un groupe d'espace $R\bar{3}$, qui peut être indexé soit à l'aide d'une maille rhomboédrique, soit à l'aide d'une maille hexagonale. Des simulations de diagrammes de diffraction électronique, à partir des structures cristallines présentées ci-dessus, ont été réalisées et ne permettent pas de mettre en évidence de différence qui pourraient être observables (Annexe

C). Cette annexe présente également une projection de ces mailles selon les directions cristallines équivalentes.

Relations d'orientation, structure interne et morphologie des précipités Ni_4Ti_3

Au cours de son étude par diffraction électronique des précipités de type phase X, Saburi a été amené à effectuer un grand nombre de clichés de diffraction qui permettent de déterminer les directions parallèles dans la matrice austénite et le précipité. A partir de ces observations, il a pu déterminer la relation d'orientation suivante:

$$\begin{aligned} (001)_{\text{Ni}_4\text{Ti}_3} // (111)_{\text{B}_2} \\ [010]_{\text{Ni}_4\text{Ti}_3} // [\bar{2}\bar{1}3]_{\text{B}_2} \end{aligned}$$

où les axes se réfèrent à la maille hexagonale.

A partir de cette relation d'orientation, il est possible de déduire l'existence de huit variantes pour les précipités, puisque les quatre plans équivalents $\{111\}$ de l'austenite peuvent se transformer en $(001)_{\text{Ni}_4\text{Ti}_3}$ et qu'il y a deux façons de placer les axes dans le plan $(001)_{\text{Ni}_4\text{Ti}_3}$. Cette relation d'orientation est confirmée par l'étude de Tadaki, qui a également déterminé que les plans $\{111\}_{\text{B}_2}$ sont les plans d'habitat des précipités. Par ailleurs, Tadaki explique la forme lenticulaire de ces précipités par l'existence d'une contraction importante du réseau du précipité par rapport à celui de la matrice, qui est telle que cette contraction est la plus forte perpendiculairement aux plans $\{111\}_{\text{B}_2}$ que dans ces plans. Ceci aurait pour effet de réduire les possibilités de croissance du précipité dans les directions $\langle 111 \rangle_{\text{B}_2}$, favorisant une élongation de celui-ci dans les directions du type $\langle 110 \rangle_{\text{B}_2}$ de la matrice. Ceci explique la forme lenticulaire, ou la forme de disque que prennent ces précipités.

Finalement, Tadaki a également mis en évidence l'existence de macles type $\{\bar{1}5\bar{4}\}_R$ à l'intérieur de ces précipités.

La relation entre les vecteurs de base de la structure B_2 et de la phase décrite par Saburi sous forme hexagonal (indices h) est donnée par:

$$\begin{aligned} \bar{a}_h &= -\bar{a} + 3\bar{b} - 2\bar{c} \\ \bar{b}_h &= -\bar{a} - \bar{b} + 3\bar{c} \\ \bar{c}_h &= \bar{a} + \bar{b} + \bar{c} \end{aligned}$$

tandis que la relation entre l'austenite et la forme rhomboédrique de ces précipités est donnée par (Tadaki, 1986) :

$$\begin{aligned} \bar{a}_R &= [20\bar{1}]_{\text{B}_2} \\ \bar{b}_R &= [\bar{1}20]_{\text{B}_2} \\ \bar{c}_R &= [0\bar{1}2]_{\text{B}_2} \end{aligned}$$

Annexe C

SIMULATIONS DE DIFFRACTIONS ELECTRONIQUES DANS DIFFERENTES STRUCTURES DU NITI

Cette annexe présente d'abord les paramètres utilisées comme données pour la réalisation des simulations de diffractions électroniques à l'aide du programme EMS (Stadelmann, 1987). A partir de ce programme il est également possible d'obtenir une image de la maille élémentaire selon une orientation choisie. Cette annexe présente donc d'une part la projection des mailles NiTi, Ni₄Ti₃ et Phase X en respectant les orientations relatives existantes entre ces structures, et d'autre part les diffractions électroniques simulées, selon les mêmes orientations. La structure de la martensite, donnée au chapitre 1 (tableau 1.2), ainsi que les simulations qu'il est possible d'en tirer, ne sont pas reportées ici.

La dernière page de cette annexe montre également les projections ainsi que les diffractions électroniques effectuées selon trois orientations différentes dans la phase R.

PARAMETRES DE SIMULATION

La structure NiTi, dans l'état austénitique, a été simulée ne utilisant les paramètres cristallographiques mesuré par Dwight, obtenus dans les tables cristallographiques, qui sont les suivants (Dwight, 1959):

Paramètres cristallographiques dans le NiTi.

| | | | |
|---------|---------------|----------|----------------------------|
| a = | 0.2998 [nm] | a* = | 3.3356 [nm ⁻¹] |
| b = | 0.2998 [nm] | b* = | 3.3356 [nm ⁻¹] |
| c = | 0.2998 [nm] | c* = | 3.3356 [nm ⁻¹] |
| alpha = | 90.0000 [deg] | alpha* = | 90.0000 [deg] |
| beta = | 90.0000 [deg] | beta* = | 90.0000 [deg] |
| gamma = | 90.0000 [deg] | gamma* = | 90.0000 [deg] |

Volume de la cellule unitaire = 0.0269 [nm³]

Système cubique

Groupe d'espace # 221 : P m 3 m

Centre de symétrie à l'origine

Réseau de Bravais primitif

(h,k,l) : pas de conditions

Nombre total d'atomes dans la cellule unitaire: 2

Coordonnées atomiques

| Elément | x/a | y/b | z/c | fmult | occup | D-W [nm ²] | ato num |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------------------------|---------|
| Ti | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.02083 | 1.00000 | 0.00400 | 22 |
| Ni | 0.50000 | 0.50000 | 0.50000 | 0.02083 | 1.00000 | 0.00400 | 28 |

Les paramètres cristallographiques de la phase Ni₄Ti₃ ont été donnés dans l'annexe B, et ils ont été mesuré par Tadaki (Tadaki, 1986):

Paramètres cristallographiques de la phase Ni₄Ti₃.

| | | | |
|---------|----------------|----------|----------------------------|
| a = | 0.6700 [nm] | a* = | 2.2153 [nm ⁻¹] |
| b = | 0.6700 [nm] | b* = | 2.2153 [nm ⁻¹] |
| c = | 0.6700 [nm] | c* = | 2.2153 [nm ⁻¹] |
| alpha = | 113.8000 [deg] | alpha* = | 47.4235 [deg] |
| beta = | 113.8000 [deg] | beta* = | 47.4235 [deg] |
| gamma = | 113.8000 [deg] | gamma* = | 47.4235 [deg] |

Volume de la cellule unitaire = 0.1854 [nm³]

Système triclinique

Groupe d'espace # 2 : P -1

Centre de symétrie à l'origine

Réseau de Bravais primitif

(h,k,l) : pas de conditions

Nombre total d'atomes dans la cellule unitaire: 14

Coordonnées atomiques

| Elément | x/a | y/b | z/c | fmult | occup | D-W [nm ²] | ato num |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------------------------|---------|
| Ni | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.50000 | 1.00000 | 0.00400 | 28 |
| Ni | 0.50000 | 0.50000 | 0.50000 | 0.50000 | 1.00000 | 0.00400 | 28 |
| Ni | 0.57143 | 0.14286 | 0.28571 | 1.00000 | 1.00000 | 0.00400 | 28 |
| Ni | 0.28571 | 0.57143 | 0.14286 | 1.00000 | 1.00000 | 0.00400 | 28 |
| Ni | 0.14286 | 0.28571 | 0.57143 | 1.00000 | 1.00000 | 0.00400 | 28 |
| Ti | 0.07143 | 0.64286 | 0.78571 | 1.00000 | 1.00000 | 0.00400 | 22 |
| Ti | 0.78571 | 0.07143 | 0.64286 | 1.00000 | 1.00000 | 0.00400 | 22 |
| Ti | 0.64286 | 0.78571 | 0.07143 | 1.00000 | 1.00000 | 0.00400 | 22 |

Quant aux paramètres de la maille de la phase X, ceux-ci ont été obtenus par Saburi (Saburi, 1986b):

Paramètres cristallographiques de la phase X.

| | | | |
|---------|----------------|----------|----------------------------|
| a = | 1.1240 [nm] | a* = | 1.0273 [nm ⁻¹] |
| b = | 1.1240 [nm] | b* = | 1.0273 [nm ⁻¹] |
| c = | 0.5077 [nm] | c* = | 1.9697 [nm ⁻¹] |
| alpha = | 90.0000 [deg] | alpha* = | 90.0000 [deg] |
| beta = | 90.0000 [deg] | beta* = | 90.0000 [deg] |
| gamma = | 120.0000 [deg] | gamma* = | 60.0000 [deg] |

Volume de la cellule unitaire = 0.5555 [nm³]

Système trigonal

Positions équivalentes pour le groupe d'espace # 148 : R -3

+ (0,0,0 ; 1/3,2/3,2/3 ; 2/3,1/3,1/3)

Centre de symétrie à l'origine

Réseau de Bravais rhomboédrique (obverse setting)

(h,k,l) : -h + k + l = 3n seulement

Nombre total d'atomes dans la cellule unitaire: 42

Coordonnées atomiques

Elément x/a y/b z/c fmult occup D-W [nm²] ato num

| | | | | | | | |
|----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----|
| Ti | 0.71429 | 0.14286 | 0.00000 | 1.00000 | 1.00000 | 0.00400 | 22 |
| Ni | 0.19048 | 0.23810 | 0.16667 | 1.00000 | 1.00000 | 0.00400 | 28 |
| Ni | 0.00000 | 0.00000 | 0.50000 | 0.16667 | 1.00000 | 0.00400 | 28 |
| Ni | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.16667 | 1.00000 | 0.00400 | 28 |

Finalement les différents paramètres nécessaires à la réalisation de ces simulations dans le cas de la phase R sont accessible depuis peu et sont les suivants (Hara, 1995):

Paramètres cristallographiques de la phase R.

| | | | |
|---------|----------------|----------|----------------------------|
| a = | 0.7358 [nm] | a* = | 1.5693 [nm ⁻¹] |
| b = | 0.7358 [nm] | b* = | 1.5693 [nm ⁻¹] |
| c = | 0.5285 [nm] | c* = | 1.8920 [nm ⁻¹] |
| alpha = | 90.0000 [deg] | alpha* = | 90.0000 [deg] |
| beta = | 90.0000 [deg] | beta* = | 90.0000 [deg] |
| gamma = | 120.0000 [deg] | gamma* = | 60.0000 [deg] |

Volume de la cellule unitaire = 0.2478 [nm³]

Système trigonal

Groupe d'espace # 143 : P 3

Il n'y a pas de centre de symétrie à l'origine

Réseau de Bravais primitif

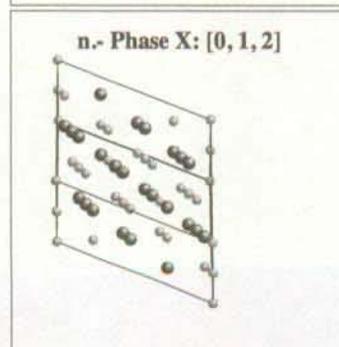
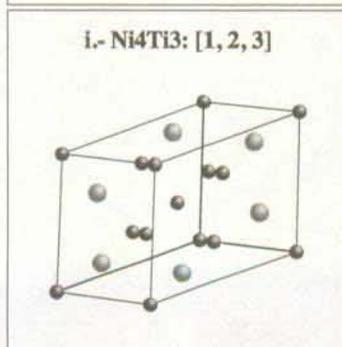
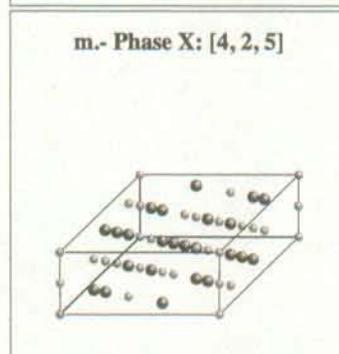
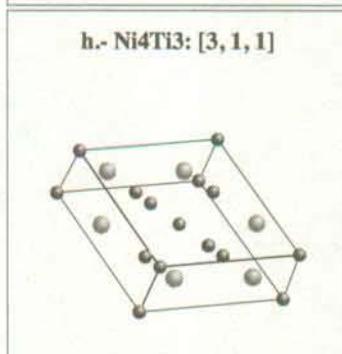
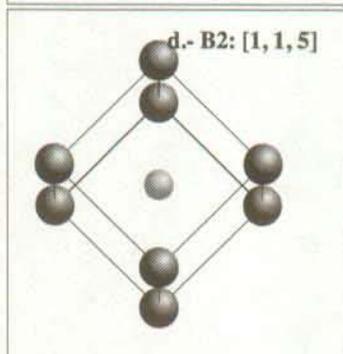
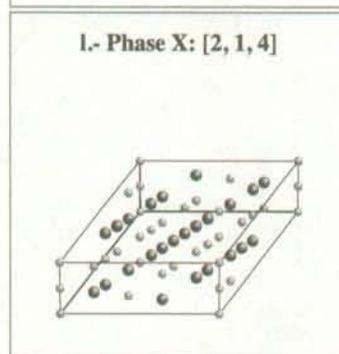
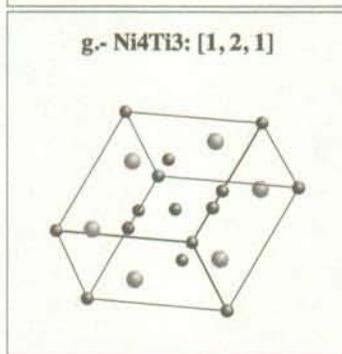
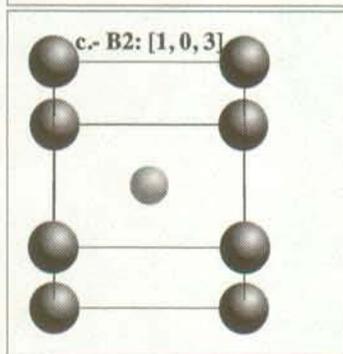
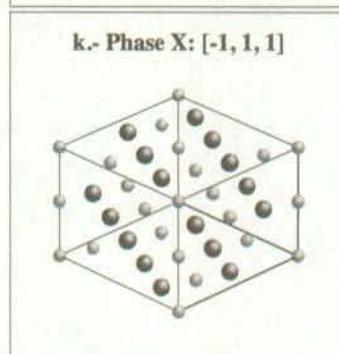
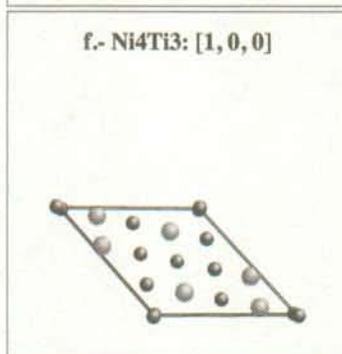
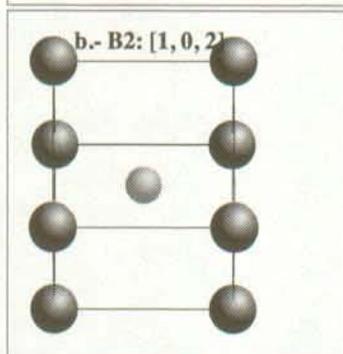
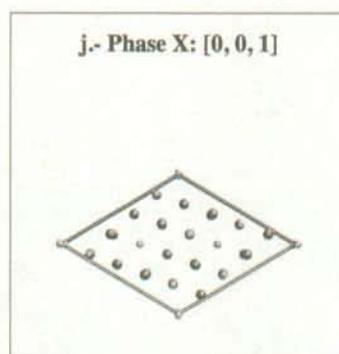
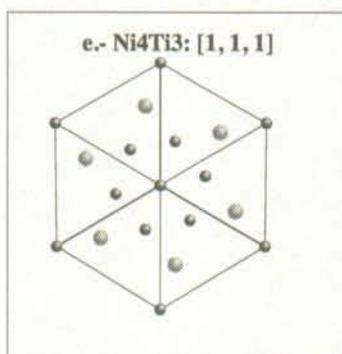
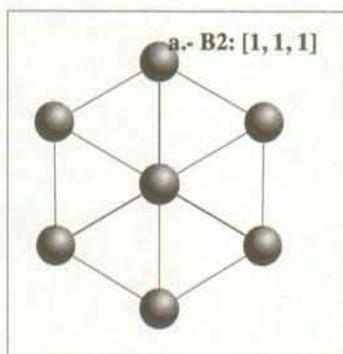
(h,k,l) : pas de conditions

Nombre total d'atomes dans la cellule unitaire: 18

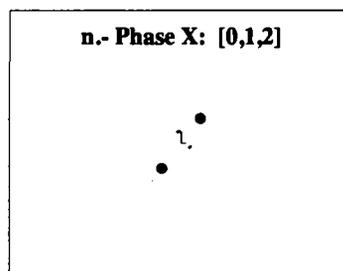
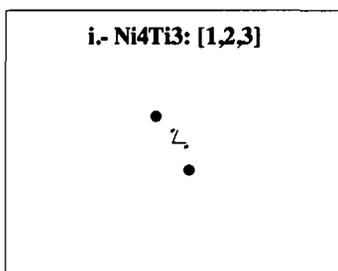
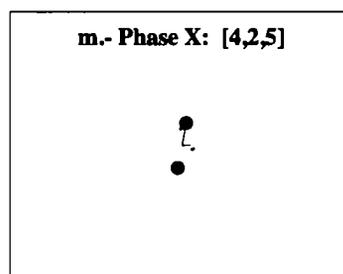
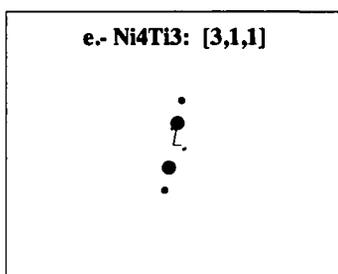
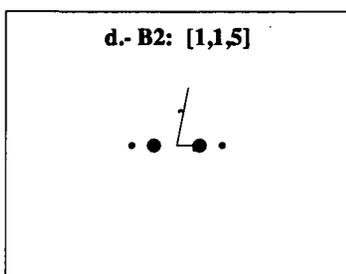
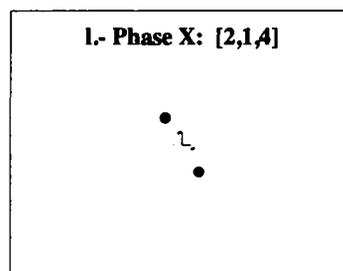
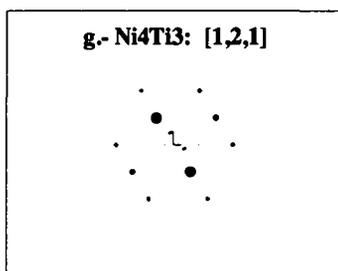
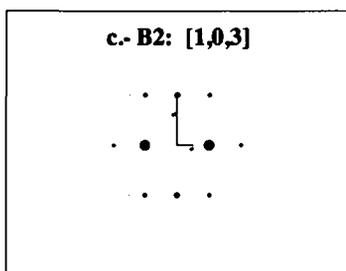
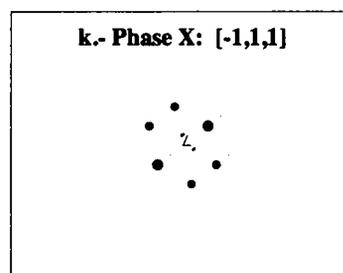
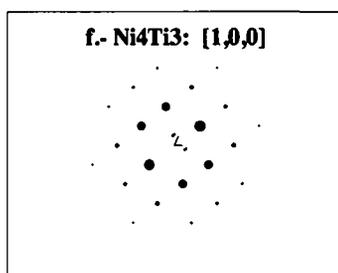
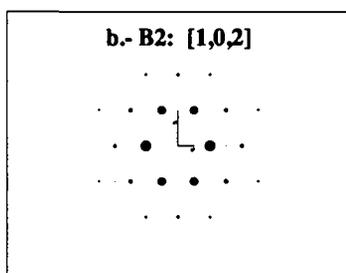
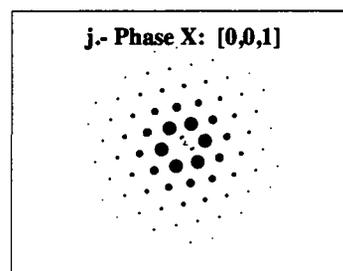
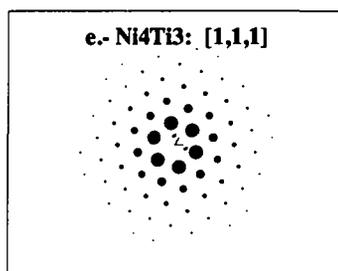
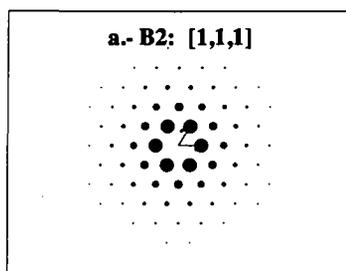
Coordonnées atomiques

| Elément | x/a | y/b | z/c | fmult | occup | D-W [nm ²] | ato num |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------------------------|---------|
| Ti | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.33333 | 1.00000 | 0.00400 | 22 |
| Ti | 0.33333 | 0.66667 | 0.08430 | 0.33333 | 1.00000 | 0.00400 | 22 |
| Ti | 0.66667 | 0.33333 | 0.00900 | 0.33333 | 1.00000 | 0.00000 | 22 |
| Ti | 0.33500 | 0.99440 | 0.36100 | 1.00000 | 1.00000 | 0.00400 | 22 |
| Ti | 0.67780 | 0.01060 | 0.68420 | 1.00000 | 1.00000 | 0.00400 | 22 |
| Ni | 0.00000 | 0.00000 | 0.45700 | 0.33333 | 1.00000 | 0.00400 | 28 |
| Ni | 0.33333 | 0.66667 | 0.54200 | 0.33333 | 1.00000 | 0.00400 | 28 |
| Ni | 0.66667 | 0.33333 | 0.39600 | 0.33333 | 1.00000 | 0.00400 | 28 |
| Ni | 0.31880 | 0.97740 | 0.85400 | 1.00000 | 1.00000 | 0.00400 | 28 |
| Ni | 0.68860 | 0.02250 | 0.16000 | 1.00000 | 1.00000 | 0.00400 | 28 |

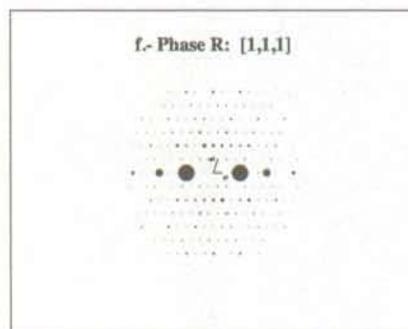
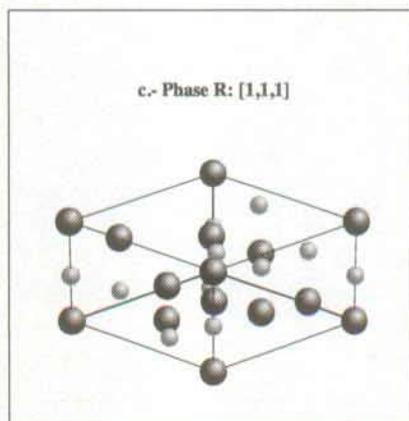
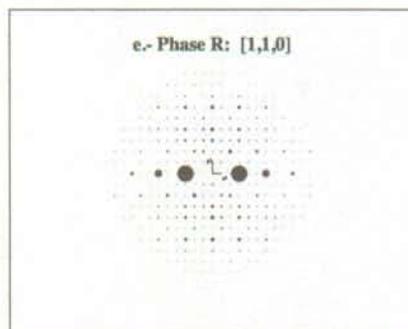
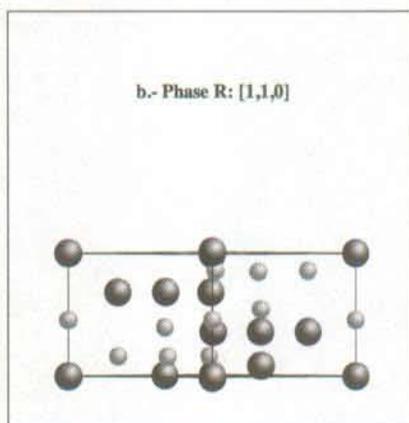
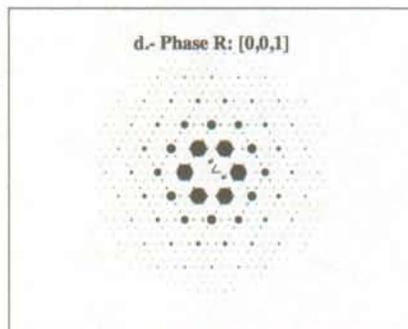
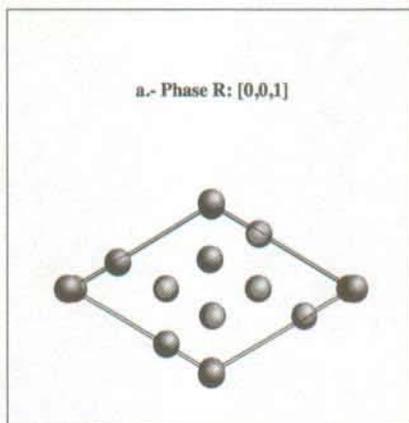
Projection des mailles des structures NiTi, Ni₄Ti₃ et phase X selon leurs directions équivalentes.



Simulations des diffractions électroniques des structures NiTi, Ni₄Ti₃ et phase X selon leurs directions équivalentes.



Projection de la maille de la phase R et simulation des diffractions électroniques correspondantes. Trois directions principales sont présentées.



Annexe D

LES TEMPERATURES DE TRANSFORMATION AU COURS DES DIFFERENTES TRANSFORMATIONS MULTIPLES

Les températures de transformation, mesurées au cours des différentes transformations multiples, apparues après les traitements thermiques donnés dans le tableau 3.4, ont été mesurées et sont reportées dans le tableau D-1. Etant donné qu'il n'est généralement pas possible de mesurer les températures de début et de fin de chaque pic, le tableau D-1 reporte les températures mesurées au sommet de chaque pic.

Tableau D-1 Températures des pics de transformation observés au cours de la transformation multiple après les traitements reportés dans le tableau 3.4.

| Température du second recuit(*) | R ₁ | R ₂ | M ₁ | M ₂ |
|------------------------------------|----------------|------------------|----------------|----------------|
| Transformation directe | | | | |
| 350 | 24.18 | -5.3 | -80.83 | -98.24 |
| 400 | 24.21 | | -68.81 | |
| 450 | 38.87 | -16.17 | -24.1 | -79.28 |
| 500 | 17.57 | | -15.97 | -39.91 |
| 550 | -12.14 | | -35.37 | -41.37 |
| 650 | -56.25 | | | -69.94 |
| Retransformation | | | | |
| | R* | R ₂ * | M* | |
| 350 | 31.77 | 1.28 | -30.83 | |
| 400 | 37.74 | 11.69 | -18.8 | |
| 450 | 38.79 | | 12.63 | |
| 500 | 33.81 | | 21.68 | |
| 550 | 11.14 | | 4.17 | |
| 650 | -26.81 | | -37.71 | |

Les pics sont notés dans ce tableau en fonction de leur ordre d'apparition, que ce soit au cours de la transformation directe ou de la retransformation.

(*) Ce recuit est précédé d'un traitement d'homogénéisation à 900°C pendant 30 minutes, suivi d'une trempe dans de l'eau à la température ambiante

Parmi ces transformations multiples, seules les transformations obtenues dans les cas 900°C + 520°C et 900°C + 500°C permettent une évaluation précise des températures caractéristiques de la transformation et notamment de M_{s1} et M_{s2} . Ces valeurs sont reportées dans le tableau D-2.

Tableau D-2 Températures des débuts de transformation correspondants à chaque pic de transformation.

| Températures caractéristiques [°C] | R_s | M_{s1} | M_{s2} |
|------------------------------------|-------|----------|----------|
| 900°C + 500°C | 25 | -7.5 | -23 |
| 900°C + 520°C | 16.9 | -14.5 | -29.5 |

Références

- D.N. Abujdom, *Proc. of ICOMAT-89*, Materials Science Forum, **56-58**, Ed. by B.C. Muddle, (1990), 565.
- Y. Adda, J.M. Dupouy, J. Philibert and Y. Quere, "*Elements de métallurgie physique, Tome 4: Diffusion - Transformation*", Le service de documentation du CEN Saclay, Paris, (1978).
- G. Airoidi, T. Ranucci, G. Riva and A. Sciacca, *Scripta Materialia*, **34**, (1996), 287.
- G. Airoidi, G. Riva and B. Rivolta, *Proc. of Int. Meet. on Adv. Materials*, Tokyo, may 30-june 3, (1988).
- J. Beyer, *Ph. D. Thesis, Material Science Departement*, University of Twente, Twente, The Netherlands, (1982).
- J.E. Bidaux, L. Bataillard, J.A. Manson and R. Gotthardt, *Proc. of EUROMAT 93*, J. de Physique IV, Colloque C7, supplément au J. de Physique III, **3**, (1993), 561.
- J.S. Bowles and J.K. Mackenzie, *Acta metall.*, **2**, (1954), 129,138 and 224.
- T.M. Brill, S. Mittelbach, W. Assmus, M. Müllner and B. Lüthi, *J. Phys.: Condens. Matter*, **3**, (1991), 9621.
- W. Bühner, R. Gotthardt, A. Kulik, O. Mercier and F. Staub, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **13**, (1983), L77-L81.
- G. Chen, J.K. Chen, J.K. Lee and W.T.J. Reynolds, *Met. and Mater. Trans. A*, **25A**, (1994), 2073.
- Q. Chen, X.F. Wu and T. Ko, *Scripta met. et mater.*, **29**, (1993), 49.
- P.C. Clapp, *Proc. of Icomat'95*, J. de Physique IV, Colloque C8, supplément au J. de Physique III, **5**, Ed. by R. Gotthardt and J. Van Humbeeck, (1995), C8-11.
- T.W. Clyne and P.J. Withers, "*An Introduction to Metal Matrix Composites*", Ed. by E.A. Davis and I.M. Ward, Cambridge University Press, Cambridge, (1993).
- M. Cohen, G.B. Olson and P.C. Clapp, *Proc. of ICOMAT-79*, Ed. by W.S. Owen, M. Cohen and C.M. Wayman, Cambridge, Massachusetts Institute of Technology Press, Cambridge, MA, USA, (1979), 1.
- T.W. Duerig, "*Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*", Ed. by T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel and C.M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd., London, (1990).
- Dwight, *Trans. Am. Inst. Min. Eng.*, **215**, (1959), 283.
- J.W. Edington, "*Practical Electron Microscopy in Materials Science, Vol. 3, Interpretation of transmission electron micrographs*", The Macmillan Philips Technical Library, Eindhoven, (1975).
- J.D. Eshelby, *Proc. Roy. Soc. A*, **241**, (1957), 376.
- J.D. Eshelby, *Proc. Roy. Soc. A*, **252**, (1959), 561.
- D. Favier, Y. Liu and P.G. McCormick, *Scripta met. et mater.*, **28**, (1993), 669.

- T. Fukuda, T. Saburi, K. Doi and S. Nenno, *Mat. Trans. JIM*, **33**, (1992), 271.
- H. Funakubo, "Shape Memory Alloys", Ed. by H. Funakubo, OPA B.V., Amsterdam, (1984).
- T. Hara, T. Ohba and K. Otsuka, *Proc. of Icomat'95*, J. de Physique IV, Colloque C8, supplément au J. de Physique III, **5**, Ed. by R. Gotthardt and J. Van Humbeeck, (1995), C8-641.
- R.F. Hehemann and G.D. Sandrock, *Scripta met.*, **5**, (1971), 801.
- E. Hornbogen, *Acta metall.*, **33**, (1985), 595.
- E. Hornbogen, *Z. Metallkd.*, **86**, (1995), 5.
- C.M. Hwang, M. Meichle, M.B. Salamon and C.M. Wayman, *Phil. Mag. A*, **47**, (1983a), 9.
- C.M. Hwang, M. Meichle, M.B. Salamon and C.M. Wayman, *Phil. Mag. A*, **47**, (1983b), 31.
- Z. Jinping and X. Wu, *Proc. of The International Symposium on Shape Memory Materials*, Ed. by Y. Chu and H. Tu, Beijing, China, (1994), 280.
- R. Kainuma, M. Matsumoto and T. Honma, *Proc. of Icomat-86*, The Japan Institute of Metals, Ed. by I. Tamura, (1986), 717.
- M. Kato, *phys. stat. sol. (b)*, **123**, (1984), 415.
- M. Kato, *Materials Transactions, JIM*, **33**, (1992), 89.
- A.G. Khachatryan, "Alloy Phase Stability", Ed. by M. Stocks and A. Gonis, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / London, (1989), 529.
- K.M. Knowles and D.A. Smith, *Acta Metallurgica*, **29**, (1981), 101.
- V.I. Kolomytsev, *Proc. of The International Symposium on Shape Memory Materials, SMM-94*, Ed. by Y. Chu and H. Tu, Beijing, (1994), 136.
- V.I. Kolomytsev, V.A. Lobodyuk and L.G. Khandros, *Phys. stat. sol. (a)*, **65**, (1981), 87.
- J. Kwarciak and H. Morawiec, *J. Mater. Sci.*, **23**, (1988), 551.
- D.Y. Li, X.F. Wu and T. Ko, *Phil. Mag. A*, **63**, (1991a), 585.
- D.Y. Li, X.F. Wu and T. Ko, *Phil. Mag. A*, **63**, (1991b), 603.
- H.C. Lin and S.K. Wu, *Met. Trans. A*, **24**, (1993a), 293.
- H.C. Lin, S.K. Wu and M.T. Yeh, *Met. Trans. A*, **24A**, (1993b), 2189.
- P.G. Lindquist and C.M. Wayman, "Engineering Aspects of Shape Memory Alloys", Ed. by T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel and C.M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd., London, (1990), 58.
- H.C. Ling and W.S. Owen, *Acta metall.*, **29**, (1981), 1721.
- Y. Liu, *Ph. D. Thesis, DMME*, The University of Western Australia, Perth, Nedlands, WA 6009 Australia, (1990a).
- Y. Liu and P.G. McCormick, *Acta metall. mater.*, **38**, (1990b), 1321.

- Y. Liu and P.G. McCormick, *Proc. of Icomat'89*, Materials Science Forum, **56-58**, Ed. by B.C. Muddle, (1990c), 585.
- Y. Liu and P.G. McCormick, *Acta metall. mater.*, **42**, (1994), 2401.
- Y.C. Lo, S.K. Wu and H.E. Horng, *Acta metall. mater.*, **41**, (1993), 747.
- A.I. Lotkov, Private Communication, (1995)
- F.C. Lovey, A. Amengual, V. Torra and A. Ahlers, *Phil. Mag. A*, **61**, (1990), 159.
- K. Madangopal and S. Banerjee, *Scripta met. et mater.*, **24**, (1990), 2291.
- D. Mari, L. Bataillard, D.C. Dunand and R. Gotthardt, *Proc. of Icomat'95*, J. de Physique IV, Colloque C8, supplément au J. de Physique III, **5**, Ed. by R. Gotthardt and J. Van Humbeeck, (1995), C8-659.
- T.B. Massalski, "*Binary Alloy Phase Diagrams*", Ed. by J.L. Murray, L.H. Bennett and H. Baker, American Society for metals, William W. Scott Jr., (1986).
- K.N. Melton, "*Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*", Ed. by T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel and C.M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd., London, (1990), 21.
- O. Mercier, K.N. Melton and Y. De Préville, *Acta Metall. Mater.*, **27**, (1979), 1467.
- O. Mercier, K.N. Melton, G. Gremaud and J. Hägi, *J. Appl. Phys.*, **51**, (1980), 1833.
- G.M. Michal and R. Sinclair, *Acta Cryst.*, **B37**, (1981), 1803.
- S. Miyazaki, Y. Igo and K. Otsuka, *Acta metall.*, **34**, (1986a), 2045.
- S. Miyazaki, S. Kimura and K. Otsuka, *Phil. Mag. A*, **57**, (1988a), 467.
- S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka and Y. Suzuki, *Proc. of ICOMAT-82*, J. de Physique, Colloque C4, supplément au no.12, Tome 43, **1**, Ed. by L. Delaey and M. Chandrasekaran, (1982), C4-255.
- S. Miyazaki and K. Otsuka, *Phil. Mag. A*, **50**, (1984), 393.
- S. Miyazaki and K. Otsuka, *Met. Trans. A*, **17A**, (1986b), 53.
- S. Miyazaki, K. Otsuka and Y. Suzuki, *Scripta met.*, **15**, (1981), 287.
- S. Miyazaki, K. Otsuka and C.M. Wayman, *Acta metall. mater.*, **37**, (1989), 1873.
- S. Miyazaki and C.M. Wayman, *Acta metall.*, **36**, (1988b), 181.
- W.J. Moberly and K.N. Melton, "*Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*", Ed. by T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel and C.M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd., London, (1990), 46.
- L.A. Monasevich and Y.I. Paskal, *Phys. Met. Metall.*, **49**, (1980), 119.
- N. Morawiec, D. Stroz and D. Chrobak, *Proc. of ESOMAT'94*, J. de Physique IV, Colloque C2, supplément au J. de Physique III, no2, **1**, Ed. by A. Planes, J. Ortin and L. Manosa, (1994), C2-205.
- M. Müllner, *Proc. of European Conference on Martensitic Transformation in Science and Technology*, Ed. by E. Hornbogen and N. Jost, Bochum, Germany, (1989), 115.
- T. Mura, "*Micromechanics of Defects in Solids*", Nijhoff, The Hague, (1987).

- T.H. Nam, T. Saburi, Y. Kawamura and K. Shimizu, *Mat. Trans. JIM*, **31**, (1990a), 262.
- T.H. Nam, T. Saburi and K. Shimizu, *Mat. Trans. JIM*, **31**, (1990b), 959.
- M. Nishida and T. Honma, *Scripta met.*, **18**, (1984), 1299.
- M. Nishida, H. Ohgi, I. Itai, A. Chiba and K. Yamauchi, *Acta metall. mater.*, **43**, (1995), 1219.
- M. Nishida and C.M. Wayman, *Met. Trans. A*, **18A**, (1987), 785.
- M. Nishida, C.M. Wayman and T. Honma, *Met. Trans. A*, **17A**, (1986a), 1505.
- M. Nishida, C.M. Wayman, R. Kainuma and T. Honma, *Scripta met.*, **20**, (1986b), 899.
- Z. Nishiyama, "Martensitic Transformation", Ed. by M. Fine, M. Meshii and C.M. Wayman, Academic Press Inc., New York, (1978).
- A.S. Nowick and B.S. Berry, "Anelastic Relaxation in Crystalline Solids", Academic Press, New York, (1972).
- S.V. Oleynikova, I.Y. Khmelevskaya, S.D. Prokoshkin and L.M. Kaputkina, *Proc. of ICOMAT-92*, Ed. by C.M. Wayman and J. Perkins, Monterey, California, USA, (1992), 899.
- G.B. Olson and M. Cohen, *Scripta met.*, **9**, (1975), 1247.
- J. Ortin and A. Planes, *Acta metall.*, **36**, (1988), 1873.
- K. Otsuka, "Engineering Aspects of Shape Memory Alloys", Ed. by T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel and C.M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd., London, (1990), 36.
- K. Otsuka, T. Sawamura and K. Shimizu, *phys. stat. sol. (a)*, **5**, (1971), 457.
- T. Saburi, *Proc. of MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats*, **9**, Ed. by M. Doyama, S. Somiya and R. Chang, Sunshine City, Ikebukuro, Tokyo, Japan, (1989), 77.
- T. Saburi and S. Nenno, *Proc. of ICOMAT-86*, The Japan Institute of Metals, Ed. by I. Tamura, (1986a), 671.
- T. Saburi, S. Nenno and T. Fukuda, *J. of the Less-Common Metals*, **125**, (1986b), 157.
- T. Saburi, T. Tatsumi and S. Nenno, *Proc. of ICOMAT-82*, J. de Physique, Colloque C4, supplément au no.12, Tome 43, **1**, Ed. by L. Delaey and M. Chandrasekaran, (1982), C4-261.
- D. Schwarzenbach, "Cristallographie", Ed. by Presses Polytechniques et Universitaires romandes, Lausanne, (1993).
- G.B. Stachowiak and P.G. McCormick, *Acta metall.*, **36**, (1988), 291.
- P.A. Stadelmann, *Ultramicroscopy*, **21**, (1987), 131.
- P.A. Stadelmann, "Microscopie à transmission", Cours de 3ème cycles, EPFL, Lausanne, (1994).
- J. Stoiber, *Ph.D. Thesis, No. 1115, DP-IGA*, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Suisse, (1993).
- D. Stroz, Z. Bojarski, J.I. J., Z.L. Z. and H.M. H., *J. Mater. Sci.*, **26**, (1991), 1741.
- D. Stroz, J. Kwarciak and H. Morawiec, *J. Mater. Sci.*, **23**, (1988), 4127.
- T. Tadaki, Y. Nakata and K. Shimizu, *Trans. JIM*, **28**, (1987), 883.

- T. Tadaki, Y. Nakata, K. Schimizu and K. Otsuka, *Trans. JIM*, **27**, (1986), 731.
- F. Takei, T. Miura, S. Miyazaki, S. Kimura and Y. Suzuki, *Scripta met.*, **17**, (1983), 987.
- T. Todoroki and H. Tamura, *Trans. JIM*, **28**, (1987), 83.
- H.C. Tong and C.M. Wayman, *Acta metall.*, **22**, (1974), 887.
- J. Van Humbeeck and Y. Liu, Private Communication, (1995a).
- J. Van Humbeeck, J. Stoiber, L. Delay and R. Gotthardt, *Z. Metallkd.*, **86**, (1995b), 176.
- C.M. Wayman, *Proc. of ICOMAT-86*, The Japan Institute of Metals, Ed. by I. Tamura, (1986), 645.
- C.M. Wayman, *Met. Trans. A (Proc. Pacific RIM Symposium)*, **25A**, (1994), 1787.
- M.S. Wechsler, D.S. Liebermann and T.A. Read, *Trans AIME*, **197**, (1953), 1503.
- P. Wollants, M. De Bonte and J.R. Roos, *Z. Metallkd.*, **70**, (1979), 113.
- S.K. Wu and H.C. Lin, *Scripta met. et mater.*, **25**, (1991), 1529.
- S.K. Wu, H.C. Lin and T.S. Chou, *Acta metall. mater.*, **38**, (1990), 95.
- C.Y. Xie, L.C. Zhao and T.C. Lei, *Scripta met.*, **23**, (1989), 2131.
- W. Yu, "Thermal Analysis in Metallurgy", Ed. by L.V. Meisel and P.J. Cote, The Minerals, Metals & Materials Society, (1992), 187.
- J.S. Zhu and R. Gotthardt, *Phys. Letters A*, **132**, (1988), 279.
- J.S. Zhu, R. Schaller and W. Benoit, *Physics Letters A*, **141**, (1989), 177.

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Génie Atomique sous la direction du Dr. R. Gotthardt. J'aimerais lui exprimer ma gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée et l'intérêt qu'il a porté à mon travail tout au long de ces quatre années passées ensemble.

Je désire exprimer toute ma reconnaissance au Dr. J.E. Bidaux pour les nombreuses discussions que nous avons eues, ainsi que pour avoir activement et attentivement relu ce manuscrit.

J'aimerais également remercier le Prof. J. Van Humbeeck des discussions stimulantes et de l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail. Mes plus sincères remerciements vont au Dr. W. Bühner qui a effectué les mesures de diffraction neutronique présentées dans ce travail.

J'ai eu le plaisir de collaborer avec les membres du Centre Interdépartemental de Microscopie Electronique (CIME), qui m'ont toujours chaleureusement accueilli. Je remercie en particulier les Prof. P. Buffat et P. Stadelmann pour les discussions que nous avons eues et Gaston Peter pour le temps qu'il a passé à la mise au point du contrôle de température sur le porte échantillons basses températures du CM20, sans lequel ce travail n'aurait pas été ce qu'il est.

Emmanuelle Giacometti a participé, par son travail de diplôme, à l'obtention de résultats qui sont présentés dans ce travail, je la remercie vivement de s'être intéressée aux alliages à mémoire de forme et surtout d'avoir tenu le coup pendant ces quatre mois.

Je tiens à remercier MM. Gérald Beney, Philippe Bugnon, et tous les autres membres de l'Institut de Génie Atomique sur lesquels j'ai pu compter dans les moments les plus délicats.

Je ne saurai terminer ces remerciements sans un clin d'oeil à mes amis du rendez-vous de 12h²⁵ entrée du Vinci, qui ont contribué par leur soutien et leur bonne humeur à ce que cette thèse se déroule dans de bonnes conditions.

Finalement je remercie mes amis, ma famille et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au succès de cette entreprise, par le climat agréable qu'ils ont créé autour de moi tant au niveau professionnel que privé.

Ce travail a bénéficié du soutien financier de la Commission d'Encouragement à la Recherche Scientifique en Suisse et de la maison Microfil S.A. à Renens.

Curriculum Vitae

Bataillard Laurent

né le 6 mars 1969, originaire de Romanel s/Morges (Vaud)

1984 - 1987

Gymnase du Belvédère, Lausanne

Obtention de la maturité fédérale, type C

1987 - 1992

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Obtention du diplôme d'ingénieur physicien en janvier 1992

1992 - 1996

Assistant à l'Institut de Génie Atomique, EPF Lausanne