



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

b134274



INSTITUT SUPERIEUR DE GENIE MECANIQUE
ET PRODUCTIQUE

THÈSE

Présentée à



UNIVERSITE DE METZ

Par

François MOREAU

Pour l'obtention du grade de :
DOCTEUR de L'UNIVERSITE de METZ

SPECIALITE : **SCIENCES DE L'INGENIEUR**
OPTION : *Génie Physique et Mécanique*

ÉTUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DES EFFETS DU CYCLAGE PSEUDO-ÉLASTIQUE DE L'ALLIAGE A MEMOIRE DE FORME Cu-Al-Be

Soutenue le 10 septembre 1998 devant le jury composé de:

Directeur de thèse J.J. HEIZMANN

Professeur à l'Université de Metz

Rapporteur M. MORIN

Maître de Conférences à l'I.N.S.A. de Lyon

Rapporteur P. DUVAL

Professeur à l'université de Rouen

Examineur N. FLOQUET

Chargée de recherches CNRS

CRMC2 Marseille

Examinateur A. TITTI

Maître de Conférences à l'E.N.I.M.

Exc

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ

Professeur à l'E.N.I.M.

Exc



Professeur à l'E.N.S.A.M.

022 221276 0

REMERCIEMENTS

Je remercie d'abord Albert TIDU, initiateur de cette thèse, il a suivi mon travail et m'a toujours donné de nombreuses idées. Ses connaissances sur la diffraction X et sur les méthodes de calcul associées m'ont permis de réaliser ce travail. De plus, il a développé un logiciel qui permet, entre autres, d'analyser les raies de diffraction X.

Merci à André EBERHARDT qui a permis de faire la liaison entre le LETAM et le LPMM, de plus, sa parfaite connaissance de la métallurgie des AMF m'a été d'une grande utilité.

Jean-Julien HEIZMANN

Pour m'avoir pris sous sa responsabilité de directeur de thèse. Ses connaissances en texture et en cristallographie m'ont permis de faire avancer ce travail.

Merci à M. MORIN, P. DUVAL et N. FLOQUET pour avoir accepté de faire partie de la commission d'examen de cette thèse.

Thierry GROSDIDIER

Passionné de MET, les AMF l'ont immédiatement intéressé. Merci de m'avoir consacré de nombreuses heures.

Christian LARUELLE

pour avoir développé le goniomètre ainsi que les logiciels d'analyse de données. Il sait résoudre le moindre problème technique ou informatique avec rapidité et efficacité.

Claude ESLING

Directeur du laboratoire

Merci à Bernard BOLLE pour avoir participé à la correction du manuscrit.

Merci à Lionel JOLLY, Kamal ELGHAZOULI, Fateh BAGHDOUCHE et Djafar BOUSSAID pour leur sympathie, ils ont su créer une atmosphère agréable tout au long de ces années.

Merci encore à Jean BESSIERES, Albert VADON et aux autres membres du LETAM.

Sans oublier Joëlle, ma femme de m'avoir encouragé pendant ces quelques années.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	9
CHAPITRE 1 : LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE	11
1 GÉNÉRALITÉS SUR LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE ⁽¹⁾	11
11.1 Définition de la transformation martensitique	11
11.2 Classification des transformations martensitiques	11
11.3 Représentation cristallographique de la transformation	12
11.4 Les températures de transformation	13
11.5 Diagramme contrainte-température	14
11.6 Les variantes de martensite	14
11.7 Le plan d'habitat	15
11.7.1 Définition	15
11.7.2 Compléments sur la transformation martensitique du Cu-Al-Be	16
11.7.3 Détermination de l'orientation du plan d'habitat du Cu-Al-Be	18
2 LA SUPERÉLASTICITÉ	19
12.1 Courbe de traction d'un monocristal	20
12.2 Cycle de transformation - cyclage	21
3 L'EFFET MÉMOIRE SIMPLE SENS	22
4 L'EFFET MÉMOIRE DOUBLE SENS ASSISTÉ	23
5 L'EFFET MÉMOIRE DOUBLE SENS	24
15.1 L'éducation des Alliages à Mémoire de Forme - Rôle des défauts	24
15.2 Origine de l'effet mémoire double sens	25
15.3 Dégradation de l'effet mémoire double sens	26
6 LA STABILISATION DE LA MARTENSITE	26
7 CONCLUSION DU CHAPITRE 1	27
CHAPITRE 2 : L'ALLIAGE CU-AL-BE	29
1 LE DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE DE L'ALLIAGE CU-AL (AL<15% EN MASSE)	29
21.1 Les phases d'équilibre du diagramme Cu-Al	30
21.2 Les phases métastables	30
2 L'ALLIAGE CU-AL-BE	32
22.1 Les mailles principales des phases de l'alliage à mémoire de forme Cu-Al-Be	32
22.1.1 Les austénites β et β_1	32
22.1.2 La martensite ordonnée 18R β'_1	34
22.1.3 La martensite α'_1 (ou 6R)	34
22.2 Les autres mailles (observées pour des compositions proches de Cu_3Al)	35
22.2.1 La phase α_2	35
22.2.2 La phase α_3	35
22.2.3 La phase X	36
22.3 L'ordre dans les structures cubiques centrées	36
22.4 L'ordre dans les structures cubiques à faces centrées	38
3 LES PAROIS D'ANTIPHASE	39

CHAPITRE 3 : IDENTIFICATION DES PHASES DE L'ALLIAGE CU-AL-BE.....	43
1 LES ÉCHANTILLONS ET LEUR PRÉPARATION.....	43
31.1 <i>L'alliage utilisé.....</i>	43
31.2 <i>Mode de fabrication.....</i>	44
31.3 <i>Traitements thermiques.....</i>	45
2 CARACTÉRISATION DE L'AUSTÉNITE.....	47
32.1 <i>Mesure des paramètres de maille :.....</i>	47
32.2 <i>Mesure de la texture.....</i>	49
32.3 <i>Effets de l'ordre sur le diffractogramme.....</i>	51
32.4 <i>Etude au Microscope Electronique à Transmission.....</i>	59
3 CARACTÉRISATION DE LA MARTENSITE 18R.....	61
33.1 <i>Détermination de la maille de martensite.....</i>	62
33.1.1 <i>Rappels sur la cristallographie de la transformation martensitique.....</i>	62
33.1.2 <i>Structure de la martensite 18R.....</i>	63
33.1.3 <i>Détermination des paramètres de maille.....</i>	65
33.2 <i>Etude de la martensite 18R par Microscopie Electronique à Transmission.....</i>	68
4 CARACTÉRISATION DE LA MARTENSITE 6R (OU α').....	69
34.1 <i>Etude de la surstructure de la martensite 6R.....</i>	72
CHAPITRE 4 : ÉTUDE DU CYCLAGE DU CU-AL-BE.....	77
41 MÉTHODE DE DÉTERMINATION DES DÉFORMATIONS INTERNES DANS L'ALLIAGE CU-AL-BE.....	78
41.1 <i>Description de la méthode.....</i>	78
41.1.1 <i>Détermination de l'orientation du grain.....</i>	78
41.1.2 <i>Recherche de la position des raies de diffraction.....</i>	79
41.1.3 <i>Calcul du tenseur de déformation.....</i>	80
41.2 <i>Exemple d'application.....</i>	81
41.2.1 <i>Cas de l'échantillon brut.....</i>	82
41.2.2 <i>Cas de l'échantillon cyclé.....</i>	82
41.2.3 <i>Cas de l'échantillon cyclé + flash thermique.....</i>	84
42 DÉTERMINATION DES DÉFORMATIONS INTERNES SUR DES MONOCRISTAUX.....	86
42.1 <i>Monocristaux cyclés.....</i>	86
42.1.1 <i>Etude d'un monocristal cyclé 500 fois.....</i>	89
42.1.2 <i>Evolution de la déformation résiduelle en fonction du nombre de cycles.....</i>	94
42.1.3 <i>Influence d'une trempe sur la contrainte de transformation.....</i>	96
42.2 <i>Monocristaux maintenus en traction.....</i>	97
42.2.1 <i>Mise en évidence d'une déformation résiduelle due au temps de maintien en traction.....</i>	98
42.2.2 <i>Disparition de la déformation résiduelle après un recuit à 130°C pendant 1h.....</i>	98
43 CONCLUSION DU CHAPITRE 4.....	100
CHAPITRE 5 : DISCUSSION.....	103
51 EXPÉRIENCES COMPLÉMENTAIRES.....	103
51.1 <i>Expérience 1 : Stabilisation de la martensite.....</i>	103
51.1.1 <i>Cas du Cu-Zn-Al.....</i>	103
51.1.2 <i>Expérience réalisée sur le Cu-Al-Be.....</i>	104
51.1.3 <i>Discussion.....</i>	105
51.2 <i>Expérience 2 : Education par l'ordre.....</i>	106

52 HYPOTHÈSES	108
52.1 Examen des hypothèses	109
52.1.1 Présence de contraintes ?	109
52.1.2 Présence de martensite résiduelle ?	109
52.1.3 Simulations de fautes d'empilement :	111
52.1.4 Permutation de paires Cu-Al ou/et Cu-Be perpendiculairement au plan (100)	114
52.1.5 Création d'une structure à parois d'antiphase ?	114
52.1.6 Dislocations orientées par rapport à la direction de traction	115
52.2 Bibliographie complémentaire	115
53 MÉCANISME DE DIFFUSION PROPOSÉ	118
53.1.1 Modèle de diffusion dans la phase α'_1 :	118
53.1.2 Extension à la martensite 18R	124
54 CONCLUSION	127
CONCLUSION GENERALE	131
ANNEXE A : LA DIFFRACTION DES RAYONS X	133
A1 DIFFRACTION DES RAYONS X : PRINCIPES ET MATÉRIELS	133
A1.1 Loi de Bragg :	133
A1.2 Matériel utilisé :	134
A1.3 Paramètres descriptifs d'une raie de diffraction	137
A1.4 Localisation de l'information	138
A2 QUELLES INFORMATIONS PEUT-ON OBTENIR GRÂCE À L'ANALYSE DE PROFIL DE RAIE ?	139
A2.1 Effets des contraintes sur les raies de diffraction	139
A2.2 Effets des défauts sur les raies de diffraction :	141
A2.2.1 Introduction :	141
A2.2.2 Approche de Krivoglaz-Wilkens :	142
A3 TEXTURE CRISTALLOGRAPHIQUE - FIGURES DE PÔLES	145
A3.1 Figures de pôles FDP	145
A3.2 Diffractogramme intégré deux axes	147
A4 DOSAGE DE PHASE	148
A4.1 Théorie et méthode	148
A4.2 Dosage de la martensite dans le Cu-Al-Be	148
A4.3 Détermination de la fraction volumique de martensite en fonction de la déformation	150
A4.4 Discussion	152
A5 CALCUL DE DIFFRACTOGRAMMES	153
A5.1 Cas des matériaux non fautés :	153
A5.2 Cas des matériaux fautés	155
A5.2.1 Méthode de Berliner	156
ANNEXE B : LE PLAN D'HABITAT	158
B1 MESURE DES INDICES DU PLAN D'HABITAT	158
B1.1 Méthode	158
B1.2 Résultats et discussion	159
B2 MÉTHODE NUMÉRIQUE DE DE VOS:	160
ANNEXE C : POSITIONS DES ATOMES DANS LA MAILLE DE LA MARTENSITE 18R	165

INTRODUCTION

L'alliage Cuivre-Aluminium-Béryllium est connu pour son effet mémoire mais actuellement, c'est probablement sa propriété de superélasticité qui est la plus développée. La superélasticité permet de déformer le monocristal de façon réversible jusqu'à 10%, ce qui est environ 20 fois plus qu'un acier à haute limite élastique.

Il est possible de modifier la contrainte de transformation martensitique en changeant très peu le pourcentage de béryllium, ce qui permet de garder une composition très proche de Cu_3Al et ainsi d'avoir une bonne trempabilité.

Les applications industrielles sont actuellement peu nombreuses en partie à cause d'un phénomène de fatigue qui intervient au bout d'un grand nombre de cycles d'utilisation. Le comportement superélastique se dégrade progressivement et cette dégradation est accélérée par la température. Les utilisations possibles de cet alliage sont donc actuellement limitées à un certain nombre de cycles.

Pour aborder l'étude de la fatigue, nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour déterminer la densité de défauts et montrer l'apparition de contraintes résiduelles produites par le cyclage des polycristaux mais il est difficile de relier déformation et contrainte.

Après quelques rappels sur la transformation martensitique, quatre types d'effet mémoire sont présentés. Les différentes théories pouvant expliquer l'effet mémoire double sens sont rappelées. Ces théories peuvent également expliquer la perte de l'effet mémoire et une fatigue liée à l'utilisation des A.M.F. (Alliages à Mémoire de Forme).

Les différentes phases (solutions solides) du Cu-Al-Be sont présentées : les phases basse température sont ordonnées et possèdent une surstructure.

La suite du travail est expérimentale, elle commence par l'étude des trois phases principales : l'austénite et les martensites 18R et 6R. Les effets de l'ordre sur les diffractogrammes sont étudiés ainsi que les effets des différents défauts susceptibles d'être présents dans le matériau.

Une technique de mesure de l'orientation du plan d'habitat des A.M.F est développée. Le résultat est comparé avec le calcul mené à partir des paramètres de maille mesurés.

Une méthode de mesure de déformation individuelle de grain a été mise au point.

Les effets du cyclage sur les monocristaux et en particulier l'abaissement de la contrainte de transformation martensitique sont étudiés. L'abaissement de cette contrainte est lié à une déformation résiduelle de l'austénite mesurée aux rayons X.

Nous montrerons que cette déformation résiduelle peut être également obtenue par un maintien prolongé sous contrainte en martensite, ce qui conduit à penser à un problème de diffusion à courte distance.

Nous proposerons un modèle qui permet d'expliquer cette déformation de l'austénite.

L'essentiel des travaux présentés dans ce manuscrit a été réalisé dans le cadre de la diffraction des rayons X. Les différentes techniques et théories utilisées dans ce manuscrit sont présentées en annexe. Ces techniques, éprouvées depuis longtemps dans l'étude des matériaux déformés plastiquement, trouvent, dans l'étude des alliages à mémoire de forme, un nouveau domaine d'application. Pour le lecteur non averti de ces techniques, cette annexe apportera les éléments nécessaires à une lecture éclairée des résultats présentés dans ce mémoire.

Chapitre 1 :

LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

1 Généralités sur la transformation martensitique⁽¹⁾

La martensite désigne à l'origine le constituant de trempe dans les aciers. La trempe d'un acier à partir de sa phase haute température, l'austénite, permet de lui donner une très grande dureté. Des observations métallographiques d'échantillons trempés ont permis de mettre en évidence une structure en général très fine appelée "martensite", du nom du métallurgiste Adolf Martens. Cette structure résulte d'une transformation du réseau cristallographique de la phase mère appelée austénite. Plus tard, on a découvert des transformations similaires dans d'autres métaux et même dans certains polymères, et, par analogie, on les a appelées transformations martensitiques. Dans le cas des alliages à mémoire de forme on appelle "austénite" la phase mère même si cette dernière est cubique centrée.

1.1 Définition de la transformation martensitique

La définition la plus employée est celle de Cohen, Olson et Clapp (2). Cette définition caractérise la transformation martensitique de la manière suivante (1) :

- Elle est **sans diffusion**.
- Elle implique nécessairement une déformation homogène du réseau. Elle peut être accompagnée de "shuffles", ce sont des déplacements coordonnés d'atomes à l'intérieur de la maille.
- La déformation macroscopique est essentiellement un **cisaillement**.
- La cinétique et la morphologie de la phase formée sont déterminées par l'énergie de déformation.

1.2 Classification des transformations martensitiques

On distingue deux classes de transformations martensitiques (1). La différence entre ces deux classes s'opère au niveau des mécanismes de croissance de la martensite.

Les transformations martensitiques non thermoélastiques

Lors du refroidissement, la croissance de la martensite s'effectue par un processus d'avalanche appelé "burst". Les interfaces austénite-martensite se déplacent à une vitesse proche du son, ce qui entraîne de sévères déformations de la microstructure. Au chauffage, la transformation inverse ne se produit pas par mouvement de retour de l'interface, mais plutôt par germination de l'austénite au sein de la martensite. Finalement, l'austénite ne retrouve pas nécessairement son orientation d'origine. Les transformations martensitiques non thermoélastiques ne sont donc pas totalement réversibles.

Les transformations martensitiques thermoélastiques

Cette fois-ci, la transformation se produit par une croissance continue de la phase martensitique pendant le refroidissement. Au chauffage, la transformation inverse se produit par un mouvement de retour des interfaces et la phase mère est totalement restaurée. Les transformations martensitiques thermoélastiques ont donc une bonne réversibilité. Les transformations martensitiques des alliages à mémoire de forme font partie de cette classe.

1.3 Représentation cristallographique de la transformation

C'est un changement de structure cristallographique obtenu principalement par des cisaillements et par de petits changements des paramètres de maille.

Dans le cas des alliages Cu-Al-Be et Cu-Zn-Al, les cisaillements se font parallèlement à un plan de la famille {110} et dans une direction de la famille <110>. Pour bien visualiser la transformation martensitique, après un changement de repère, on la représente dans le plan (100) car il est perpendiculaire au plan de cisaillement.

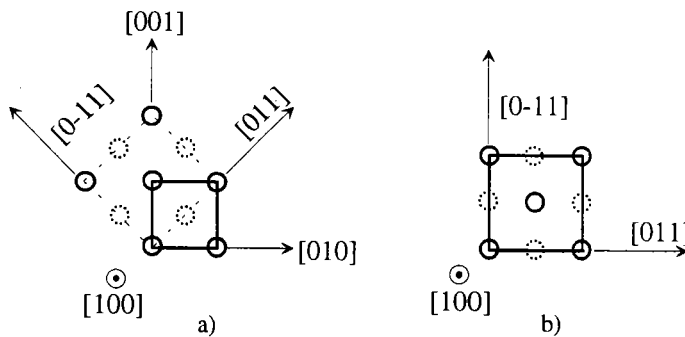


figure 1-1 : Changement de repère dans le réseau cubique centré

La figure 1-1 représente les deux mailles possibles de l'austénite : la maille cubique centrée (a) et la maille quadratique obtenue après un changement de repère (b).

On empile alors verticalement trois mailles d'austénite (figure 1-2) pour obtenir une maille multiple qui est utilisée pour représenter les cisaillements de la transformation martensitique (figure 1-3).

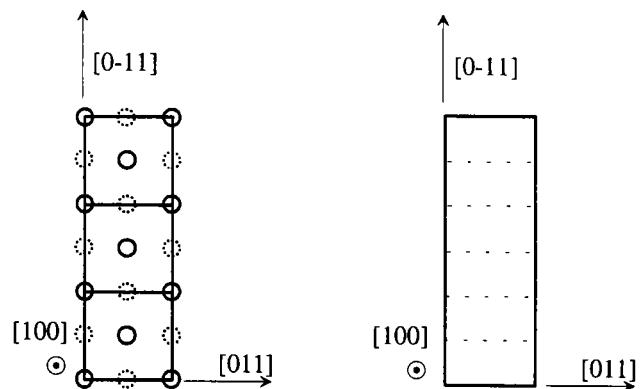


figure 1-2 : Triple maille d'austénite

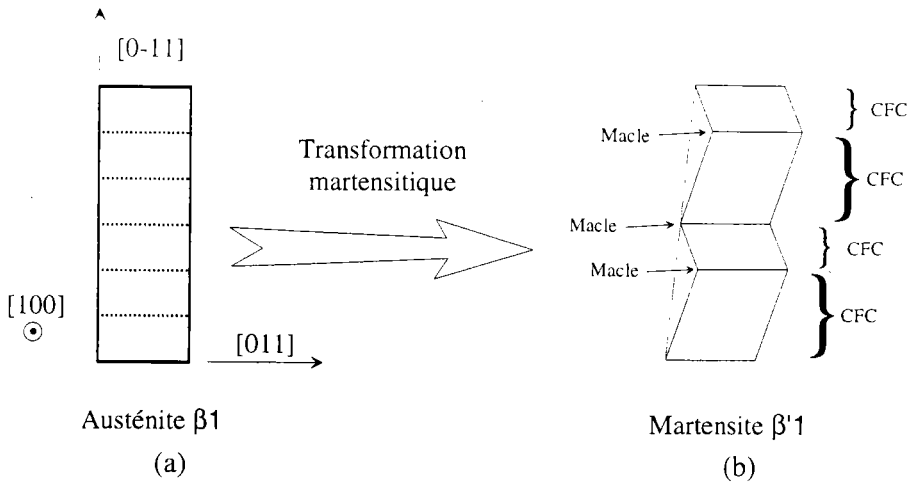


figure 1-3 : La transformation martensitique du Cu-Al-Be

La transformation martensitique peut être interprétée comme le résultat d'une déformation du réseau cristallin, la déformation de Bain, et d'une transformation à réseau invariant, le maillage.

- La déformation de Bain est ici le passage d'un empilement cubique centré à un empilement cubique faces centrées. Les plans $\{110\}_{CC}$ deviennent des plans $\{111\}_{CFC}$ et les directions $\langle 111 \rangle_{CC}$ deviennent des directions $\langle 110 \rangle_{CFC}$. Ceci conduit à une structure compacte (voir figure 1-15).
- La déformation à réseau invariant correspond à la formation de macles (ou fautes d'empilement) réparties de façon régulière dans le réseau (figure 1-3b).

1.4 Les températures de transformation

Les transformations martensitiques ont des températures caractéristiques qui définissent les points de début et de fin de transformation. Les températures M_s et M_f (figure 1-4) correspondent au début et à la fin de la transformation de l'austénite en martensite. De la même façon, A_s et A_f sont les températures de début et de fin de la transformation martensite \rightarrow austénite.

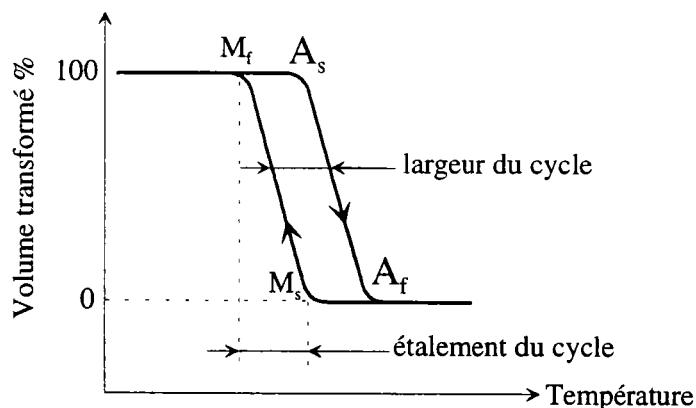


figure 1-4 : Cycle de transformation martensitique

L'étalement du cycle (figure 1-4) est principalement dû à l'énergie élastique stockée et sa largeur représente l'énergie de frottement dissipée pendant la transformation. On obtiendra un effet mémoire

de bonne qualité si ces deux valeurs sont faibles. La présence de petits précipités dans l'alliage aura tendance à augmenter la largeur du cycle et la présence de joints de grains augmentera son étalement.

1.5 Diagramme contrainte-température

La transformation martensitique des alliages à mémoire de forme se produit soit sous l'effet de la température (martensite thermique), soit sous l'effet de la contrainte (martensite mécanique).

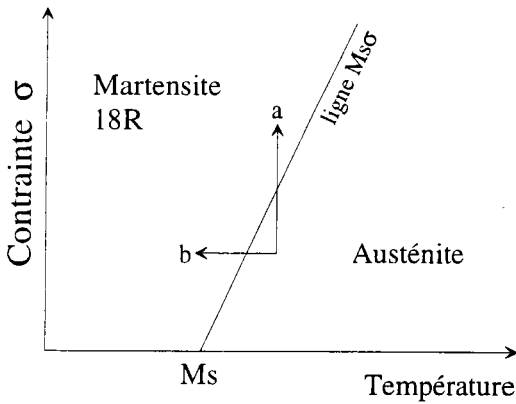


figure 1-5 : Diagramme d'état (σ, T) pour une contrainte croissante (a) ou un refroidissement (b)

Le diagramme contrainte-température de la figure 1-5 permet de savoir quelle phase est stable pour une température et une contrainte données.

La ligne $M_s\sigma$ de ce diagramme représente la contrainte de transformation martensitique en fonction de la température du matériau.

La température M_s est la température de début de transformation martensitique en l'absence de contrainte, elle dépend de la composition de l'alliage (voir chapitre 2§2).

1.6 Les variantes de martensite

A partir d'un même cristal d'austénite, il est possible d'obtenir des cristaux de martensite d'orientations différentes, ils sont appelées "variantes".

Les symétries du système cubique de l'austénite font qu'il est possible de former 24 variantes distinctes de martensite à partir d'un même cristal, la figure 1-6 en montre quatre.

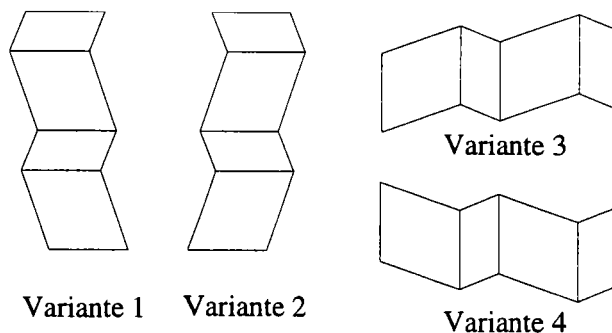


figure 1-6 : Variantes de martensite (représentation simplifiée)

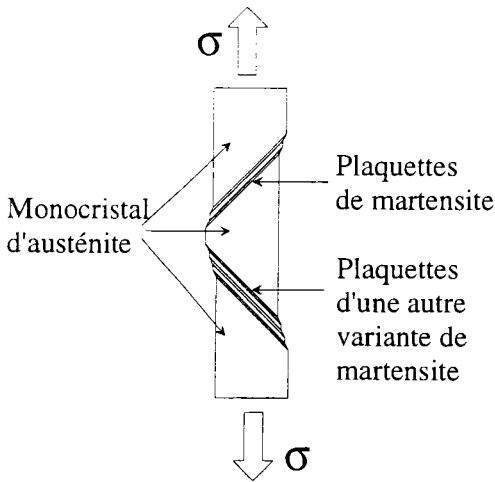


figure 1-7 : Plaquettes de martensite

A partir d'une contrainte seuil qui dépend de la température, il se forme de fines **plaquettes de martensite** (figure 1-7). Une plaquette est constituée d'une seule variante de martensite. Si on augmente la déformation, les plaquettes s'épaississent puis occupent tout l'échantillon et forment une seule variante de martensite.

1.7 Le plan d'habitat

1.7.1 Définition

Le plan d'interface entre l'austénite et la martensite est un plan invariant qui est appelé plan d'habitat.

C'est un plan dont la trace à la surface de l'échantillon est facile à observer au microscope optique.

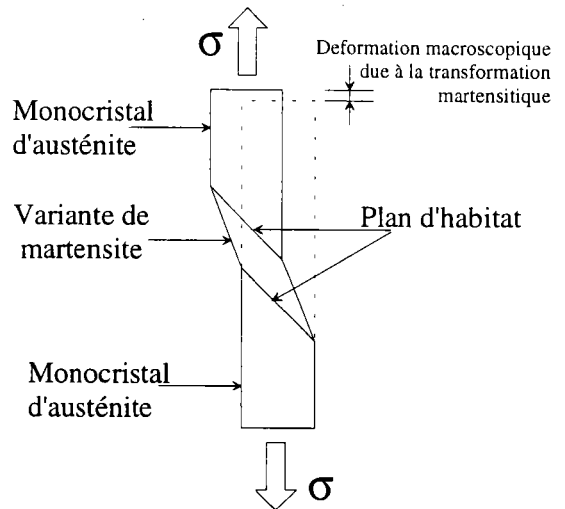


figure 1-8 : Interface austénite/martensite

L'orientation du plan d'habitat dépend des paramètres de maille de l'austénite et de la martensite. Pour un alliage de composition donnée le plan d'habitat aura toujours la même orientation par rapport à l'austénite. Les indices $\{hkl\}$ qui définissent l'orientation du plan d'habitat sont donc une caractéristique fixe d'un alliage donné.

Contrairement à un plan de macle, le plan d'habitat n'est pas un plan cristallographique, ses indices $\{hkl\}$ ne sont pas des entiers.

Localement, au voisinage du plan d'habitat, les mailles ne sont pas cubiques, ce sont des mailles distordues, elles passent continûment d'un réseau à l'autre lors de la transformation [S. Kajiwara(3)].

Le plan d'habitat reste invariant lors de la transformation martensitique, c'est à dire qu'il n'est pas distordu. Un repère (\vec{a}, \vec{b}) définissant un plan parallèle au plan d'habitat n'est pas modifié par la transformation martensitique.

1.7.2 Compléments sur la transformation martensitique du Cu-Al-Be

Pour déterminer l'orientation du plan d'habitat, il est nécessaire de connaître les mailles d'austénite et de martensite ainsi que les cisaillements de la transformation martensitique. Cette partie vient donc compléter la description de la transformation martensitique du début du chapitre.

Le réseau de l'austénite est habituellement représenté par une maille cubique présentant une surstructure mais on peut également le représenter par une maille orthorhombique de volume deux fois plus petit.

Cette maille orthorhombique (figure 1-10) permet de mieux visualiser la transformation martensitique qui est un cisaillement dans un plan $\{110\}$ selon une direction $\langle -110 \rangle$ (repère du cubique centré).

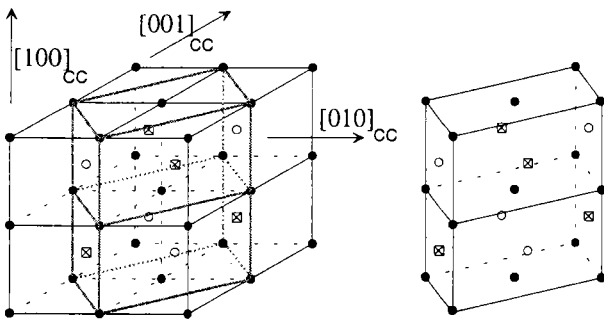


figure 1-9 : Passage de la maille cubique d'austénite à la maille orthorhombique

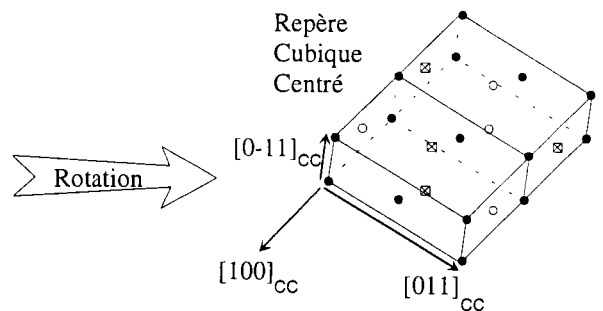


figure 1-10 : Maille orthorhombique

Pour faciliter la suite on travaille dans le repère R2 lié à la maille orthorhombique (figure 1-11). On empile verticalement 3 mailles d'austénite (figure 1-12).

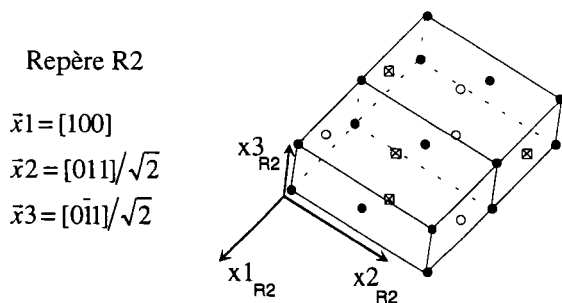


figure 1-11 : Repère R2

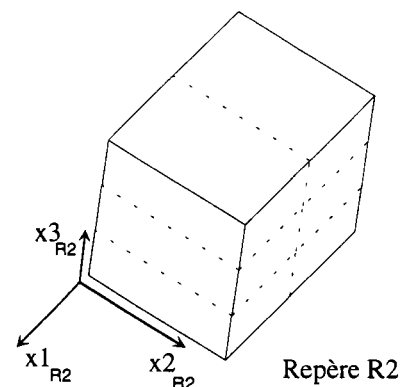


figure 1-12 : Maille triple

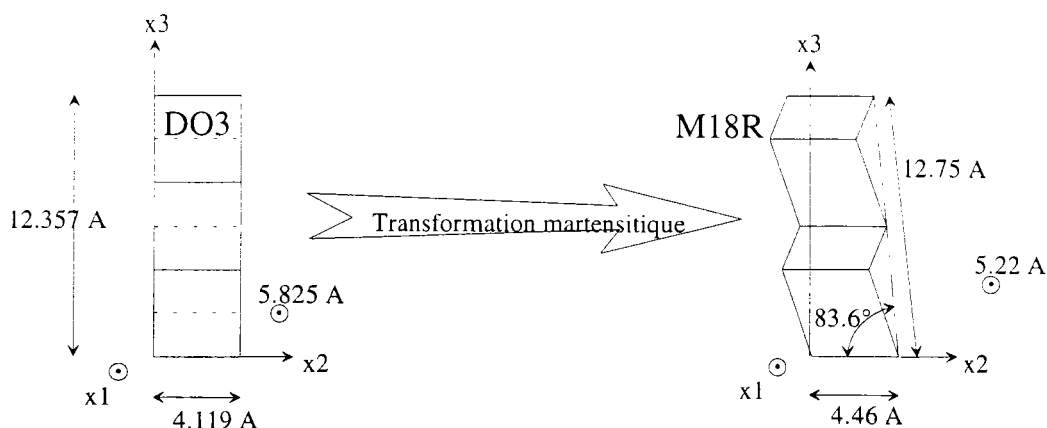


figure 1-13 : Transformation martensitique dans le repère R2

Du point de vue cristallographique, la transformation martensitique est le passage d'une maille cubique centrée à une maille monoclinique (**figure 1-13**).

La transformation ne se fait pas seulement par un cisaillement simple, c'est la répétition de deux cisaillements à gauche et un à droite, accompagnée de changements de paramètres de maille a, b et c (figure 1-14).

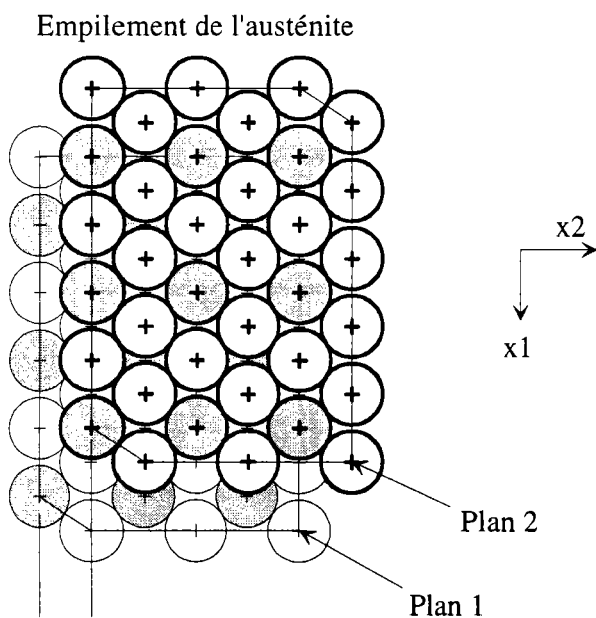


figure 1-14 : plans 1 et 2 avant transformation martensitique

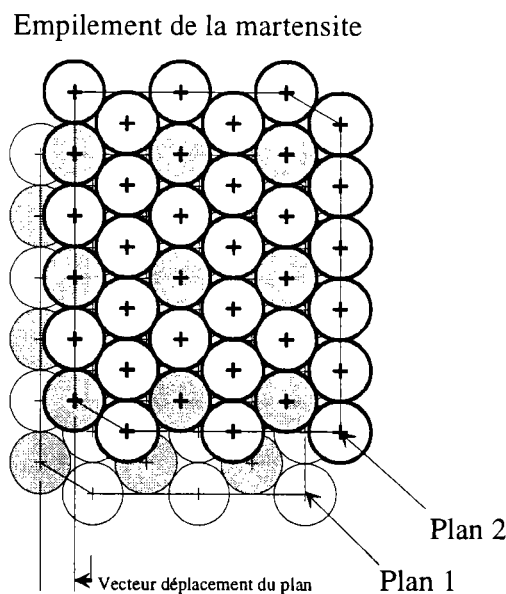


figure 1-15 : plans 1 et 2 après transformation martensitique

Les figures présentées ci-dessus nous montrent l'effet de la transformation martensitique sur les deux premiers plans de la maille.

Les plans 1 et 2 de l'austénite (figure 1-14) ne sont pas compacts, les atomes ne sont pas tangents dans la direction [100], c'est un empilement cubique centré (CC).

La transformation martensitique a rendu les plans compacts (figure 1-15) et le plan 2 s'est déplacé vers la gauche, c'est un empilement cubique faces centrées (CFC).

1.7.3 Détermination de l'orientation du plan d'habitat du Cu-Al-Be

Nous avons déterminé l'orientation du plan d'habitat de deux manières : expérimentalement et par le calcul. La composition de l'alliage est donnée Chapitre 3§1.

Par la méthode expérimentale il faut tout d'abord mesurer précisément l'orientation du monocristal. L'échantillon est ensuite mis sous contrainte de façon à former quelques plaquettes de martensite. L'orientation d'une plaquette est déterminée à l'aide des traces qu'elle laisse sur les faces de l'échantillon. L'orientation de chaque trace est déterminée par microscopie optique. La méthode est décrite précisément en Annexe B. Les orientations mesurées sont présentés sous forme d'indices de Miller $[hkl]$ sur la figure 1-16.

Par le calcul, nous avons utilisé la méthode de Delaey et al. (16). Cette méthode consiste à déterminer le tenseur de transformation de la transformation martensitique à l'aide des paramètres de maille de l'austénite et de la martensite. Ces paramètres ont été déterminés expérimentalement dans le chapitre 3. Il s'agit ensuite de déterminer un plan qui reste invariant par la transformation martensitique. La méthode est décrite en Annexe B. L'orientation calculée est présentée sur la figure 1-16.

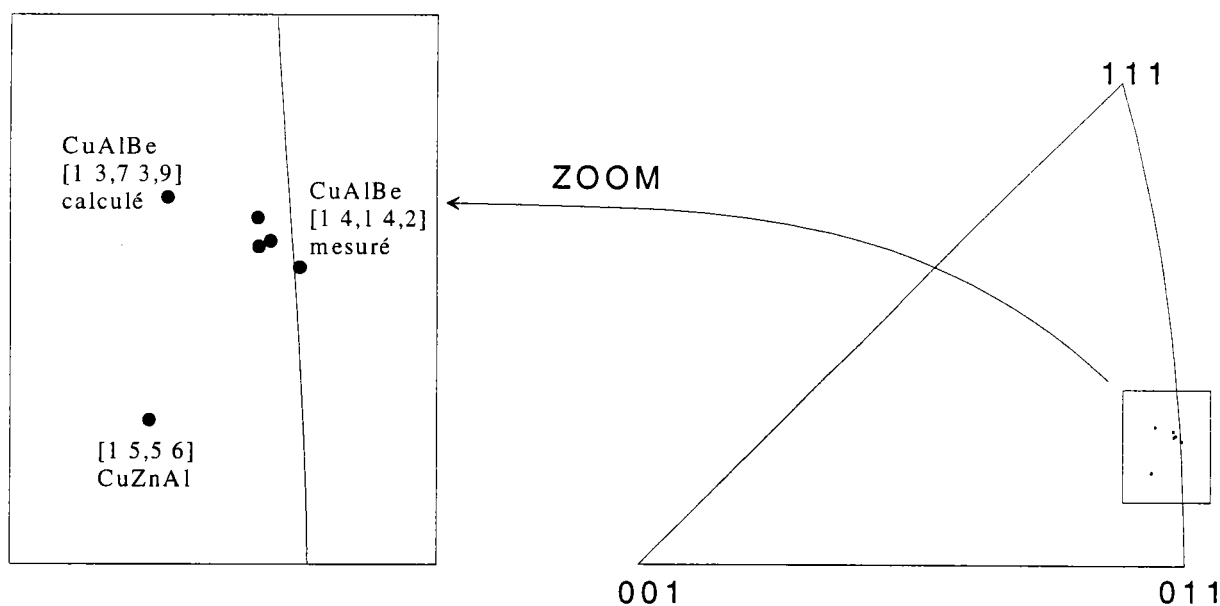


figure 1-16 : Présentation des plans d'habitat mesurés et calculés dans le triangle standard du cube

- La normale moyenne mesurée est $[1\ 4,1\ 4,2]$
- la normale calculée avec la méthode de De Vos est $[1\ 3,7\ 3,9]$
- le plan d'habitat du Cu-Zn-Al a été représenté car c'est l'alliage le plus proche du nôtre.

L'angle entre la normale calculée et la normale moyenne mesurée est de $1,7^\circ$. Cette petite différence peut être expliquée par l'erreur de mesure des paramètres de maille. Une très faible erreur sur les paramètres de maille provoque une forte désorientation du plan d'habitat calculé.

Nous rappelons que le plan d'habitat est le plan de coïncidence de deux réseaux cristallins : l'austénite et la martensite.

La coïncidence des deux réseaux a été représentée selon deux vues sur les figures 1-17 et 1-18. Ces deux figures permettent de voir de quelle façon deux réseaux cristallins de paramètres différents peuvent coïncider.

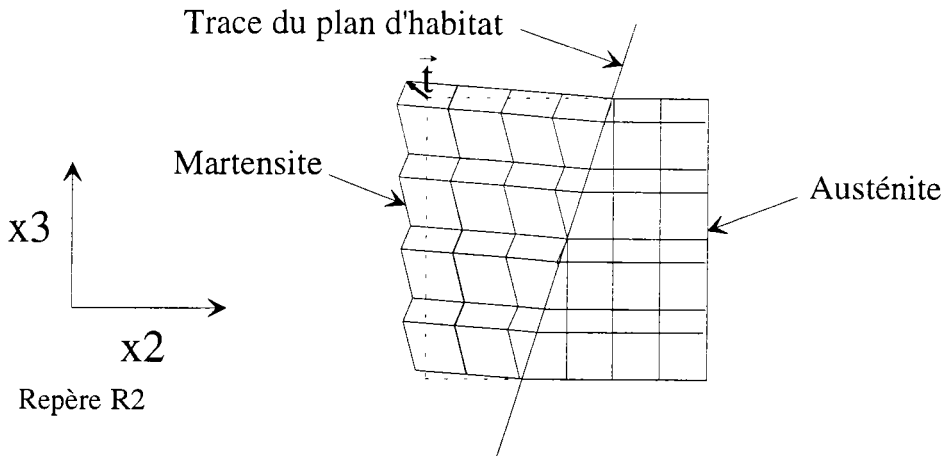


figure 1-17 : Trace du plan d'habitat dans le plan dont la normale est x_1

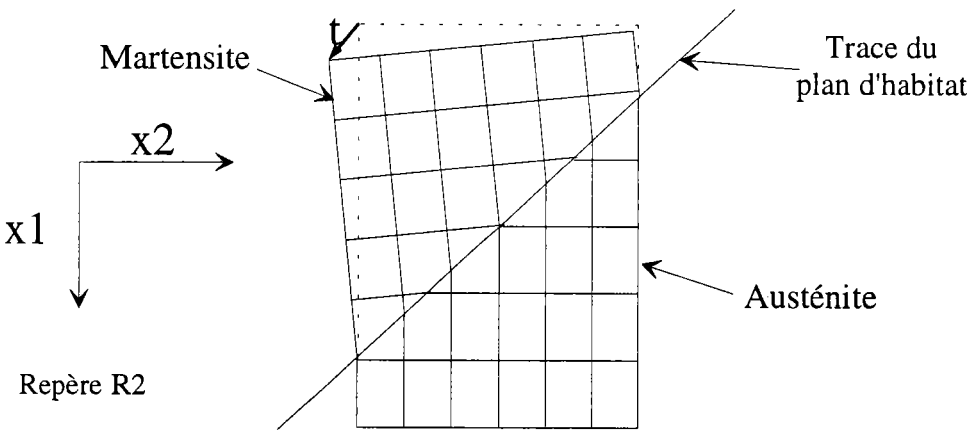


figure 1-18 : Trace du plan d'habitat dans le plan x_3

2 La superélasticité

La transformation martensitique confère au matériau plusieurs propriétés très intéressantes. On peut citer la superélasticité et plusieurs types d'effets mémoire. Chacune de ces propriétés peut donner une application pratique particulière. Nous allons donc présenter la super élasticité, l'effet mémoire simple sens, double sens assisté et double sens.

2.1 Courbe de traction d'un monocristal

Les essais de tractions présentés dans ce manuscrit sont tous réalisés à vitesse de déformation constante. La figure 1-20 montre la courbe de traction d'un monocristal de Cu-Al-Be. Avant que n'apparaisse la limite élastique du matériau, la transformation austénite⇒martensite commence et permet d'atteindre de très grandes déformations.

Le matériau peut être déformé jusqu'à 10% de façon réversible, ce n'est pas une déformation élastique classique, elle est appelée pseudo-élastique ou super-élastique. Sur la courbe de traction ci-dessous on peut constater une faible hystérésis qui est due aux défauts du cristal et au caractère exothermique de la transformation austénite⇒martensite.

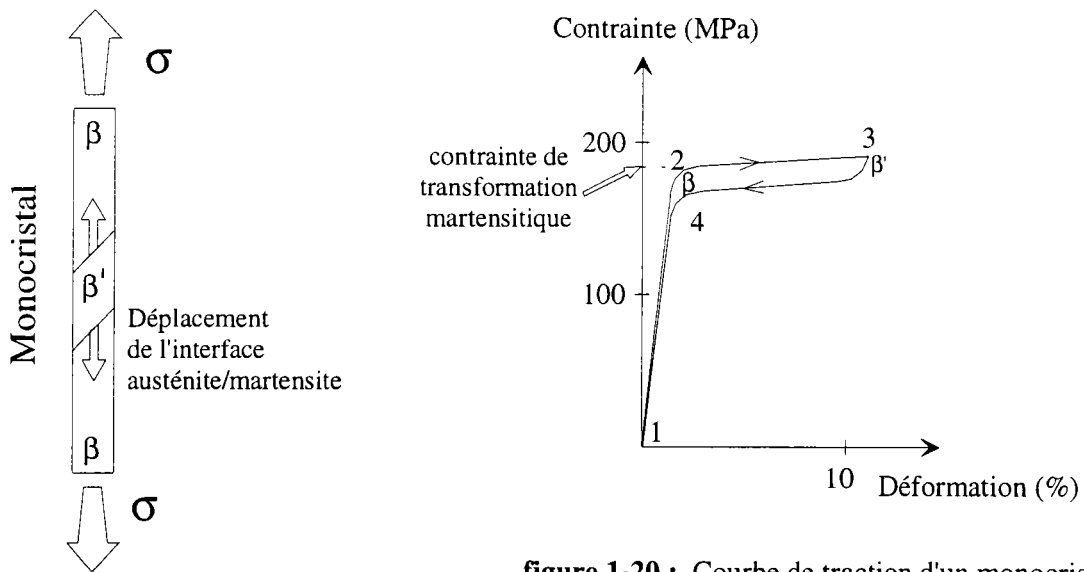


figure 1-19

figure 1-20 : Courbe de traction d'un monocristal

- 1⇒2 Déformation élastique de l'austénite
- 2 Début de la transformation martensitique
- 2⇒3 Déplacement des interfaces β/β' , la zone de martensite s'étend progressivement à tout l'échantillon.
- 3 Echantillon 100% martensitique
- 3⇒4 Transformation martensitique inverse, l'hystérésis de contrainte est très faible si la vitesse de déformation est faible.
- 4⇒1 Retour élastique de l'austénite

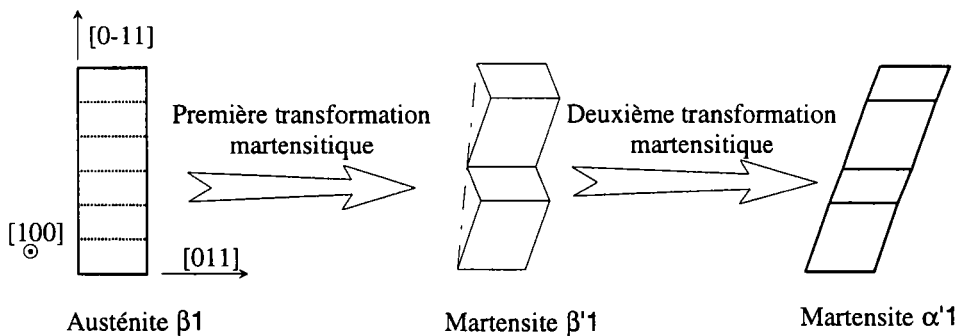


figure 1-21 : Les deux transformations martensitiques du Cu-Al-Be

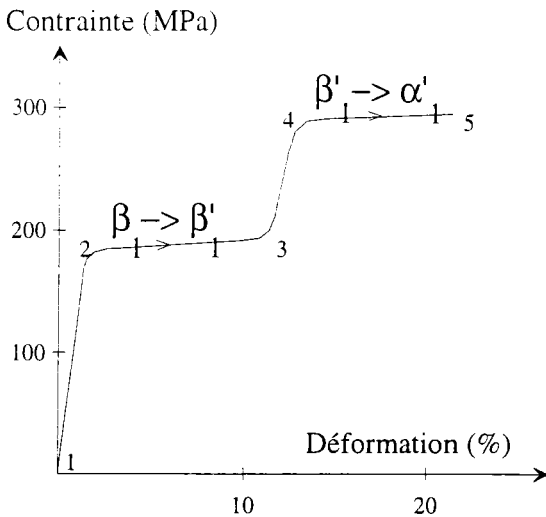


figure 1-22 : Courbe de traction d'un monocristal

Si on déforme davantage le monocristal, on amorce la deuxième transformation martensitique (martensite 18R \Rightarrow martensite 6R figure 1-21), ce qui permet de déformer le matériau de 20% de façon réversible. Toutefois l'hystérésis de contrainte est beaucoup trop grande pour que ce deuxième effet super élastique puisse être utilisé. De plus, dans certaines conditions, la martensite 6R (α'_1) a tendance à ne pas revenir en austénite quand on relâche la contrainte. On dit alors qu'elle est stabilisée.

Le chemin de retour n'est pas représenté. Il est plus compliqué car la phase β'_1 peut se transformer en β_1 avant que α'_1 ne se transforme en β'_1 .

2.2 Cycle de transformation - cyclage

Effectuer un cycle de transformation c'est déformer l'échantillon pour transformer toute ou une partie de l'austénite en martensite puis relâcher la contrainte.

Plusieurs chercheurs [Roqueta (4), Malarria (5), Ahlers (15)] ont étudié l'évolution de la contrainte de transformation en fonction du nombre de cycles :

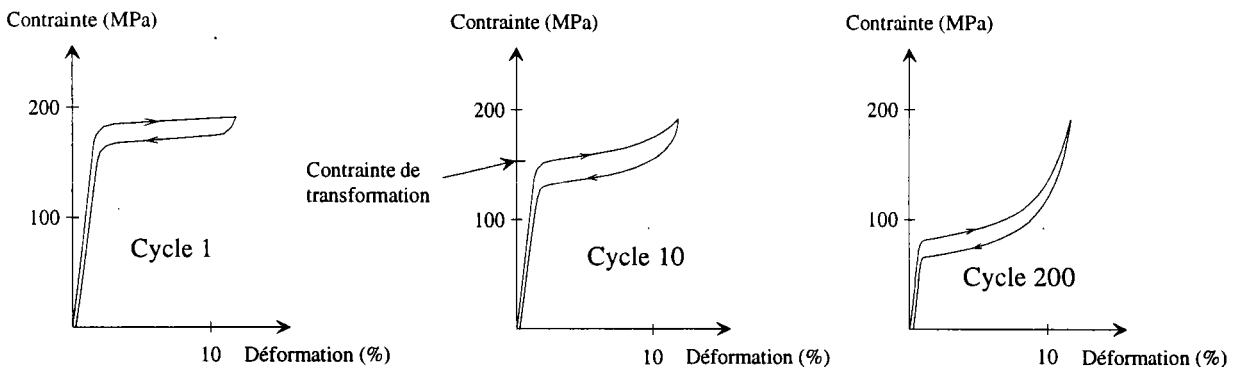


figure 1-23 : Evolution de la courbe de traction au cours du cyclage

Cette contrainte tend à diminuer de façon asymptotique, ce phénomène est appelé fatigue pseudoélastique.

Cette fatigue peut être gênante pour certaines applications.

3 L'effet mémoire simple sens

Le matériau peut subir des déformations sévères (jusqu'à 10%), il a la capacité de retrouver sa forme initiale par un simple chauffage.

L'alliage doit être martensitique à température ambiante ($M_s > T^{\circ} \text{amb.}$)

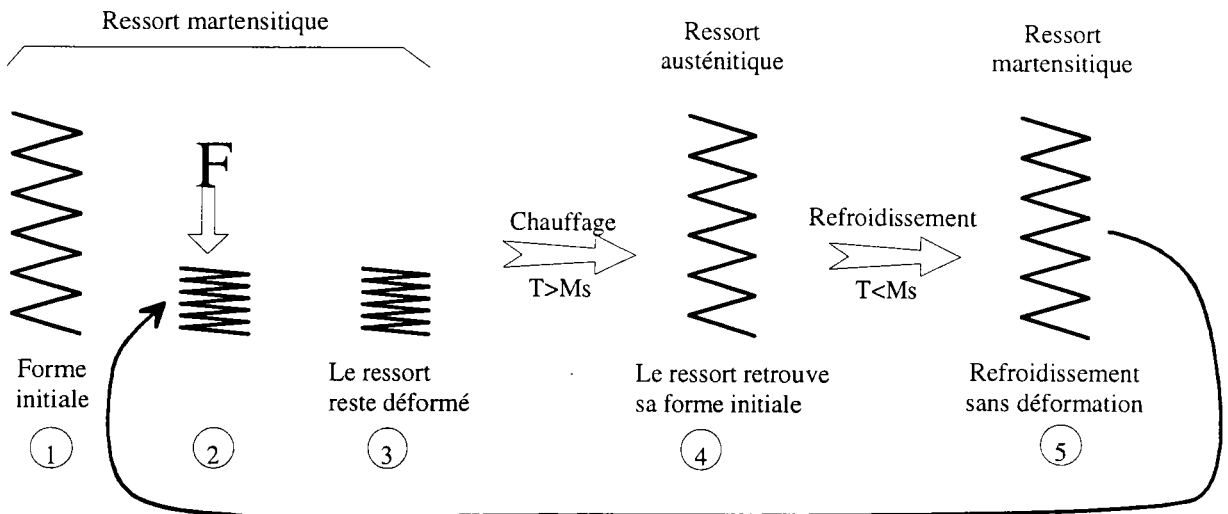


figure 1-24 : L'effet mémoire simple sens

En phase martensitique, le matériau a un comportement pseudo-plastique. C'est à dire que la déformation entraîne la réorientation d'une partie des variantes de martensite (2).

Cette réorientation permettrait d'obtenir une seule variante (dans le cas idéal) et d'atteindre 10% de déformation dans le cas des cupro-aluminiums.

Quand on relâche la contrainte, l'échantillon reste déformé (3).

Le chauffage au-dessus de la température M_s permet de retourner à l'état austénitique, et comme une variante donnée ne peut provenir que d'une seule phase mère, l'échantillon retrouve alors sa forme initiale : c'est l'effet mémoire simple sens.

Le refroidissement de l'alliage en dessous du point de transformation martensitique provoque la formation de plusieurs variantes dites auto-accommodantes. Au cours du refroidissement, chaque plaquette de martensite se forme de façon à annuler le champ de déformation qu'a provoqué la précédente.

La transformation austénite \Rightarrow martensite obtenue par refroidissement ne produit donc pas de déformation globale de l'échantillon.

4 L'effet mémoire double sens assisté

Le matériau possède une forme haute température et une forme basse température mais il doit être aidé pour retrouver sa forme basse température. Cet effet est appelé effet mémoire double sens assisté.

L'intérêt est que cet effet mémoire ne nécessite pas d'éducation (nous expliquons ce qu'est l'éducation page suivante).

L'alliage doit être martensitique à température ambiante ($M_s > T^{\circ} \text{amb.}$)

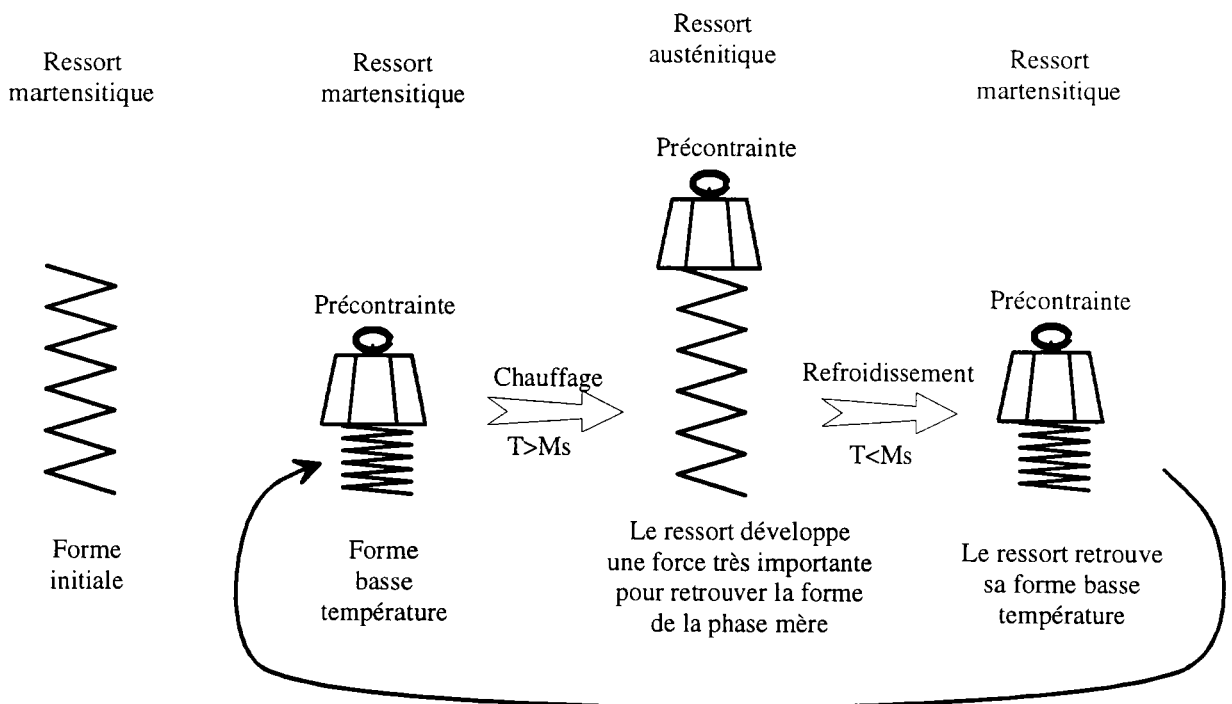


figure 1-25 : L'effet mémoire double sens assisté

Le ressort en alliage à mémoire de forme (AMF) est faiblement précontraint avec une charge. En phase martensitique, le matériau a un comportement pseudo-plastique, il est facilement déformable donc la masse suffit à le comprimer.

Si on le chauffe, le matériau tend à revenir à l'état austénitique et tend à reprendre la forme de la phase mère avec une force très importante.

Au refroidissement, la précontrainte (masse sur le schéma) aide l'AMF à retrouver sa forme initiale. La contrainte permet de favoriser la formation d'une variante de martensite lors du refroidissement.

5 L'effet mémoire double sens

L'échantillon possède une forme haute température et une forme basse température.

L'alliage doit être martensitique à température ambiante ($M_s > T^{\circ} \text{amb.}$)

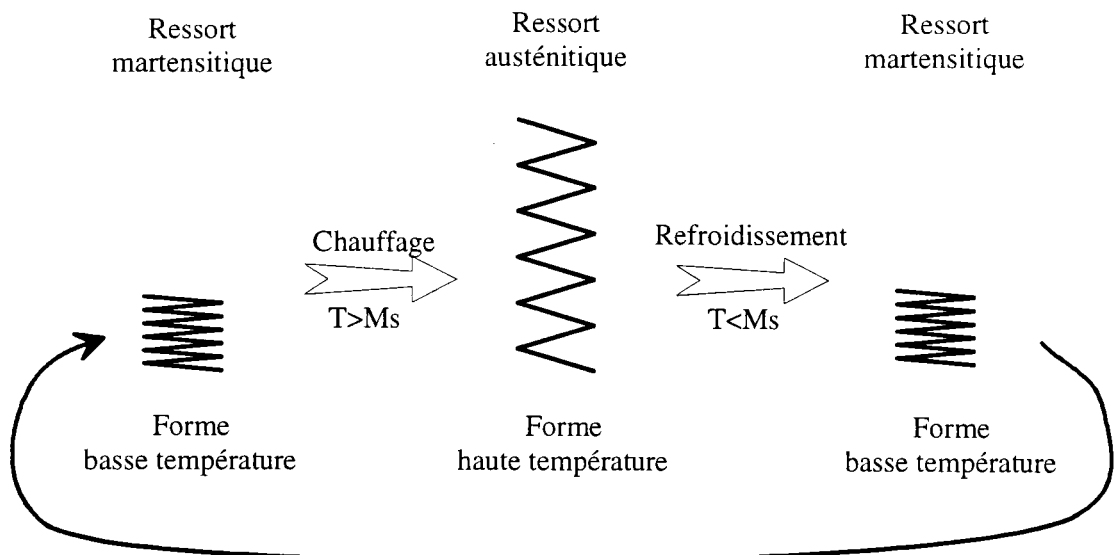


figure 1-26 : L'effet mémoire double sens

L'effet mémoire double sens est obtenu par une éducation. On doit apprendre à l'échantillon quelle est sa forme basse température.

5.1 L'éducation des Alliages à Mémoire de Forme - Rôle des défauts

Eduquer c'est introduire dans le matériau, par cyclage thermomécanique, des défauts orientés par rapport à la direction de la déformation que l'on souhaite obtenir.

Lors de la transformation austénite \Rightarrow martensite obtenue par refroidissement, les défauts orientés vont favoriser la croissance de certaines variantes, l'échantillon change alors de forme.

Les alliages à mémoire de forme sont le plus souvent utilisés pour leur super élasticité, dans ce cas l'effet mémoire est gênant puisqu'il conduit à une dégradation lente de la propriété de super élasticité (à cause des défauts introduits).

5.2 Origine de l'effet mémoire double sens

Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer l'effet mémoire double sens, ces hypothèses sont les suivantes :

- 1 Dislocations orientées
- 2 Précipités orientés
- 3 Martensite résiduelle
- 4 Lacunes
- 5 Ordre

Dans tous les cas, ce sont des défauts orientés qui vont favoriser certaines variantes lors de la transformation austénite-martensite due au refroidissement. Ils déplacent la ligne $M_s\sigma$ (voir figure 1.8) d'une variante déterminée

- 1 Rios-Jara et Guenin (6)(7) ont montré que le cyclage austénite \leftrightarrow martensite produit des réseaux de dislocations orientées. Rios-Jara a montré que les paires de dislocations ont pour vecteur de Burgers \vec{b} [001] et pour vecteur ligne \vec{l} [111].
Une hypothèse est qu'une forte densité de dislocations orientées est associée à un effet mémoire. Lors du refroidissement, le champ de contrainte dû aux dislocations favoriserait la croissance d'une variante de martensite.
- 2 Des plaquettes de martensite restent ancrées sur des précipités et favoriseraient peut être la croissance de la même variante lors du refroidissement.
Roqueta, Lovey et Sade (4) ont montré que la présence de précipités entraîne une diminution asymptotique de la contrainte de transformation lors du cyclage austénite-martensite.
Des dislocations se forment autour des précipités et stabilisent deux plaquettes de martensite autour de chaque précipité. Les précipités ont une taille de 25nm pour un vieillissement de 10 min. à 300°C.
- 3 Perkins et Sponholz (8) ont montré que la présence de martensite résiduelle est due aux cycles d'éducation qui élèvent la température M_s . Les plaquettes de martensite résiduelle orientées par le cyclage favoriseraient la croissance de la même variante lors du refroidissement en jouant le rôle de germe.
- 4 Les lacunes pourraient ancrer les interfaces austénite-martensite et martensite-martensite ou freiner leur déplacement [Ahlers(9)].
- 5 Ahlers (10) pense qu'un réarrangement atomique (ordre) pourrait expliquer le phénomène de stabilisation de la martensite et jouerait un rôle favorable pour l'obtention de l'effet mémoire double sens.
D'après Saule(11), une redistribution des atomes par diffusion produit un léger changement des paramètres de maille et donc une modification de position des frontières des zones de Brillouin, ce qui modifie la stabilité de la martensite.

D'après Delaey(12), la stabilisation de la martensite 18R est due à des permutations d'atomes qui ont lieu uniquement dans les plans compacts (il n'y a pas de permutations perpendiculaires aux plans compacts).

5.3 Dégradation de l'effet mémoire double sens

La dégradation de l'effet mémoire double sens est due à la disparition de l'orientation préférentielle des défauts introduits lors de l'éducation. La fatigue des AMF a beaucoup été étudiée, elle est accélérée par la température et la contrainte.

La stabilisation de la martensite provoque également une dégradation de l'effet mémoire simple sens et une dégradation de l'effet super élastique.

6 La stabilisation de la martensite

Quand on maintient sous contrainte et en température un AMF en phase martensitique, la martensite tend à se stabiliser, c'est à dire que le matériau tend à ne pas revenir à l'état austénitique quand on relâche la contrainte (la contrainte de transformation diminue).

La stabilisation est accélérée par la température mais elle se produit très lentement à température ambiante.

C'est un phénomène très gênant qui limite l'utilisation des AMF et en particulier ceux à base de cuivre.

Plusieurs auteurs ont travaillé sur ce sujet.

Ahlers (9) a proposé plusieurs hypothèses pour expliquer la stabilisation de la martensite :

- 1 Un ancrage des interfaces austénite/martensite
- 2 Un changement des forces de friction des interfaces mobiles dû par exemple à des précipités
- 3 Un réarrangement atomique en phase martensitique

M. Ahlers (9) penche plutôt pour la dernière hypothèse. Dans une autre publication plus récente (13), il écrit que la stabilisation de la martensite pourrait être due à une modification de l'ordre à courte distance. Un mécanisme de réarrangement des atomes de différentes tailles sur les sites du réseau conduirait à une réduction de l'énergie élastique.

Jianian, Renhui et Yuechao (14) ont montré que l'angle de monoclinicité de la martensite du CuZnAl varie en fonction de l'ordre de celle ci.

Il semble que la stabilisation de la martensite serait due à une remise en ordre par diffusion atomique.

La stabilisation peut être considérablement réduite par un recuit en phase austénitique au-dessus de M_s [Rios Jara (15)], le recuit permet d'éliminer les lacunes piégées lors de la trempe et donc de limiter la diffusion atomique.

7 Conclusion du chapitre 1

Un bon matériau pour l'effet mémoire double sens est un matériau dans lequel il est facile de créer en grande quantité des défauts orientés (de toutes natures) qui vont favoriser la croissance de certaines variantes lors de la transformation austénite-martensite due au refroidissement.

Par contre, un bon matériau pour l'effet super élastique est un matériau dans lequel il est difficile d'introduire des défauts. En effet, les défauts conduisent à une dégradation des propriétés super élastiques en diminuant la contrainte de transformation martensitique ou en augmentant l'hystérésis.

Le phénomène de fatigue des alliages à mémoire de forme n'est pas encore bien compris. Dans ce manuscrit, nous allons étudier les effets de la fatigue de l'alliage à mémoire de forme CuAlBe par diffraction des rayons X.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES du chapitre 1

- (1) E. Patoor, M. Berveiller, "Technologie des alliages à mémoire de forme", ed. Hermes, 1994
- (2) M. Olson, G.B. Cohen, P.C. Clapp, "On the classification of displacive phase transformations" Proceedings of the international conference on martensitic transformation. Cambridge-Massachusetts, U.S.A. p1-11, (1979)
- (3) Setsuo Kajiwara, "Theoretical analysis of the crystallography of the martensitic transformation of BCC to 9R close-packed structure", *Trans. JIM*, Vol. **17**, (1976)
- (4) D.O. Roqueta, F.C. Lovey et M. Sade, "Hysteresis evolution in the martensitic transformation cycling in β CuZnAl samples with γ phase precipitates", *Scripta Met*, Vol.**36** N°4 p385-391, (1997)
- (5) Jorge Malarria, Marcos Sade, Francisco Lovey "Early Stages of Pseudoelastic Fatigue in Cu-Zn-Al Single Crystals Cycled in the Cryogenic Range" *Z. Metallkd.* 87 (1996) 12
- (6) D. Rios-Jara, C. Esnouf, G. Guenin, "Characterization of dislocations formed during cyclical $\beta 1 \Leftrightarrow \beta' 1$ martensitic transformation in CuZnAl alloy", *Scripta Met.* vol **19** p 441-446, (1985)
- (7) D. Rios-Jara, G.Guenin *Acta Met* Vol**35** N°1 p121-126, (1987)
- (8) J. Perkins, R.O. Sponholz, "Stress induced martensitic transformation and two way shape memory training in CuZnAl alloys", *Metall. Trans. A*, Vol**15A**, p313-321, (1984)
- (9) Adela Abu-Arab, M. Chandrasekaran, M. Ahlers, *Scripta Met.* Vol **18** p709-714
- (10) M. Ahlers , ... Wayman symposium , 8 et 9.5.96
- (11) F. Saule, A. Tolley, M. Ahlers "The stabilisation of 6R martensite in CuZnAl single crystals" *Scripta Met. Mat.* Vol **24** p.362-368, (1990)
- (12) L. Delaey, *Scripta Met.* Vol **18**, p. 899 1984
- (14) G. Jianian, W. Renhui, Z. Yuechao, "determination of effect of heat treatment on the x parameter of 18r1 martensite in CuZnAl alloys", *J. Appl. Cryst.* Vol**21** p 340-348, (1988)
- (15) M. Ahlers, Proceeding of the international conference on martensitic transformations (1986) pp. 786-793 The Japan Institute of Metals
- (16) J. De Vos, E. Aernoudt, L. Delaey « The Crystallography of the Martensitic Transformation of B.C.C. into 9R : a Generalized Mathematical Model » *Z. Metallkde.*

Chapitre 2 : L'ALLIAGE Cu-Al-Be

Il y a essentiellement trois familles d'alliages à mémoire de forme à base cuivre : Cu-Sn, Cu-Zn et Cu-Al. Les alliages Cu-Zn et Cu-Al présentent des températures de transformation martensitique trop élevées. C'est pourquoi on ajoute un troisième élément qui permet d'amener le point M_s à la température souhaitée.

- Le Cu-Zn a donné naissance à l'A.M.F. Cu-Zn-Al
- Le groupe des Cu-Al a donné naissance aux alliages à mémoire de forme Cu-Al-Be, Cu-Al-Ni et Cu-Al-Mn

L'ajout de béryllium à l'alliage Cu-Al permet de faire passer le point de transformation martensitique de 350°C à -200°C.

Dans un premier temps, nous présentons le diagramme d'équilibre, puis nous étudions dans le détail l'ensemble des phases stables et métastables observées.

1 Le diagramme d'équilibre de l'alliage Cu-Al (Al < 15% en masse)

Ce diagramme présente les différentes phases stables et métastables de l'alliage Cu-Al ainsi que les lignes de transformation.

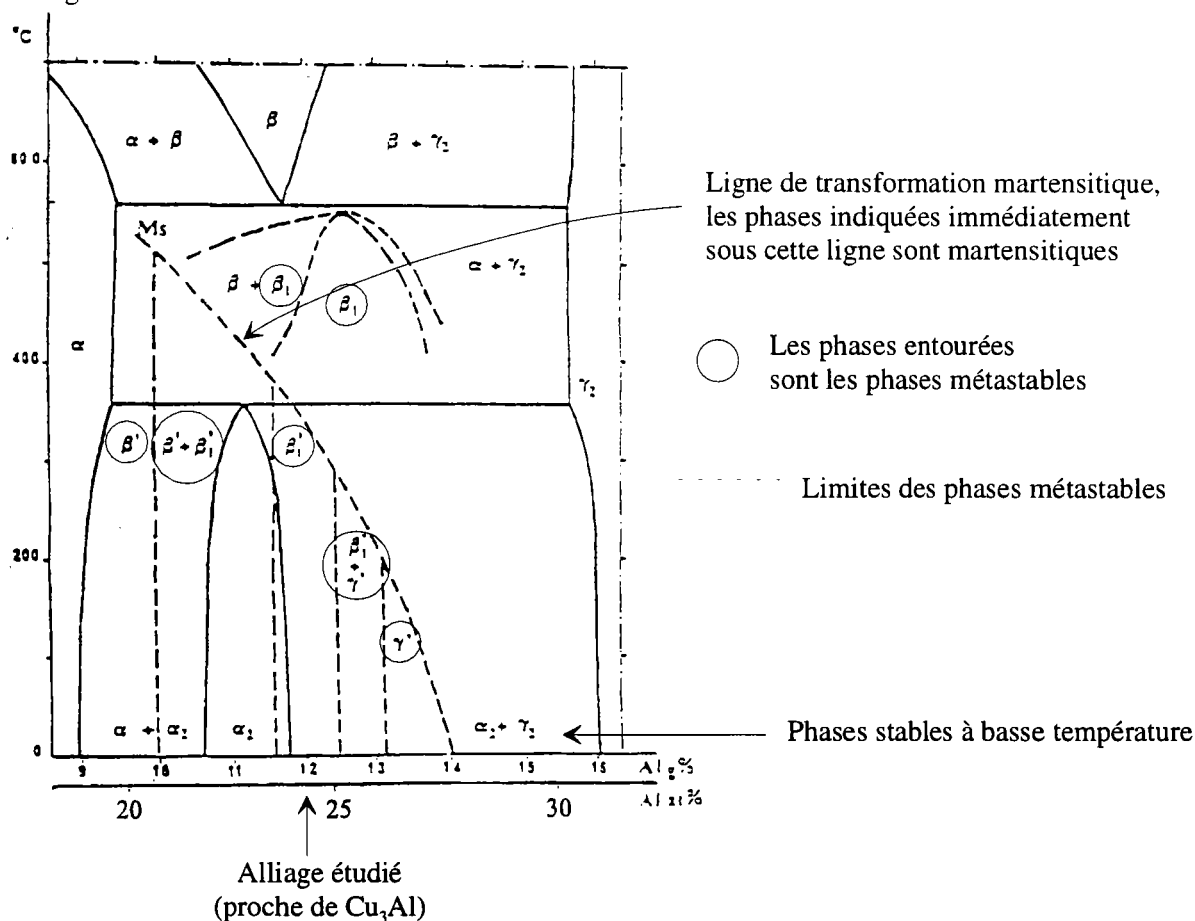


figure 2-1 : Diagramme d'équilibre du Cu-Al pour la partie riche en Cuivre [Hansen (1)]

Pour un pourcentage d'aluminium inférieur à 14% en masse, la température de transformation martensitique est supérieure à la température ambiante, la phase métastable à température ambiante est donc la martensite.

Par exemple, pour un alliage à 12% d'aluminium, à température ambiante, la phase métastable est la martensite β'_1 et les phases stables sont α_2 et γ_2 .

1.1 Les phases d'équilibre du diagramme Cu-Al

Le diagramme Cu-Al dans la partie riche en cuivre montre quatre phases d'équilibre (α , γ_2 , α_2 , β) et quatre phases métastables (β_1 , β' , β'_1 , γ).

α : Solution solide de substitution d'atomes d'aluminium dans une matrice cubique faces centrées de cuivre. Le paramètre de maille est fonction du pourcentage d'aluminium, il est proche de 3,6Å.

γ_2 : Structure cubique complexe à 52 atomes par maille.

α_2 : Réseau fondamental proche du cubique faces centrées. C'est une structure ordonnée avec des parois d'antiphase périodiques.

β : C'est une phase haute température, elle est cubique centrée désordonnée.

1.2 Les phases métastables

On rappelle qu'une **phase métastable est hors équilibre thermodynamique**. Généralement elle est obtenue par trempe.

Lorsqu'un matériau présente une trempabilité élevée, un refroidissement à l'air suffit pour obtenir les phases métastables.

Si on fait un vieillissement en température d'une phase métastable, elle finit par précipiter pour donner la (les) phase(s) d'équilibre. Par contre, à température ambiante la cinétique de précipitation est extrêmement lente.

Le vieillissement de l'alliage Cu-Al-Be dû à la précipitation a été étudié par Zuñiga(3). Il a, entre autres, établi un diagramme qui donne le temps de début de précipitation de l'austénite en fonction de la température :

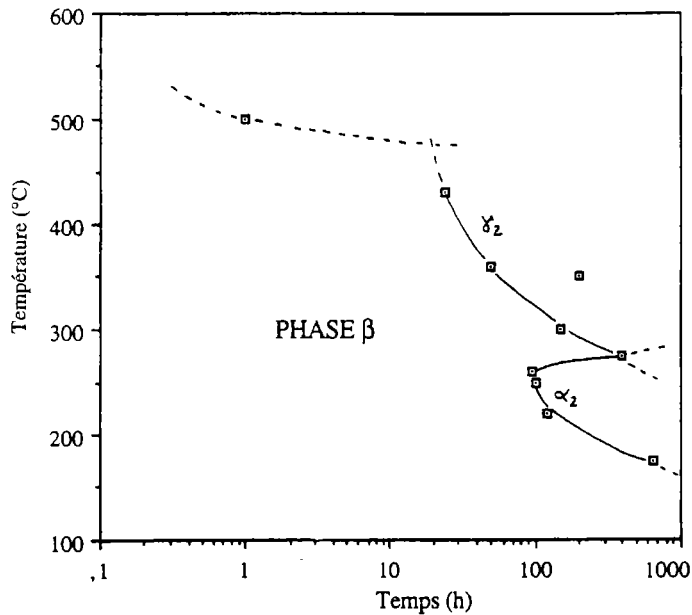


figure 2-2 : Diagramme Temps-Température-Précipitation [Zuñiga(3)]

La partie gauche du diagramme (figure 2-2) est le domaine de stabilité de l'austénite. Les applications de mémoire de forme simple sont donc limitées à cette région de stabilité.

La partie droite du diagramme correspond à la formation des précipités des phases d'équilibre.

Les phases métastables du diagramme Cu-Al

β_1 : Structure cubique centrée ordonnée, forme ordonnée de la phase β .

β' : Martensite désordonnée M9R obtenue par trempe de la phase β . Elle est constituée d'un empilement de 9 plans compacts.

β'_1 : Martensite ordonnée obtenue par trempe de la phase β_1 . Sa structure est la même que celle de la martensite β' mais elle est ordonnée : elle est faite d'un empilement de 18 plans compacts, on l'appelle Martensite 18R (M18R).

γ : Martensite de structure Hexagonale Compacte.

2 L'alliage Cu-Al-Be

Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'adjonction de béryllium permet de baisser la température M_s de l'alliage Cu-Al sans pratiquement modifier ses autres propriétés. On peut ainsi obtenir de l'austénite (métastable) à température ambiante.

La température de transformation martensitique en fonction de la composition est donnée par la relation suivante [Belkhala (2)] :

$$M_s(^{\circ}C) = 1245 - 71\% \text{ Al} - 893\% \text{ Be} \quad (\text{pourcentages massiques})$$

On constate que le pourcentage de béryllium a une très grande influence sur le point M_s .

Cet alliage offre donc la possibilité d'obtenir un très bas point M_s ($-200^{\circ}C$ par exemple) tout en ayant une bonne tenue en température. Il est moins sensible que le Cu-Zn-Al au phénomène de stabilisation de la martensite [Belkhala (2)].

2.1 Les mailles principales des phases de l'alliage à mémoire de forme Cu-Al-Be

2.1.1 Les austénites β et β_1

A haute température l'austénite est désordonnée, c'est l'austénite β , son réseau cristallin est cubique centré de type A2 (figure 2-3).

A température ambiante, elle est ordonnée. Elle est appelée austénite β_1 , sa maille est cubique faces centrées complexe de paramètre double de celui de l'austénite désordonnée. C'est une maille de sur-structure de type DO_3 ou $L2_1$ (voir figure 2-3). Le béryllium est présent en faible quantité (environ 3% atomique) et il est très difficile de savoir sur quel site il se place.

Certains alliages ternaires adoptent un ordre DO_3 ou Heusler $L2_1$ suivant leur composition. Par exemple, le $Cu_{3-x}Mn_xAl$ est ordonné DO_3 si $x < 0,5$ mais s'ordonne en $L2_1$ pour des concentrations en Mn plus élevées ($x \approx 1$).

Les mailles DO_3 et $L2_1$ comptent 16 atomes.

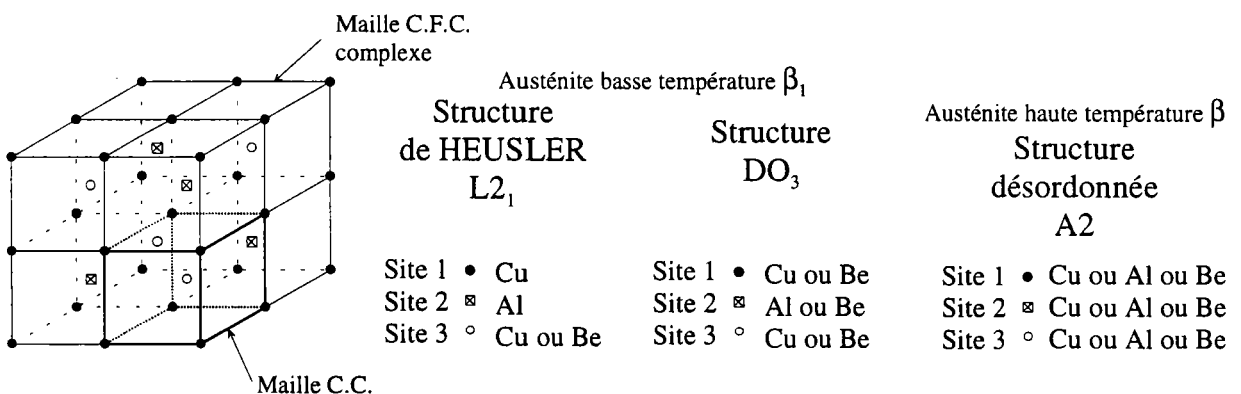


figure 2-3 : Phase austénitique du Cu-Al-Be

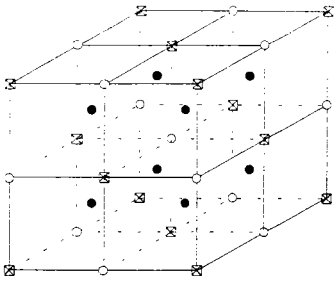


figure 2-4 : Maille $L2_1$

Pour décrire les structures DO_3 ou $L2_1$, les cristallographes utilisent la maille de la figure 2-4. Elle permet de voir plus facilement les axes de symétrie et le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ du réseau.

Pour la suite de ce travail, nous utiliserons la maille de la figure 2-3 car les sommets des 8 cubes élémentaires sont occupés par du cuivre, cela permet de mieux voir le passage de l'austénite désordonnée à l'austénite ordonnée. De plus, les atomes d'aluminium et de béryllium ne sont pas communs à plusieurs mailles. La maille de la figure 2-3 est simplement obtenue par une **translation de $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$** de la maille de la figure 2-4.

Jurado (4) a étudié la mise en ordre du Cu-Al-Be lors du refroidissement. Il y a une transition directe de la maille A2 (cubique centrée désordonnée) vers le "super ordre" DO_3 sans passage par l'ordre B2 que nous verrons plus loin. **L'ordre DO_3 est impossible à éviter même par trempe rapide.** Les atomes de béryllium n'auraient pas de sites préférentiels mais seraient distribués uniformément sur tous les sites du réseau. L'alliage Cu-Al-Be s'ordonnerait donc en DO_3 et non pas en $L2_1$. Dans ses conclusions, Jurado n'est pas catégorique sur ce dernier point. Nous étudierons la structure β_1 dans le chapitre 4.

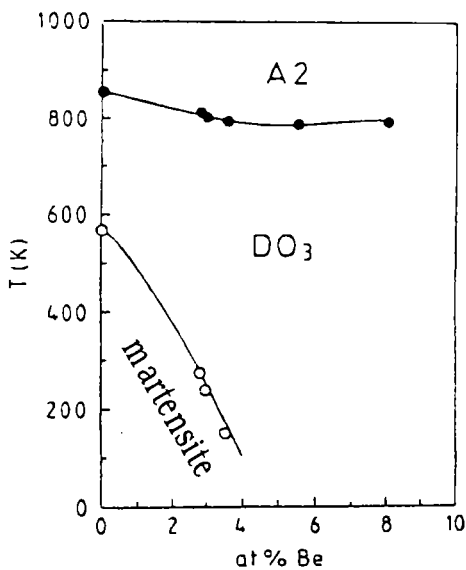


figure 2-5 : Diagramme de phases [Ahlers (5)]

La figure 2-5 [Rapacioli, Ahlers (5)] nous indique quelle est la phase présente en fonction de la température et du pourcentage de béryllium. Ce graphique montre que la phase haute température est désordonnée (A2). L'austénite s'ordonne directement en DO_3 sans passage par l'ordre B2.

2.1.2 La martensite ordonnée 18R β'_1

La martensite 18R peut être obtenue de deux manières à partir de l'austénite ordonnée β_1 . Elle est obtenue par trempe si le point Ms de l'alliage est supérieur à la température ambiante ou par application d'une contrainte si le point Ms de l'alliage est inférieur à la température ambiante. Dans les deux cas, la martensite β'_1 hérite de l'ordre de l'austénite β_1 puisque la transformation martensitique est sans diffusion.

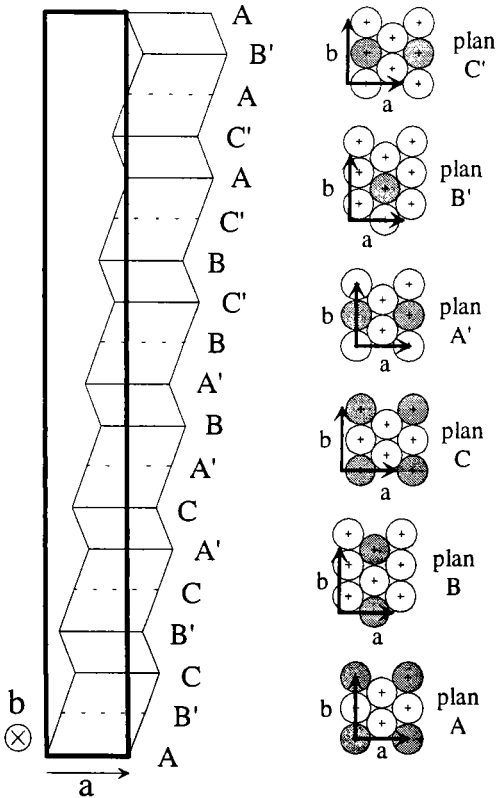


figure 2-6 : Maille orthorhombique de la martensite 18R

La martensite est appelée 18R car sa maille est faite d'un empilement de 18 plans compacts (plans de base). Cette maille est quasi-orthorhombique (voir chapitre 3§3), elle est représentée sur la figure 2-6.

Le réseau cristallin de la martensite peut également être décrit par une maille monoclinique (figure 2-7). C'est cette maille que nous utiliserons car elle a l'avantage d'être trois fois plus petite que la maille orthorhombique.

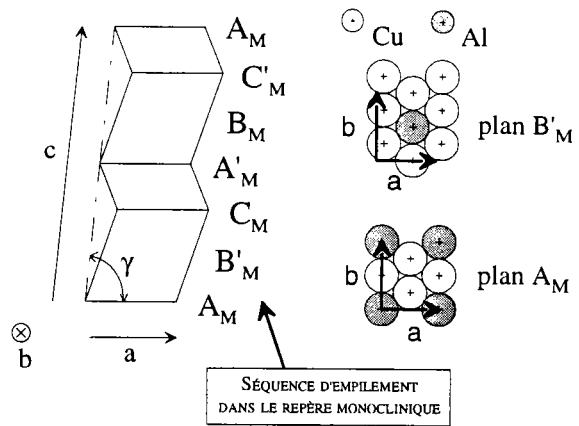


figure 2-7 : Maille monoclinique de martensite 18R (le béryllium n'est pas représenté)

2.1.3 La martensite α'_1 (ou 6R)

Cette phase ne peut être obtenue que par traction de l'austénite β_1 (voir figure 1.11 du chapitre 1), elle hérite donc elle aussi de l'ordre de l'austénite.

Si on compare la figure 2-8a avec la figure 2-7, on constate que tous les plans sont cisailés vers la droite. La maille élémentaire (figure 2-1b) est plus petite que celle de la martensite 18R.

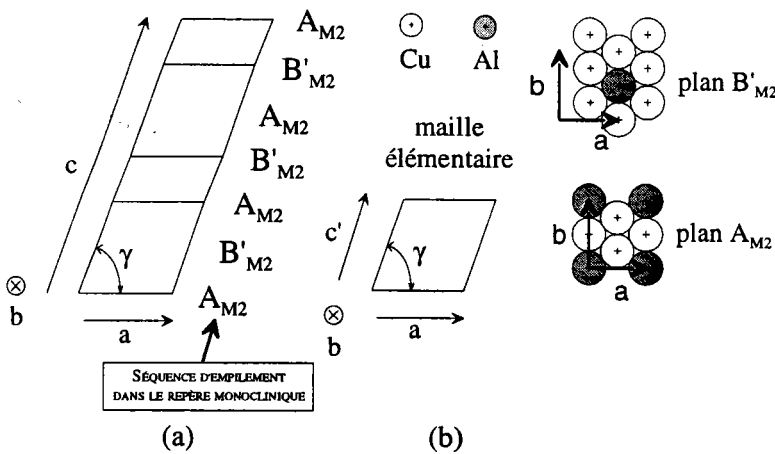


figure 2-8 : Martensite 6R (béryllium non représenté)

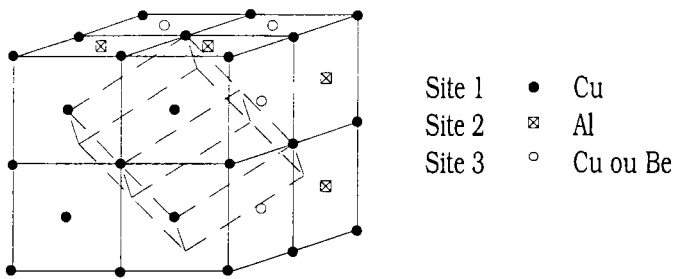


figure 2-9 : Maille cubique de la martensite 6R

La martensite α'_1 (ou 6R) a également une représentation CFC (avec sur-structure) mais cette maille n'est pas parfaitement cubique, elle est légèrement distordue (les angles ne sont pas exactement égaux à 90°).

Nous verrons dans le chapitre 3 comment passer de la représentation monoclinique à cette représentation cubique.

2.2 Les autres mailles (observées pour des compositions proches de Cu_3Al)

Le béryllium a une grande influence sur la température M_s mais comme il est présent en très faible quantité, il modifie très peu les structures. Notre alliage a donc probablement des phases proches de celles de l'alliage Cu_3Al . Ceci nous permet de nous intéresser aux différentes mailles de l'alliage Cu-Al qui fait l'objet d'une littérature abondante.

2.2.1 La phase α_2

C'est une maille proche du CFC, ordonnée DO_{22} avec des parois d'antiphase périodiques. La superpériode dépend de la composition de l'alliage, elle est d'environ 4 mailles DO_{22} (ou 8 mailles CFC) pour notre alliage et augmente avec la teneur en aluminium. [Sato(6)], [Bernard, Duval (7)]
 Le nombre d'atomes de cette maille est de 32.

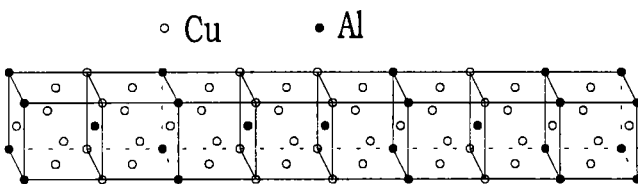


figure 2-10 : Phase α_2

2.2.2 La phase α_3

C'est une phase similaire à α_2 mais sa période est de 7 mailles DO_{22} .
 Le nombre d'atomes de cette maille est de 56.

2.2.3 La phase X

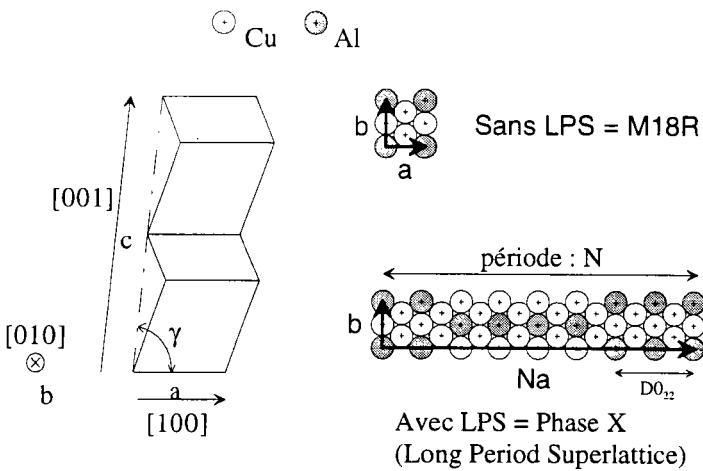


figure 2-11 : Phase X

C'est une phase obtenue par vieillissement de la martensite β'_1 [Duval et Haymann (8), Bernard et Duval (7)], il y a création de parois d'antiphase à longue période (Long Period Superlattice). La période des parois d'antiphase dépend de la composition de l'alliage. Pour le Cu_3Al , qui est proche de notre alliage, Sato(6) nous indique que cette période est d'environ 4 à 5 fois le paramètre de la maille DO_{22} décrite figure 2-18 et augmente avec la teneur en aluminium.

Les structures à parois d'antiphase sont décrites chapitre 2 §3.

2.3 L'ordre dans les structures cubiques centrées

Prenons un alliage ternaire (de composition $\text{X}_n\text{Y}_m\text{Z}_p$) qui cristallise dans le système cubique centré. Un tel alliage peut s'ordonner de différentes façons qui dépendent par exemple du traitement thermique effectué. Si la maille est de structure A2, elle est totalement désordonnée mais elle pourrait s'ordonner en B2, ou avoir une surstructure DO_3 ou même L2_1 .

Nous allons détailler ces structures en prenant comme exemple l'alliage Cu-Al-Be. Les structures présentées ne sont pas toutes présentes dans le Cu-Al-Be mais elles permettent montrer les différents ordonnancements possibles pour une structure CC.

La connaissance des différents types d'ordres nous sera utile pour interpréter un diffractogramme d'une structure inconnue.

La structure A2 (désordre total)

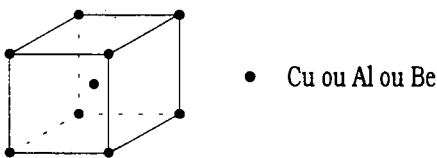


figure 2-12 : Structure A2

C'est une maille cubique centrée : les atomes sont répartis au hasard sur les sites du réseau. Pour Cu-Al-Be, la maille A2 n'est présente qu'à haute température, c'est l'austénite β .

La structure ordonnée B2

C'est une maille cubique centrée ordonnée. Dans le cas de l'alliage Cu-Al-Be, les sommets des cubes seraient occupés par du cuivre tandis que les centres des cubes seraient occupés par du cuivre ou de l'aluminium. Le béryllium, présent en faible quantité, serait en solution sur les deux sites. Toutefois, cette maille n'a jamais été observée dans le Cu-Al-Be.

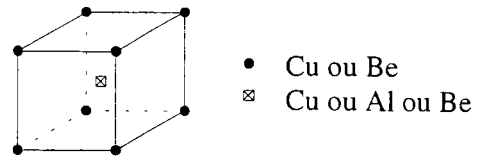


figure 2-13 : Structure B2

La structure ordonnée DO₃

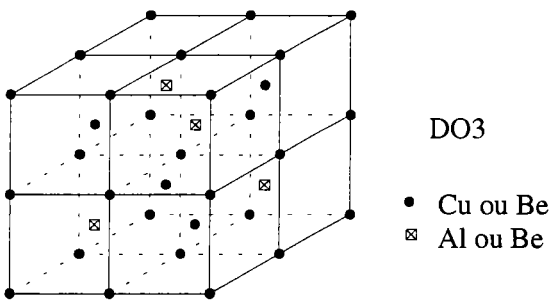


figure 2-14 : Structure DO₃

C'est une maille de surstructure constituée de 8 mailles cubiques centrées. Dans le cas de l'alliage Cu-Al-Be, les sommets de ces 8 mailles élémentaires sont occupés par du cuivre ou du béryllium, quatre centres sont occupés par du cuivre ou du béryllium et les quatre autres centres par de l'aluminium ou du béryllium. La maille DO₃ est plus ordonnée que la maille B2 dans le sens où les atomes d'aluminium sont placés sur un site précis.

Remarque : l'ordre DO₃ parfait ne peut être obtenu que pour des alliages binaires de type X₃Y.

La structure d'Heusler (L2₁)

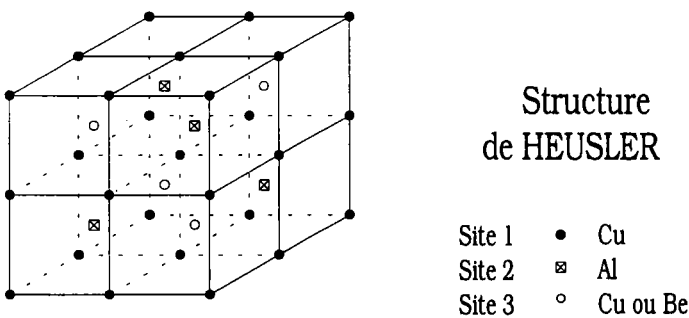


figure 2-15 : Structure L2₁

C'est une maille de surstructure constituée de 8 mailles cubiques centrées. La structure L2₁ parfaite n'est possible que pour une composition X₂YZ.

Pour l'alliage Cu-Al-Be, cette structure ressemblerait à la précédente mais la principale différence est que les atomes de béryllium se placent cette fois-ci sur un site précis, le site 3. Cette structure n'a pas encore été observée dans le Cu-Al-Be.

2.4 L'ordre dans les structures cubiques à faces centrées

Prenons cette fois-ci un réseau fondamental cubique à faces centrées. Nous allons présenter plusieurs ordonnancements d'un alliage CFC de composition X_3Y . Si l'alliage est de structure A1, il est totalement désordonné. Mais il pourrait s'ordonner en $L1_2$ ou même avoir une surstructure de type DO_{22} .

Nous allons détailler ces structures en prenant comme exemple l'alliage Cu_3Al . Les structures présentées ne sont pas toutes présentes dans le Cu_3Al mais elles permettent de montrer les différents ordonnancements possibles pour une structure CFC.

La structure A1

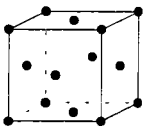


figure 2-16 : Structure A1

C'est une structure cubique à faces centrées désordonnée. Les atomes sont répartis au hasard sur les sites du réseau. Cette phase n'est pas présente dans le Cu_3Al .

La structure $L1_2$

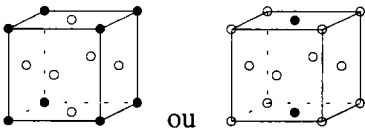


figure 2-17 : Structure $L1_2$

C'est une maille cubique à faces centrées ordonnée. Si cette structure existait dans le Cu_3Al , le cuivre occuperait les centres des faces et l'aluminium occuperait les sommets du cube.

Les mailles décrites sur la figure 2-17 définissent exactement le même réseau cristallin. La deuxième maille est obtenue par une translation de $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$.

La structure DO_{22}

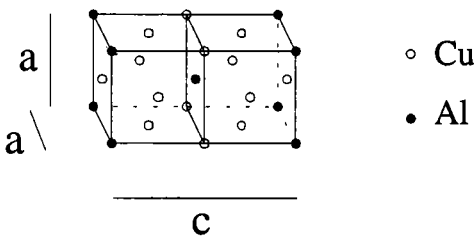
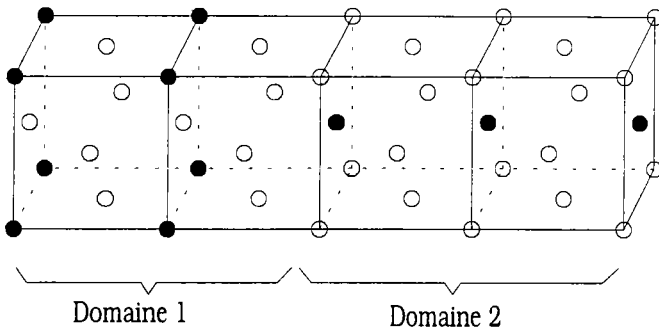


figure 2-18 : Structure DO_{22}

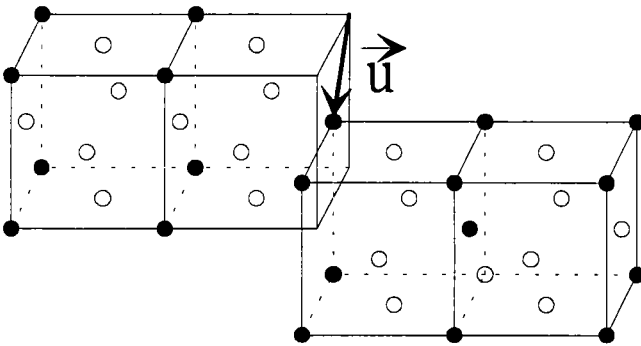
C'est une maille quadratique constituée de deux mailles proches du cubique à faces centrées. Cette maille n'est pas la juxtaposition de deux cubes. A cause des atomes de tailles différentes on a une modification du paramètre c et donc $c \neq 2a$.

3 Les parois d'antiphase

Une paroi d'antiphase est une surface qui délimite un décalage (ou déphasage) de l'ordre dans un cristal :



Cette paroi d'antiphase peut être interprétée comme le résultat d'une translation d'une partie du cristal:



Une paroi d'antiphase peut être définie par \vec{r} , le vecteur normal à la paroi et par \vec{u} , le vecteur translation.

Si \vec{u} est parallèle à la paroi d'antiphase, on dit que la paroi est conservative, dans le cas contraire, on dit que la paroi est non conservative, il faut alors introduire ou retirer des atomes pour la créer.

Les structures à parois d'antiphase

Certaines structures X_3Y cubiques faces centrées ne sont pas ordonnées $L1_2$ ni DO_{22} mais ont un ordre intermédiaire, ce sont des structures à parois d'antiphase périodiques (Long Period Superlattice). La stabilité de la phase ou la période des parois d'antiphase est déterminée par le rapport e/a (le nombre d'électrons par atomes) et par la différence de taille des atomes. [Sato(6)]

On peut passer progressivement de l'ordre $L1_2$ à l'ordre DO_{22} en ajoutant des parois d'antiphase. Par exemple, la structure α_3 peut être obtenue en introduisant 10 parois d'antiphase dans 14 mailles DO_{22} ou 4 parois d'antiphase dans 7 mailles $L1_2$. Cela correspond à la troisième colonne du tableau suivant :

Nb de parois/maille dans $L1_2$	0	2/4	10/14	6/8	2/2
nom de la maille	$L1_2$	DO_{23}	α_3	α_2	DO_{22}
Nb de parois/maille dans DO_{22}	2/1	2/2	4/7	2/4	0

Dans le cas du Cu-Al, les parois d'antiphase sont parallèles aux plans $\{100\}_{CFC}$, le vecteur translation est $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$.

Nous avons représenté tous les empilements dans le plan dense du C.F.C., c'est-à-dire le plan $\{111\}$. On peut décrire les plans denses des structures DO_{22} et $L1_2$ par les mailles planes présentées sur la figure 2-19 :

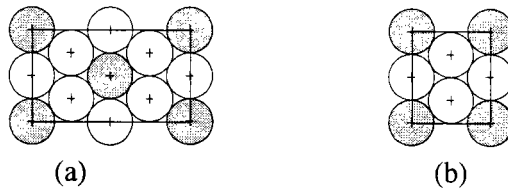
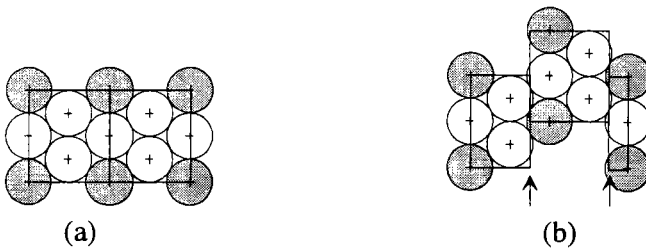


figure 2-19 : Mailles décrivant les plans atomiques des structures $L1_2$ (a) et DO_{22} (b)

La maille $L1_2$ peut être décrite avec deux mailles DO_{22} à condition d'y adjoindre deux parois d'antiphase (3^{ème} ligne, première colonne du tableau) :



La position des parois d'antiphase est donnée par des flèches verticales : \uparrow

figure 2-20 : Passage de la maille DO_{22} (a) à la maille $L1_2$ (b) par ajout de parois d'antiphases

Inversement, deux mailles DO_{22} peuvent être déduites d'une maille $L1_2$ en ajoutant à cette dernière deux parois d'antiphase (3^{ème} ligne, première colonne du tableau) :



figure 2-21 : Passage de la maille $L1_2$ (a) à la maille DO_{22} (b) par ajout de parois d'antiphases

Mishima (9) a étudié la stabilité des phases $L1_2$ et DO_{22} , il parle d'ordre triangulaire ou rectangulaire.

La structure DO_{22} est un empilement de plans denses à **ordre rectangulaire** :

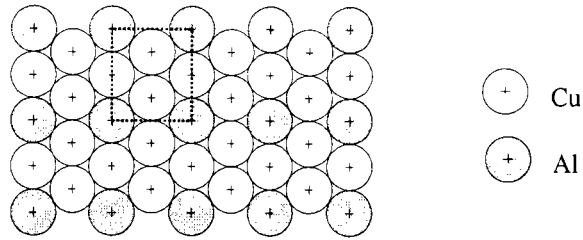


figure 2-22 : Ordre rectangulaire

La structure $L1_2$ est un empilement de plans denses à **ordre triangulaire** :

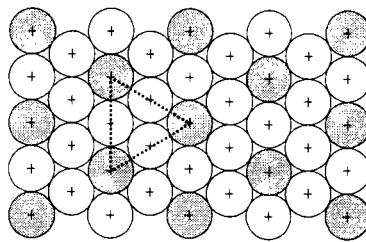


figure 2-23 : Ordre triangulaire

Si nous nous reportons à la 3^{ème} ligne, 4^{ème} colonne du tableau précédent, on peut représenter la **structure intermédiaire** suivante, dans la longueur, elle est faite de 4 mailles DO_{22} avec deux parois d'antiphase (d'où la notation 2/4 dans le tableau) :

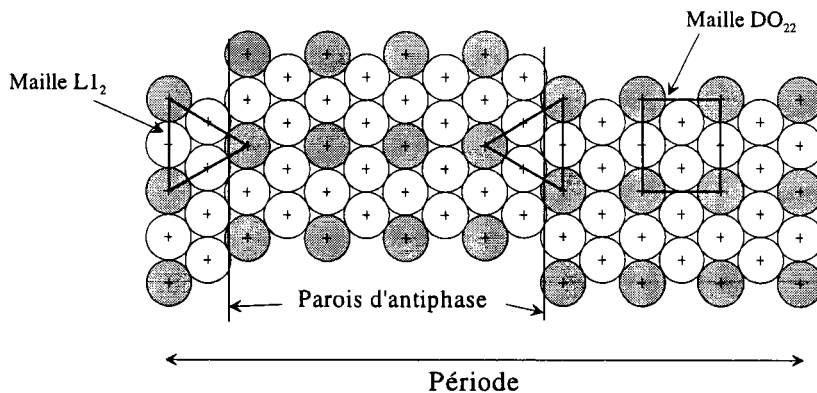


figure 2-24 : Maille plane de l'empilement α_2

On observe sur cette figure des parties du cristal à ordre rectangulaire et d'autres à ordre triangulaire. Elle correspond à la phase α_2 .

Duval et Haymann (8), ont montré l'existence de parois d'antiphase périodiques dans la martensite 18R similaires à celles de la phase α_2 . La période de ces parois est fonction du rapport e/a (le nombre d'électrons par atomes).

La figure 2-25 donne la période des parois d'antiphase en fonction du nombre d'électrons par atomes pour les phases X et α_2 . Les lignes continues sont obtenues par les relations de Sato(6). Les segments verticaux et les points sont les résultats expérimentaux pour les phases X et α_2 .

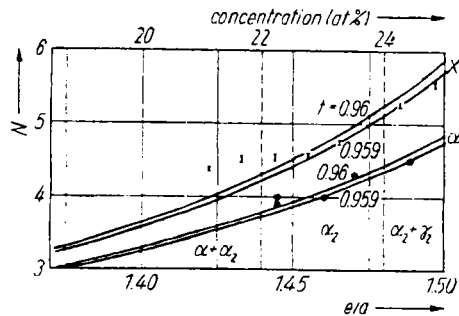


figure 2-25 : Période des parois d'antiphases en fonction du nombre d'électrons par atomes [Bernard et Duval (7)]

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES du chapitre 2

- (1) M. Hansen "Constitution of binary alloys" New York, Mc Graw-Hill Book Co., pp 84-90
- (2) Soliman Belkhala "Elaboration de nouveaux alliages à mémoire de forme basse température type Cu-Al-Be" thèse de l'institut des sciences appliquées de Lyon 1990 p62
- (3) F. Zuñiga Thèse de l'institut national des sciences appliquées de Lyon 1993
- (4) Mariangels Jurado , Teresa Castan , Lluís Mañosa et all, *Philos. Mag. A* 1997 Vol75 N°5 pp1237-1250
- (5) R. Rapacioli, M. Ahlers *Scripta metall.* Vol11 1977 p807
- (6) H. Sato , R. S. Toth , "Alloying behavior and effects in concentrated solid solution", Gordon and Breach, New York / London 1963
- (7) "On the period of antiphase domain structures in X and α_2 phases of copper-aluminium alloys" E. Bernard and P. Duval *Phys. Stat. Sol. A* 34 135 1976
- (8) P. Duval and P. Haymann, *Mem. Sci. Rev. Métall.* Vol 65 55 (1971)
- (9) Yoshinao Mishima, Yoshihiro Oya, Tomoo Suzuki *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol39 1985

Chapitre 3 :

IDENTIFICATION DES PHASES DE L'ALLIAGE Cu-Al-Be ET ÉTUDES PRÉLIMINAIRES

Dans ce chapitre, nous étudions les caractéristiques de l'austénite β_1 et des martensites β'_1 et α'_1 essentiellement par diffraction X.

Nous étudions :

- les paramètres de maille,
- l'ordre,
- la texture des polycristaux ,
- l'orientation du plan d'habitat.

La bonne connaissance des différentes phases est essentielle pour pouvoir commencer l'étude de la fatigue du Cu-Al-Be. Ce chapitre est également l'occasion d'expérimenter des techniques de diffraction X qui seront utilisées par la suite.

1 Les échantillons et leur préparation

1.1 L'alliage utilisé

Le pourcentage d'aluminium de l'alliage a été déterminé pour pouvoir exploiter la transformation martensitique β_1/β'_1 de l'alliage Cu-Al (voir diagramme d'équilibre figure 2-1).

Le pourcentage massique d'aluminium doit être supérieur à 11,5% pour éviter la présence de martensite désordonnée β' mais il doit être inférieur à 12,5% pour éviter la présence de martensite γ' .

Le point de transformation martensitique d'un tel alliage Cu-Al est d'environ 300°C mais l'ajout de béryllium permet de baisser cette température jusqu'à -200°C. Le point Ms est choisi en fonction de l'application à laquelle est destiné l'alliage.

Nous avons étudié trois alliages dont les points Ms et les compositions approximatives sont données dans le tableau ci-dessous.

Référence fabricant	Température Ms (°C)	Pourcentage massique d'aluminium	Pourcentage massique de béryllium
AH36	-95°C (austénitique à T° amb.)	12%	0,6%
AH38	-20°C (austénitique à T° amb.)	12%	0,5%
AH39	60°C (martensitique à T° amb.)	12%	0,4%

Les masses molaires des atomes de l'alliage sont :	Béryllium :	9,0122 g/mol
	Cuivre :	63,546 g/mol
	Aluminium :	26,9815 g/mol

L'alliage que nous avons le plus étudié est l'AH36, ses pourcentages atomiques sont approximativement : 73% Cu , 23% Al , 4% Be.

Dans le Cu-Al-Be, les **atomes de béryllium** et d'aluminium sont **en substitution** dans une matrice de cuivre cubique centrée.

Les rayons atomiques peuvent nous donner une idée approximative des déformations élastiques dues à la substitution d'aluminium ou de béryllium dans la matrice.

Ces rayons peuvent être déterminés à l'aide des paramètres de maille des métaux purs en considérant un modèle de sphères dures :

- L'aluminium a une structure CFC et les atomes sont tangents sur les diagonales des faces. Le paramètre de maille est $4,0494 \text{ \AA} \Rightarrow R_{Al} = 1,43 \text{ \AA}$
- Même raisonnement pour le cuivre : CFC, $a = 3,615 \text{ \AA} \Rightarrow R_{Cu} = 1,28 \text{ \AA}$
- Le béryllium a une structure hexagonale de paramètres $a = 2,280 \text{ \AA}$ et $c = 3,5760 \text{ \AA}$. $c/a=1,56$ au lieu de $\sqrt{\frac{8}{3}}=1,62$ pour un empilement de sphères dures. Si on considère que les atomes sont tangents dans le plan perpendiculaire à l'axe c , $R_{Be}=1,14 \text{ \AA}$. Si on considère que les atomes sont tangents dans une diagonale de l'hexagone, $R_{Be} = 1,11 \text{ \AA}$. Donc $1,11 \text{ \AA} < R_{be} < 1,14 \text{ \AA}$, les structures hexagonales montrent que le modèle de l'empilement de sphères dures n'est pas tout à fait exact.

L'aluminium est donc 12% plus gros que le cuivre et le béryllium est 12% plus petit que le cuivre.

1.2 Mode de fabrication

L'entreprise Tréfirmétaux produit du fil polycristallin de différents diamètres et du "ruban" polycristallin par filage à chaud.

A partir de ces fils et de ce ruban, le LPMM élabore des monocristaux par une méthode de Bridgman modifiée.

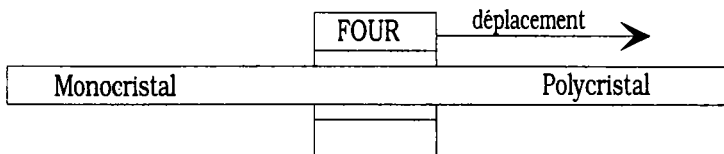


figure 3-1 : Four à monocristaux

Pour cette étude, nous avons utilisé :

- des rubans polycristallins de section $3 \times 1 \text{ mm}$ (figure 3-2) dont les points Ms sont -100°C , -20°C et 60°C
- et des fils monocristallins de diamètres 1,4 et 2 mm (figure 3-3) dont le point Ms est -80°C .

Les polycristaux ont une taille de grain d'environ 50 à 80 μm sauf pour l'échantillon Ms60 (environ 0,5mm).

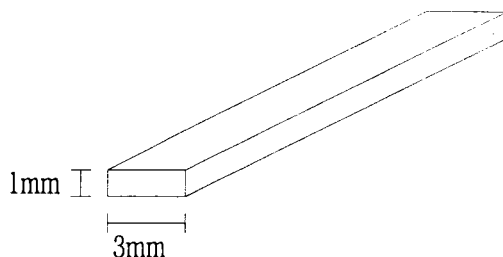


figure 3-2: Echantillon polycristallin

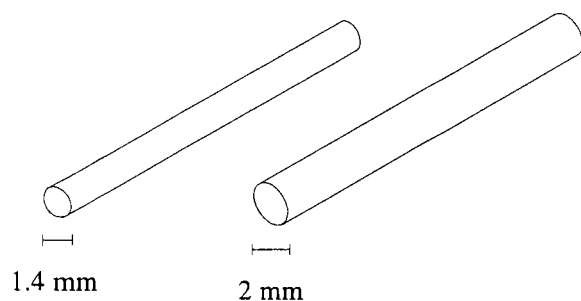


figure 3-3 : Echantillons monocristallins

Les monocristaux étudiés ont été élaborés à partir de l'alliage AH36 mais le traitement thermique pour les rendre monocristallins entraîne une évaporation du béryllium, ce qui remonte le point Ms d'une dizaine de degrés. Les monocristaux étudiés ont donc un point Ms d'environ -80°C qui a été mesuré par DSC (Differential Scanning Calorimetry).

Des figures de pôles (voir annexe A4 et chapitre 4§2) nous ont montré que l'axe des monocristaux est très proche de la direction [100] du système cubique centré.

1.3 Traitements thermiques

L'alliage brut de fabrication peut contenir des précipités α dus à un refroidissement trop lent. Après une traction, des plaquettes de martensite peuvent rester bloquées sur ces précipités, elle produisent alors une déformation résiduelle.

Pour éviter cet inconvénient, on effectue le traitement thermique présenté sur la figure 3-4, il permet de dissoudre ces précipités.

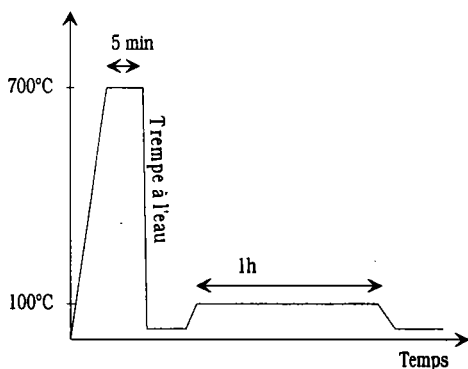


figure 3-4 : Traitement thermique

La trempe à l'eau permet d'éviter de former des précipités α mais elle retient des lacunes qui peuvent produire un phénomène de stabilisation de la martensite comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 1§6.

Un revenu à 100°C permet d'éliminer une grande partie des lacunes.

1.4 Préparation de la surface des échantillons

Compte tenu de l'alliage et du rayonnement utilisé, la diffraction X ne permet d'observer l'échantillon qu'à une profondeur d'environ 5 à 15 μm suivant les conditions de mesure.

L'information contenue dans les diffractogrammes provient principalement de la surface de l'échantillon. Celle-ci doit donc être soigneusement préparée pour éviter la présence d'oxydes et éviter toute trace d'érouissage.

Pour l'alliage Ms-20, la contrainte de transformation martensitique est faible, elle est de l'ordre de 80 MPa à température ambiante. Un érouissage de la surface dû à un mauvais polissage produit des contraintes résiduelles qui suffisent pour maintenir de la martensite résiduelle.

Pour éviter ces inconvénients, nous avons préparé les surfaces de la manière suivante :

- polissage au papier de verre n° 1200
- polissage au diamant 6 μm
- polissage électrochimique avec une solution d'acide phosphorique ou polissage chimique à l'acide nitrique.

Le polissage à l'acide nitrique est simple mais il finit par faire des piqûres à la surface de l'échantillon. Si on veut enlever beaucoup de matière, le polissage électrochimique est plus adapté.

2 Caractérisation de l'Austénite

Nous nous proposons, de caractériser l'austénite à l'aide de la diffraction X et du Microscope Electronique à Transmission.

La maille d'austénite :

La maille d'austénite β_1 est du type cubique centré avec une surstructure ordonnée de paramètres doubles (chapitre 2). On peut considérer qu'elle est constituée de 8 mailles élémentaires cubiques centrées.

L'ordre est de type DO_3 ou Heusler, la position des atomes de béryllium n'est pas connue.

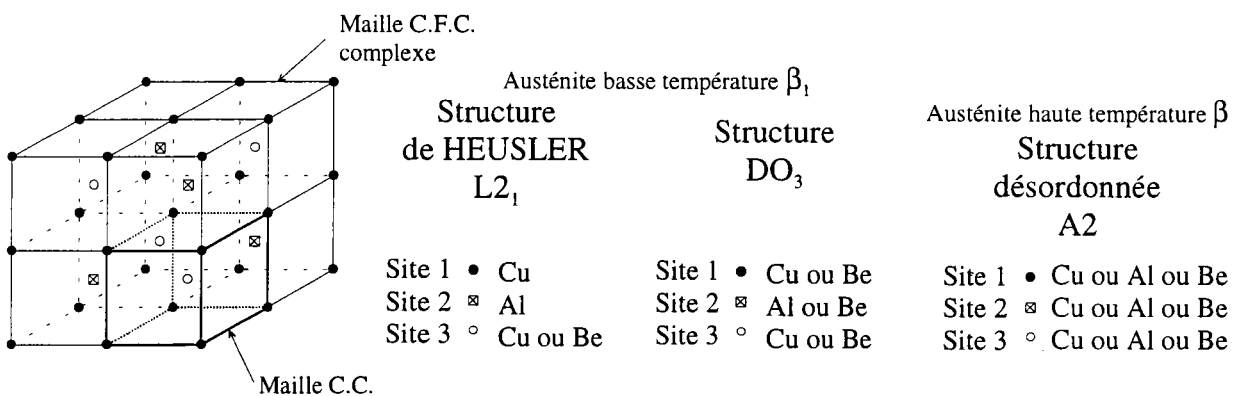


figure 3-5 : Les trois ordres possibles de l'austénite

- Structure A2 : les trois sites du réseau sont occupés par les mêmes atomes (figure 3-5).
- Structure DO_3 : les sites 1 et 3 sont occupés par les mêmes atomes.
- Structure $L2_1$: les trois sites sont occupés par des atomes différents.

2.1 Mesure des paramètres de maille :

Nous avons mesuré deux alliages dont nous rappelons les compositions :

AH38: Ms-20 12% Al 0,5% Be (masse)

AH36: Ms-95°C 12% Al 0,6% Be (masse)

Les diffractogrammes ont été obtenus en utilisant la méthode d'intégration deux axes, c'est-à-dire que l'intensité est intégrée sur une grande partie de la figure de pôle (voir annexe A). Cette intensité a été corrigée en fonction de la déclinaison de l'échantillon.

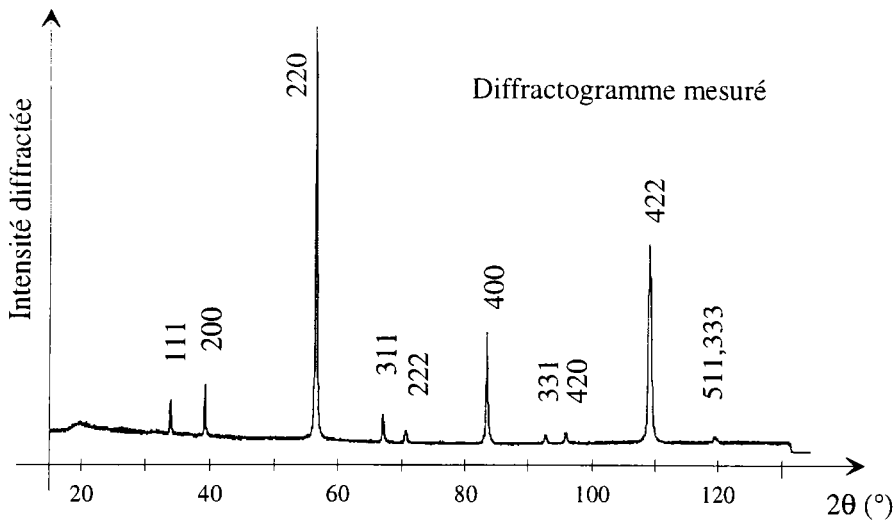


figure 3-6 : Polycristal Ms-95°C

Sur le diffractogramme, nous pouvons constater que les positions des raies sont caractéristiques d'une maille cubique à faces centrées. Bien qu'étant cubique complexe, l'austénite a les mêmes positions de raies qu'un CFC puisque son groupe de symétrie est également $Fm\bar{3}m$.

L'analyse des positions des raies du diffractogramme nous a permis de déterminer le paramètre de la maille ordonnée : $a = 5,825 \pm 0,005 \text{ \AA}$

Cette valeur obtenue résulte d'une moyenne de l'ensemble des positions des différentes raies du diffractogramme. L'erreur absolue correspond à la précision de mesure des positions des raies de diffraction. La position de la raie nous donne la distance interréticulaire d_{hkl} . Le paramètre de maille

est calculé de la manière suivante :
$$a = \frac{d_{hkl}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Nous n'avons pas constaté de différences significatives entre les alliages AH38 et AH36. En effet, les compositions sont très proches, il n'y a que 0,1% de Béryllium en plus dans l'alliage AH36. Si on fait un calcul approximatif en utilisant la loi de Végard qui dit que le paramètre de maille d'une solution solide donnée varie pratiquement linéairement avec la composition, on constate qu'une variation de 0,1% de Béryllium modifie le paramètre de maille a d'environ $0,0007 \text{ \AA}$. Une si faible différence de paramètre ne pouvait effectivement pas être mesurée avec notre diffractomètre.

2.2 Mesure de la texture

Les principes de la texture sont présentés en annexe A. Toute opération de mise en forme d'un matériau entraîne l'orientation de ses grains selon certaines directions préférentielles. On dit alors que le matériau est texturé. Notre matériau a été obtenu par filage à chaud à l'aide d'une filière de section rectangulaire. Ce procédé de mise en forme devrait produire une texture particulière que nous allons étudier.

L'étude de la texture est intéressante pour au moins deux raisons :

- sa connaissance est souvent nécessaire à la compréhension des mécanismes qui régissent la déformation
- elle conditionne les propriétés physiques du matériau dans son utilisation ultérieure.

Le monocristal d'austénite de Cu-Al-Be est fortement anisotrope, le module d'Young dépend fortement de la direction de traction. Par exemple, voici les modules dans les directions [100], [110] et [111] du système cubique [Belkahla (5) p73] :

$$E_{[100]} = 20\ 000\ \text{MPa}$$

$$E_{[110]} = 60\ 000\ \text{MPa}$$

$$E_{[111]} = 200\ 000\ \text{MPa}$$

La connaissance de la texture peut donc permettre de déterminer le module d'Young d'un polycristal. Le calcul des facteurs de Schmidt permet également de connaître les variantes actives lors d'une traction. La connaissance de la texture est donc nécessaire pour modéliser le comportement d'un polycristal.

Pour qu'une mesure de texture soit correcte, il faut un très grand nombre de grains dans le faisceau X. C'est le cas d'un matériau à petits grains. Notre échantillon a des gros grains, la mesure est donc plus difficile. Nous avons donc additionné 6 figures de pôle provenant de 6 zones de l'échantillon pour avoir une meilleure représentation de la texture.

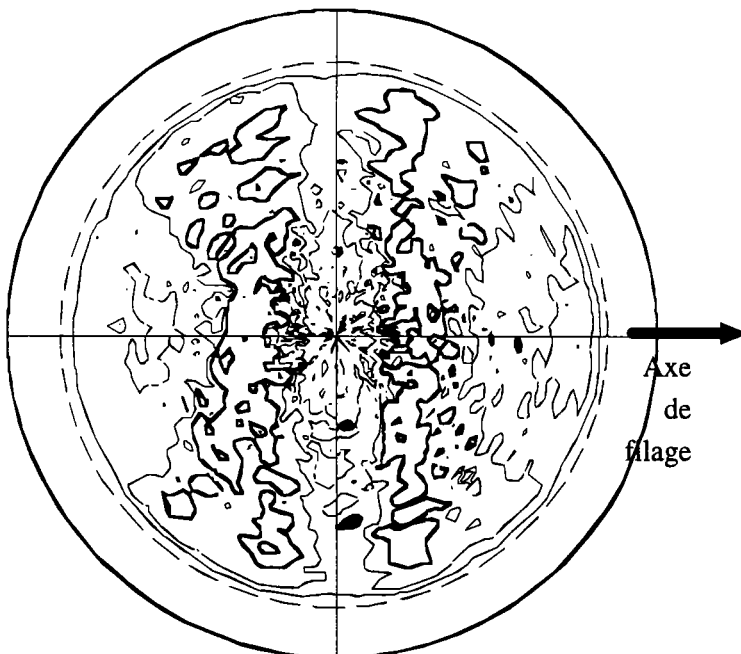


figure 3-7 : figure de pole (220) de l'austénite

Cette figure de pôle nous donne l'intensité diffractée par les plans de type (220) de l'austénite en projection stéréographique.

L'axe du ruban polycristallin est horizontal.

Les différents niveaux d'intensité diffractée sont représentés avec des épaisseurs de trait différentes.

L'unité des niveaux est arbitraire car une opération de normalisation a été effectuée.

$$\text{niveau 1} = 0,48$$

$$\text{niveau 2} = 0,94$$

$$\text{niveau 3} = 1,4$$

$$\text{Maxi} = 3,2$$

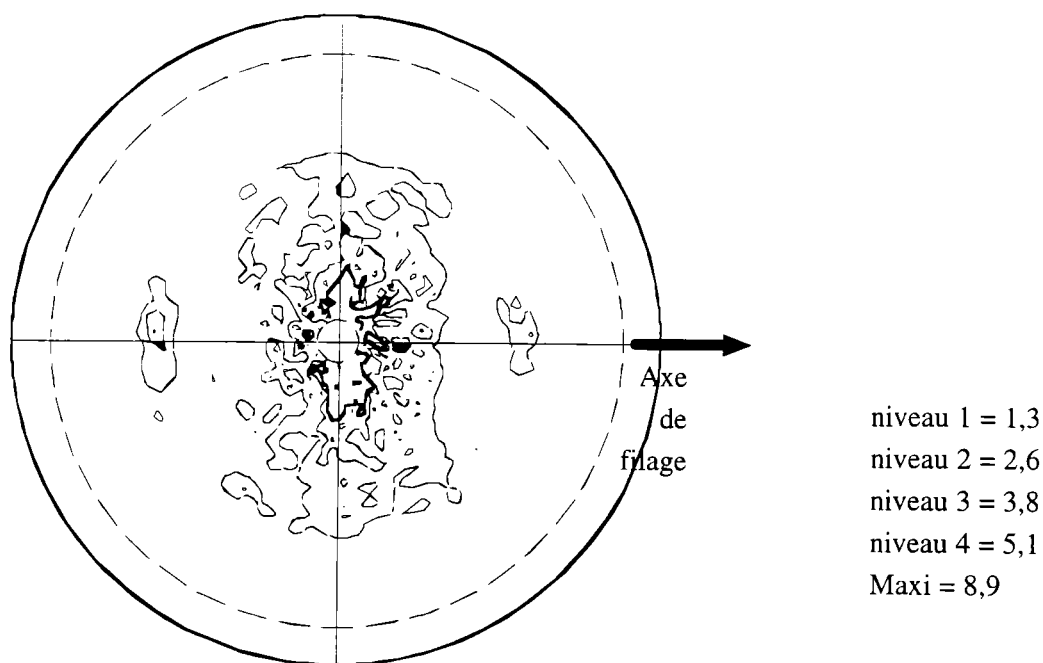


figure 3-8 : figure de pole (200) de l'austénite

Le ruban polycristallin a été obtenu par filage à chaud. Ce procédé de mise en forme produit une texture. Nous avons vérifié expérimentalement que cette texture est la même en surface et au cœur de l'échantillon.

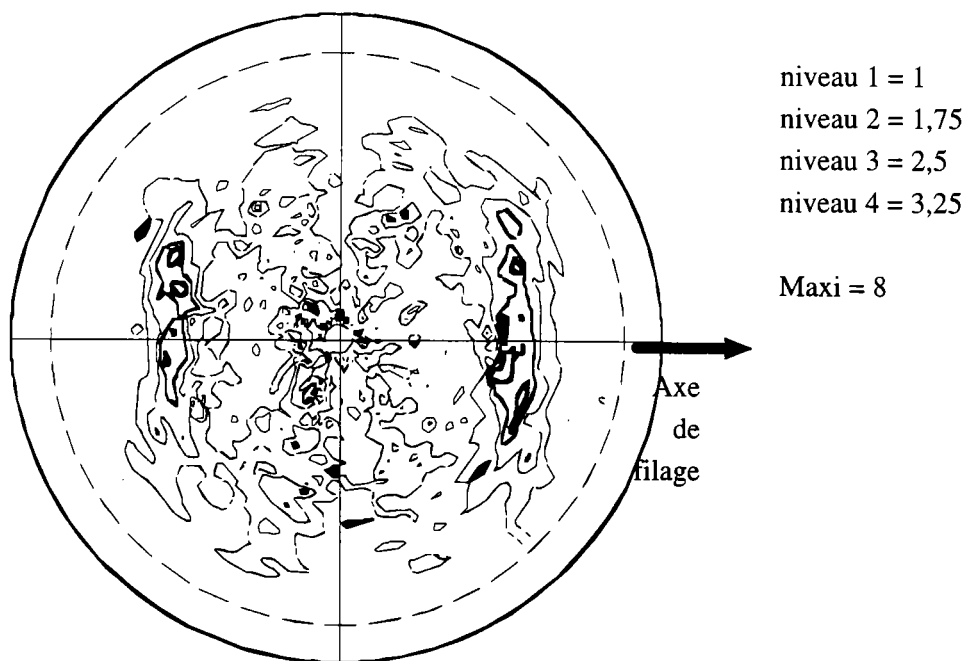


figure 3-9 : figure de pole (222) de l'austénite

La figure de pôle (220) présentée sur la figure 3-7 montre une forte texture de fibre avec un axe de fibre [110] qui se situe dans un angle de $\pm 12^\circ$ par rapport à l'axe de filage dans le plan de l'échantillon (figure 3-11).

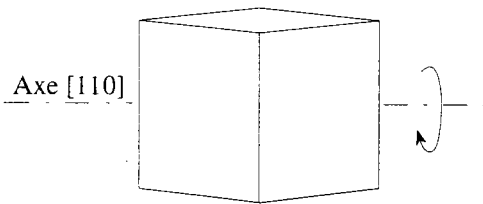


figure 3-10 : axe de fibre

L'extrusion ou le filage des matériaux cubiques centrés produit un axe de fibre [110] parallèle à la direction de déformation. C'est-à-dire que les cristaux tournent autour d'un axe [110] qui est dans la direction du filage (figure 3-10).

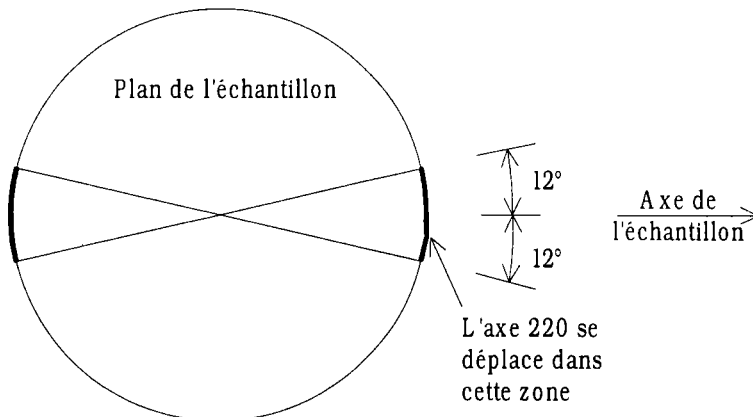


figure 3-11 : Orientation de l'axe de fibre

L'étalement angulaire de cette fibre pourrait être expliqué par la forme rectangulaire de la filière.

Ces mesures de texture seront utilisées pour calculer des coefficients de correction d'intensité des raies sur des diffractogrammes intégrés deux axes.

2.3 Effets de l'ordre sur le diffractogramme

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre 2, l'austénite de l'alliage Cu-Al-Be a un réseau fondamental cubique centré. Un alliage ternaire cubique centré peut s'ordonner de différentes manières : A2, B2, DO₃ ou L2₁. Ces structures ont des diffractogrammes différents.

Nous présentons les diffractogrammes calculés des structures A2, B2, DO₃ et L2₁ à l'aide d'un logiciel que nous avons écrit (présenté en annexe). Ce logiciel nécessite de connaître les paramètres de la maille, les coordonnées des sites, les types d'atome et leur taux d'occupation sur chaque site du réseau.

Les diffractogrammes calculés présentés dans ce manuscrit simulent des diffractogrammes obtenus par la méthode de Debye-Scherrer. C'est la méthode expérimentale la plus utilisée pour la détermination des structures cristallines par diffraction X, elle nécessite des échantillons sous forme de poudre.

Pour simuler une telle expérience, les intensités calculées ont été multipliées par le facteur de Lorentz. C'est une fonction de l'angle de Bragg θ qui corrige des effets géométriques propres à l'expérience de Debye-Scherrer.

Nous avons également corrigé les intensités de l'effet de polarisation qui atténue l'amplitude diffusée par un électron quand on augmente l'angle 2θ de Bragg.

Nous n'avons pas pris en compte l'agitation thermique des atomes (facteur de Debye-Waller). L'agitation thermique a un effet d'élargissement et d'atténuation des raies de diffraction. En première approximation, on peut négliger l'atténuation car elle est faible à température ambiante.

Nous allons donc étudier les mailles suivantes :

- maille totalement désordonnée A2
- maille ordonnée B2
- maille ordonnée DO₃
- maille ordonnée L2₁

La composition est identique pour les 4 diffractogrammes, seul l'ordre est modifié. Les calculs ont été réalisés pour le rayonnement K α du fer ($\lambda=1,9373 \text{ \AA}$). Dans tous les cas, le paramètre de la maille élémentaire est la moitié du paramètre a présenté au paragraphe précédent, c'est-à-dire $a = 2,912 \text{ \AA}$.

Nous allons voir quelles raies de surstructure apparaissent sur le diffractogramme pour chaque type d'ordre (A2, B2, DO₃ et L2₁).

Maille totalement désordonnée A2

Les atomes sont répartis au hasard sur les sites du réseau. Sur les sites, chaque type d'atome a un taux d'occupation qui est égal à son pourcentage atomique dans l'alliage.

position 2θ de la raie (°)	56,12	83,39	109,11	140,34
indices hkl du plan	110	200	211	220
d_{hkl} (Å)	2,06	1,46	1,19	1,03
Intensité (%)	100	17,3	47,4	31,0

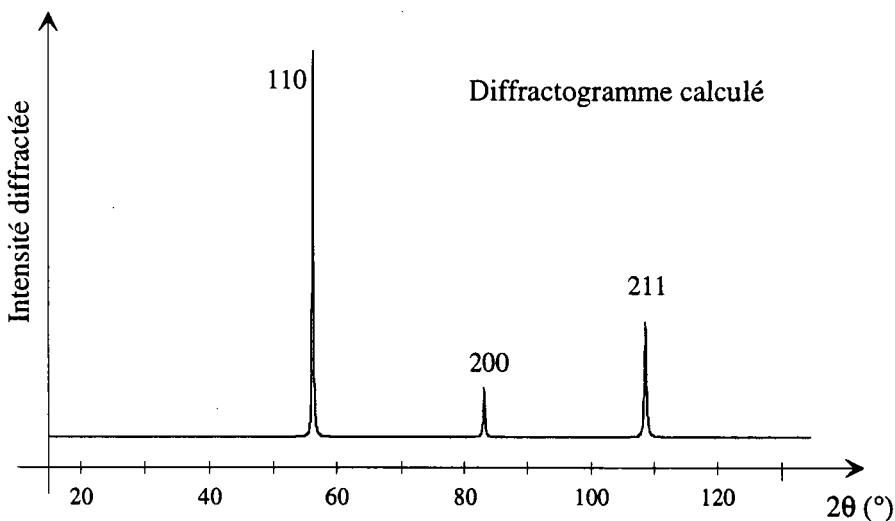


figure 3-12 : Désordre total (type A2)

Maille ordonnée B2

L'ordre B2 parfait n'est possible que pour les alliages binaires équiatomiques (de type XY). L'alliage Cu-Al-Be n'est pas équiatomique mais il pourrait être ordonné B2 si X est le cuivre et Y un atome moyen dont le facteur de diffusion est égal à la valeur moyenne des facteurs de diffusion du cuivre, de l'aluminium et du béryllium.

Angle 2θ (°)	38,85	56,12	70,35	83,39	96,10	109,11	140,34
Indices hkl	100	110	111	200	210	211	220
d_{hkl} (Å)	2,91	2,06	1,68	1,46	1,30	1,19	1,03
Intensité (%)	6,4	100	1,6	17,3	2,3	47,7	31,6

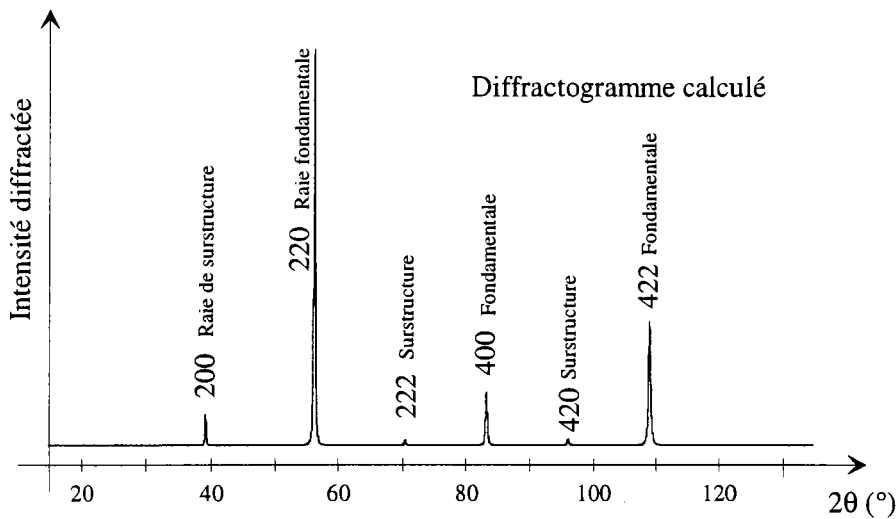


figure 3-13 : Ordre type B2

Cet ordre fait apparaître des raies de surstructure. Elles sont bien moins intenses que les raies fondamentales.

L'intensité des raies de surstructure est proportionnelle au carré du degré d'ordre à longue distance de l'alliage (8).

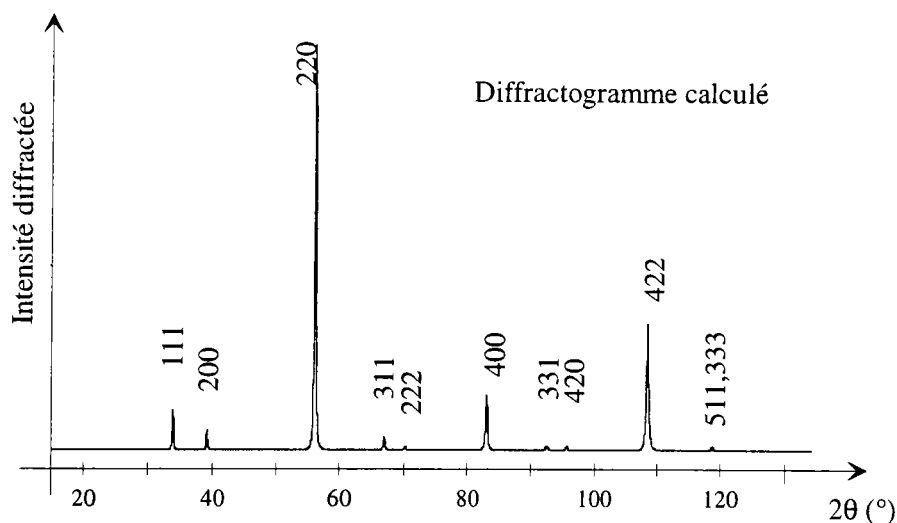
Maille ordonnée DO₃

Nous avons considéré un ordre DO₃ parfait, c'est-à-dire que nous avons placé tous les atomes d'aluminium sur le même site.

La répartition atomique que nous avons choisi est la suivante :

- Tous les atomes d'aluminium ont été placés sur le site 2 (voir figure 3-5).
- Les atomes de béryllium ont été répartis uniformément sur tous les sites du réseau. La probabilité de présence du béryllium sur chaque site est donc égale à son pourcentage atomique dans l'alliage.
- Les sites inoccupés ont été complétés par du cuivre.

2θ	33,48	38,85	56,12	66,95	70,35	83,39	92,92	96,10	109,11	119,56	140,34	159,36
hkl	111	200	220	311	222	400	331	420	422	511,333	440	531
d _{hkl}	3,36	2,91	2,06	1,76	1,68	1,46	1,34	1,30	1,19	1,12	1,03	0,98
I%	7,8	4,1	100	3,6	1,0	17,3	1,6	1,5	47,6	1,7	31,4	6,0


 figure 3-14 : Ordre type DO₃

L'ordre DO₃ fait apparaître d'autres raies de surstructure.

La maille DO₃ a des paramètres doubles des mailles A2 et B2 qui ont été vues précédemment.

Plus une maille est grande, plus les raies de diffraction sont situées à des petits angles 2θ. L'ordre DO₃ produit effectivement une raie à 33,5° qui n'était pas présente pour les mailles A2 et B2.

Maille ordonnée L2₁

Jurado (1) a étudié l'ordre des alliages Cu-Al-Be contenant 0%, 2,8%, 3%, 3,6%, 5,5% et 8% de béryllium.

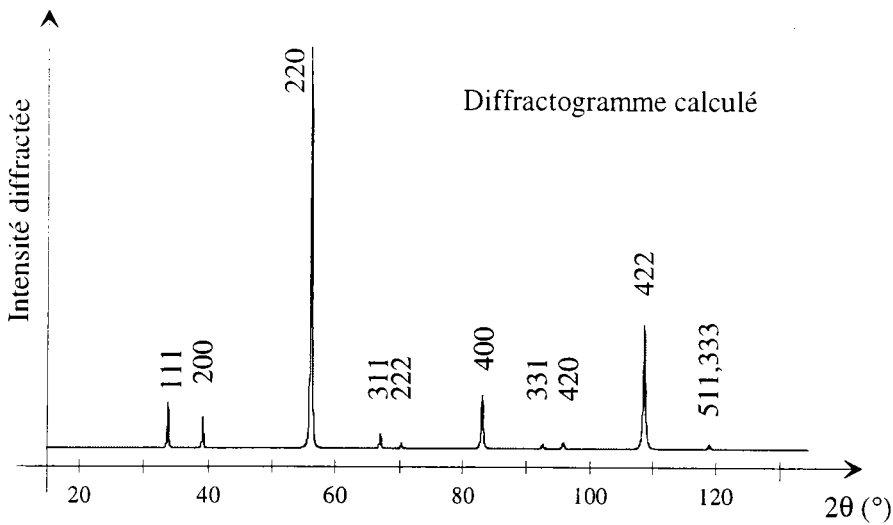
Il a considéré un ordre L2₁ parfait en plaçant les atomes de la façon suivante :

- Les atomes d'aluminium ont été placés sur le site 2 (figure 3-5), le site a été complété par du béryllium.
- Le béryllium restant a été placé sur le site 3, le site a été complété par du cuivre.
- Le site 1 est occupé par du cuivre.

Nous avons donc calculé le diffractogramme qui correspond à la répartition atomique proposée par Jurado :

2θ	33,48	38,85	56,12	66,95	70,35	83,39	92,92	96,10	109,11	119,56	140,34	159,36
hkl	111	200	220	311	222	400	331	420	422	511,333	440	531
d	3,36	2,91	2,06	1,76	1,68	1,46	1,34	1,30	1,19	1,12	1,03	0,98
I%	7,4	6,3	100	3,4	1,6	17,3	1,5	2,3	47,6	1,7	31,4	5,7

 L2₁ Jurado

figure 3-15 : Ordre type $L2_1$ Jurado

Les intensités des raies de surstructure ont des intensités différentes de celle du diffractogramme précédent.

Autres possibilités d'ordre $L2_1$

Il est possible de placer tous les atomes de béryllium sur le même site et de compléter par de l'aluminium nous appellerons cette configuration l'ordre $L2_1A$.

- Les atomes béryllium ont été placés sur le site 2 (figure 3-5), le site a été complété par de l'aluminium.
- L'aluminium restant a été placé sur le site 3, le site a été complété par du cuivre.
- Le site 1 est occupé par du cuivre.

2θ	33,48	38,85	56,12	66,95	70,35	83,39	92,92	96,10	109,11	119,56	140,34	159,36
hkl	111	200	220	311	222	400	331	420	422	511,333	440	531
d	3,36	2,91	2,06	1,76	1,68	1,46	1,34	1,30	1,19	1,12	1,03	0,98
I%	8,8	6,3	100	4,1	1,6	17,3	1,8	2,3	47,6	2,0	31,4	6,9

$L2_1A$

Pour la composition de notre alliage, c'est cette configuration d'atomes qui donne les plus grandes intensités de raies de surstructure. L'explication est la suivante : l'intensité des raies de surstructure est liée à la différence des facteurs de diffusion atomique entre les différents sites du réseau. Cette différence est maximale quand on place les atomes qui ont le moins d'électrons sur le site 2.

Une autre variante de l'ordre $L2_1$ est possible, nous l'appellerons $L2_1B$.

On peut placer l'aluminium sur le site 2, le béryllium sur le site 3 comme c'est le cas pour l'aluminium et le manganèse du Cu_2AlMn . Mais les sites ne sont pas complets, il faut les compléter par du cuivre. Le fait de placer l'aluminium et le béryllium sur des sites différents pourrait se justifier par le fait que l'atome de cuivre et l'atome de béryllium ont des tailles très différentes.

Les rayons des atomes de l'alliage sont : $R_{Al} = 1,43 \text{ \AA}$, $R_{Cu} = 1,28 \text{ \AA}$, $R_{Be} \approx 1,14 \text{ \AA}$, $R_{Mn} = 1,37 \text{ \AA}$

Or, l'équilibre des structures est déterminé par le *facteur de taille* des atomes, le *facteur de valence* relative et le *facteur électrochimique* [Pearson(2)]. Le facteur déterminant est le facteur de taille, il joue sur l'énergie élastique (due aux différences de tailles d'atomes) stockée par le réseau cristallin .

Voici la répartition atomique choisie pour l'ordre $L2_1B$:

- 50%Cu sur le site 1
- 4%Be + 21%Cu sur le site 3
- 23%Al et 2%Cu sur le site 2

Cette répartition atomique donne les intensités suivantes :

2 θ	33,48	38,85	56,12	66,95	70,35	83,39	92,92	96,10	109,11	119,56
hkl	111	200	220	311	222	400	331	420	422	511,333
I%	4,4	6,3	100	2	1,6	17,3	0,9	2,3	47,6	0,96

$L2_1B$

Cette configuration atomique donne des raies de surstructure sont moins intenses que celles de l'ordre $L2_1A$.

Résultats et discussion

Nous disposons d'un échantillon polycristallin texturé AH36. Pour simuler un diffractogramme de poudre de type Debye-Scherrer, le diffractogramme a été mesuré par intégration 2 axes jusqu'à 80° de déclinaison, il manque donc 10° pour avoir toutes les orientations. On ne prend en compte que 82.5% des orientations de la sphère des pôles. Nous avons donc corrigé les intensités avec un facteur de texture qui a été déterminé pour chaque raie. Ce facteur dépend de la texture de l'échantillon et des indices de la raie.

Nous avons également fait une correction d'absorption et de volume diffractant qui varient en fonction de θ .

Voici les intensités mesurées et celles qui ont été calculées pour les ordres $D0_3$, $L2_1$ Jurado, $L2_1A$ et $L2_1B$.

Raie	Intensité mesurée corrigée	Intensité calculée $D0_3$	Intensité calculée $L2_1$ Jurado	Intensité calculée $L2_1A$	Intensité calculée $L2_1B$
111	9,9	7,8	7,4	8,8	4,4
200	8,1	4,1	6,3	6,3	6,3
220	100	100	100	100	100
311	4,6	3,6	3,4	4,1	2,0
222	1,8	1,0	1,6	1,6	1,6
400	14,1	17,3	17,3	17,3	17,3
331	1,8	1,6	1,5	1,8	0,9
420	2,1	1,5	2,3	2,3	2,3
422	50,3	47,6	47,6	47,6	47,6
511,333	1,6	1,7	1,7	2,0	0,96

Le rapport d'une intensité de surstructure et d'une intensité fondamentale permettrait de déterminer le **degré d'ordre** à grande distance d'un l'alliage. L'intensité des raies de surstructure est proportionnelle au carré du degré d'ordre à grande distance de l'alliage.

Mais le tableau précédent montre que les intensités de surstructure mesurées sont supérieures à celles calculées pour un ordre parfait !

La mesure des raies de surstructure est difficile car ces raies sont très peu intenses et les éventuelles erreurs dues à l'appareillage se font beaucoup ressentir. Le phénomène de saturation du détecteur de rayons X pourrait peut-être sous-estimer les raies les plus intenses et expliquer le fait que les raies de surstructure mesurées sont plus intenses que les raies calculées.

Pour déterminer le degré d'ordre il faudrait disposer d'un échantillon de référence totalement ordonné afin d'étalonner les intensités des raies de surstructure, ce qui n'est pas notre cas.

Par contre, le rapport des intensités de deux raies de surstructure permet de déterminer la **nature de l'ordre** (DO_3 ou $L2_1$).

Par exemple, le rapport I_{111}/I_{200} est différent pour l'ordre DO_3 et pour l'ordre $L2_1$ (voir tableau ci-dessous) :

- si $I_{111}/I_{200} \approx 2$ l'alliage est ordonné DO_3
- si $I_{111}/I_{200} < 1$ l'alliage est ordonné $L2_1$ B.

Les rapports I_{311}/I_{222} et I_{331}/I_{420} sont également différents pour l'ordre DO_3 et pour l'ordre $L2_1$.

Nous avons choisi I_{111}/I_{200} , I_{311}/I_{222} et I_{331}/I_{420} car c'est à chaque fois un rapport d'intensité de raies très proches l'une de l'autre. Donc ces rapports sont peu influencés par les corrections d'intensité (de type Lorentz-Polarisation, Debye-Waller, ...) qui dépendent fortement de l'angle θ .

Nous avons mesuré ces trois rapports et nous les avons comparés aux rapports calculés pour les ordres DO_3 et $L2_1$:

Intensité	Mesure	Calcul DO_3	Calcul $L2_1A$	Calcul $L2_1$ Jurado	Calcul $L2_1B$
I_{111}/I_{200}	1,2	1,9	1,4	1,2	0,70
I_{311}/I_{222}	2,6	3,4	2,5	2,1	1,2
I_{331}/I_{420}	0,84	1,1	0,77	0,64	0,37

Les trois rapports d'intensités mesurées correspondent mieux à ceux calculés pour l'ordre $L2_1$ proposé par Jurado ou pour l'ordre $L2_1A$ qu'à ceux calculés pour la maille DO_3 .

Jurado (4) a étudié le rapport I_{111}/I_{200} pour des alliages Cu-Al-Be contenant 0% 2,8% 3% 3,6% 5,5% et 8% de béryllium. Il semble au contraire montrer que le rapport I_{111}/I_{200} mesuré correspond mieux à l'ordre DO_3 qu'à l'ordre $L2_1$.

Le matériau réel qui semble le plus proche du nôtre en ce qui concerne l'ordre est le $Cu_{2-x}AlMn_x$. Il peut s'ordonner de deux manières :

- pour une faible concentration en manganèse ($x < 0,5$), il s'ordonne en DO_3 .
- pour une forte concentration en manganèse ($x \approx 1$), il s'ordonne en $L2_1$.

Nous rappelons que les rayons atomiques sont : $R_{Al} = 1,43 \text{ \AA}$, $R_{Cu} = 1,278 \text{ \AA}$, $R_{Be} \approx 1,14 \text{ \AA}$.
 $R_{Mn} = 1,37 \text{ \AA}$

L'atome de manganèse a une taille proche de celle de l'aluminium. La faible différence de taille entre l'aluminium et le manganèse fait que la mise en ordre $DO_3 \Rightarrow L2_1$ n'entraîne pas une importante diminution de l'énergie élastique, le $Cu_{2-x}AlMn_x$ ne commence à s'ordonner en $L2_1$ que pour $x > 0,5$. Par contre le béryllium est beaucoup plus petit que l'aluminium donc la mise en ordre $DO_3 \Rightarrow L2_1$ entraîne certainement une diminution plus importante de l'énergie élastique. Le $Cu_{2-x}AlBe_x$ devrait donc commencer à s'ordonner en $L2_1$ à partir d'une concentration en béryllium plus faible ($x < 0,5$). Il n'est donc pas évident que le Cu-Al-Be s'ordonne de la même manière que le Cu-Al-Mn.

Conclusion :

L'austénite est ordonnée à température ambiante, sa maille cubique a une surstructure de paramètre double de celui de la maille cubique centrée désordonnée.

Nous avons essayé d'obtenir de l'austénite désordonnée de plusieurs manières : par une trempe à l'eau depuis 800°C puis par un martelage depuis 800°C (trempe rapide) mais l'alliage reste ordonné. Il n'a pas été possible d'obtenir de l'austénite désordonnée à température ambiante.

Les intensités des raies de surstructure sont du même ordre que celles qui ont été calculées pour un matériau totalement ordonné.

L'intensité des raies de surstructure est proportionnelle au carré du degré d'ordre à longue distance. Un désordre partiel aurait beaucoup atténué les raies de surstructure, ce qui n'est pas le cas.

Une structure ne peut être parfaitement ordonnée DO_3 ou Heusler que si sa composition est A_3B ou A_2BC . Ce n'est pas le cas du Cu-Al-Be. Le Cu-Al-Be semble être presque complètement ordonné, du moins dans ce que permet sa stoechiométrie, c'est à dire si on prend : $A=50\%Cu$, $B=21\%Al+4\%Be$ et $C=2\%Al+23\%Cu$.

Par contre, il est difficile de déterminer le paramètre d'ordre.

Si on place du béryllium sur le site 1, l'intensité des raies de surstructure n'est plus suffisante et ne correspondent plus à la mesure. Le béryllium semble donc se placer sur le site 2 ou le site 3.

Il y a 23% atomique d'aluminium dans l'alliage étudié donc il manque 2% d'atomes pour que le site soit complet.

Il semble que le béryllium se place de façon à compléter le site de l'aluminium. Si le site 2 est complet, des atomes de béryllium ou d'aluminium se placent sur le site 3.

Il peut paraître étonnant que le béryllium et l'aluminium coexistent sur le même site à cause de leur forte différence de taille. Pourtant cela semble être le cas puisque si on les place sur des sites différents, les intensités de surstructure ne sont pas suffisantes pour correspondre à celles du diffractogramme mesuré.

L'ordre obtenu semble être plutôt du type $L2_1$ que du type DO_3 .

2.4 Etude au Microscope Electronique à Transmission

Le monocristal Ms-95°C a été chauffé à 700°C pendant 5 min, trempé à l'eau puis revenu à 100°C pendant 1h.

Les lames ont été pré-amincies par polissage au papier de verre jusqu'au numéro 2400. Elles ont ensuite été percées électrolytiquement avec deux jets d'une solution d'acide ortho-phosphorique et de méthanol. Cette solution est sirupeuse et très difficile à rincer. Les lames ont donc une durée de vie très limitée même conservées sous vide dans le microscope.

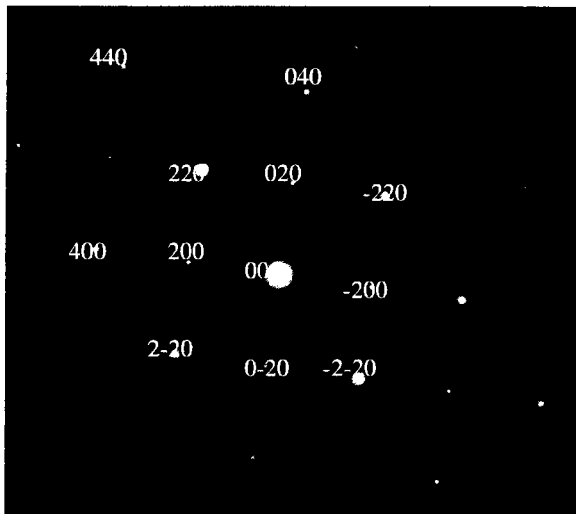


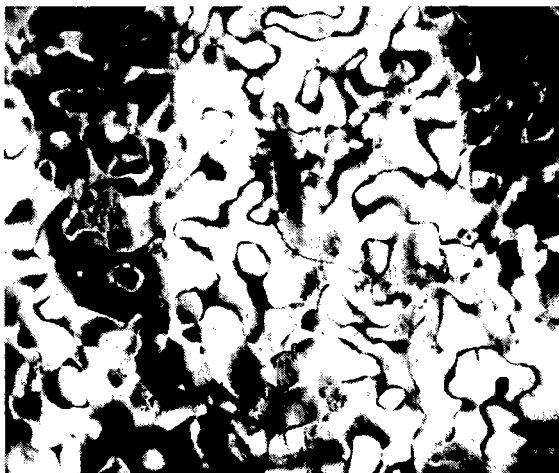
figure 3-16 : Axe de zone [002]
de la phase austénitique
Longueur de caméra : 1350 mm

La figure 3-16 montre un cliché de diffraction de l'austénite.

Les taches les plus intenses sont du type {220} et {440}. Ce sont des réflexions du réseau fondamental.

Les taches les moins intenses sont les taches {200} et {400}. Ce sont des réflexions de surstructure.

Le mode image du microscope permet de voir des contrastes qui proviennent d'une tache que l'on choisit sur le cliché de diffraction.



Taille de l'image : 7.3x6.1cm Echelle : 14mm \leftrightarrow 500nm

figure 3-17 : Image en champ sombre
échelle : 500nm |————|

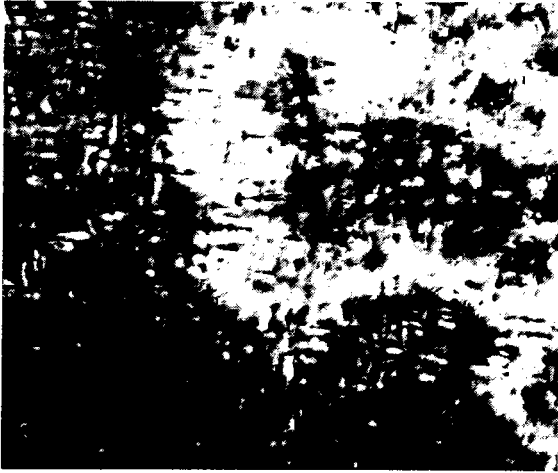
La figure 3-17 montre une image en champ sombre obtenue à l'aide d'une réflexion {200}.

Ce spot de surstructure nous permet de voir des parois d'antiphase, ce qui confirme le caractère ordonné de l'alliage que nous avons constaté aux rayons X.

La taille des domaines ordonnés est de l'ordre de 500nm.


La trempe à l'eau donne des parois d'antiphase, par contre un refroidissement à l'air donne un unique domaine ordonné, il n'y a alors aucune paroi d'antiphase dans la zone observée.

Sur la figure 3-17, certaines parois d'antiphase semblent épaisses mais cela peut venir de parois qui ne sont pas perpendiculaires au plan de la photo. L'épaisseur apparente des parois ne signifie pas forcément que l'alliage est localement désordonné.



Taille de l'image : 7.3x6.1cm Echelle : 9mm=100nm

figure 3-18 : Image en champ sombre de la phase austénitique à fort grossissement

échelle : 100nm 

A plus fort grossissement, en utilisant une réflexion du réseau fondamental, on obtient l'image présentée sur la figure 3-18.

Ce contraste ressemble au contraste de tweed observé par Tanner et al. (4). Ces auteurs ont observé une structure finement modulée (distordue).

Ces contrastes sont plus généralement observés dans les transformations spinodales et dans les phases prémartensitiques. Dans les deux cas, il s'agit de structures modulées par des fluctuations de concentration atomique ou des fluctuations d'ordre.

3 Caractérisation de la martensite 18R

Comme pour l'austénite, nous nous proposons de caractériser la martensite 18R par diffraction X et par Microscopie Electronique à transmission.

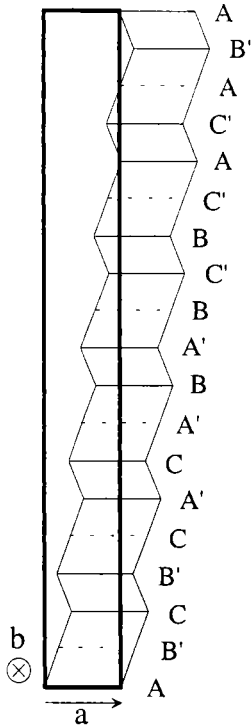


figure 3-19 : Description orthorhombique de la martensite 18R

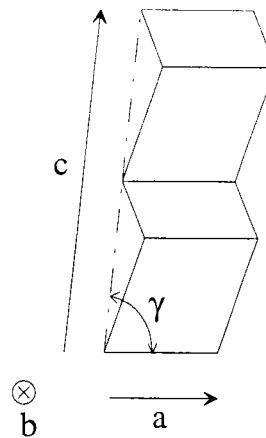


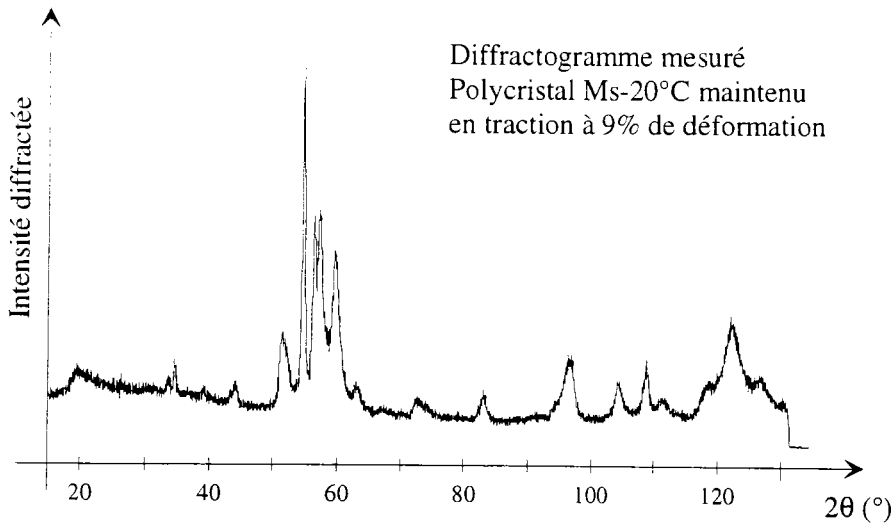
figure 3-20 : Description monoclinique de la martensite 18R

Rappels :

La maille de la martensite β'_1 est monoclinique (figure 3-20). Cette martensite est également appelée martensite 18R car ce réseau cristallin peut aussi être décrit par une maille quasi orthorhombique (figure 3-19). Cette maille à 18 plans atomiques est trois fois plus grande que la maille monoclinique. L'empilement théorique fait d'un empilement de sphères de même diamètre est parfaitement orthorhombique, par contre l'empilement réel est distordu de quelques dixièmes de degrés. γ' (figure 3-19) est légèrement différent de 90° .

Pour décrire la martensite 18R, on a le choix entre les deux mailles décrites précédemment. Il est plus commode d'utiliser la maille la plus simple ou la plus petite. C'est la raison pour laquelle nous utiliserons la maille de la figure 3-20 pour la suite de ce travail.

Diffractogramme de la martensite 18R



Le diffractogramme de la martensite 18R présente de très nombreuses raies. Ces raies ne sont jamais seules et séparées, elles sont toujours regroupées pour former des **massifs de raies**. Cela rend impossible toute analyse des profils de raies.

figure 3-21 : Diffractogramme mesuré de la martensite 18R

3.1 Détermination de la maille de martensite

Une maille est parfaitement définie si on connaît ses paramètres et les positions et types d'atomes qui la composent.

Notre alliage a une composition proche de celle du Cu_3Al qui a déjà été étudié. Les paramètres de maille de la martensite du Cu_3Al sont connus, ils vont nous servir de base. Ces paramètres seront ensuite affinés à l'aide des positions des raies de diffraction X.

Les positions et types d'atomes de l'austénite sont connus. La transformation martensitique se fait par des cisaillements et des changements de paramètres de maille. La représentation cristallographique de cette transformation permettra de déterminer les nouvelles positions d'atomes.

3.1.1 Rappels sur la cristallographie de la transformation martensitique

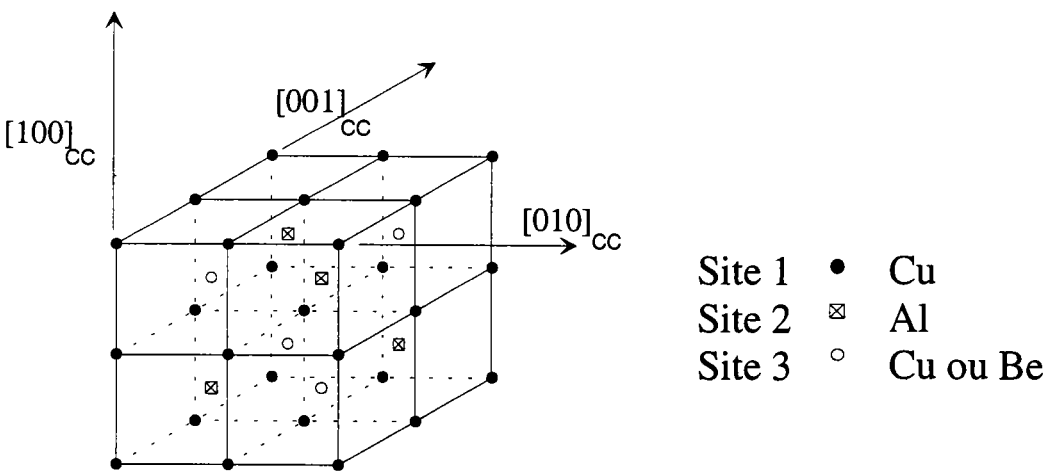


figure 3-22 : La maille d'austénite

Pour cet exemple, nous supposons que l'austénite possède un ordre de Heusler (figure 3-22).

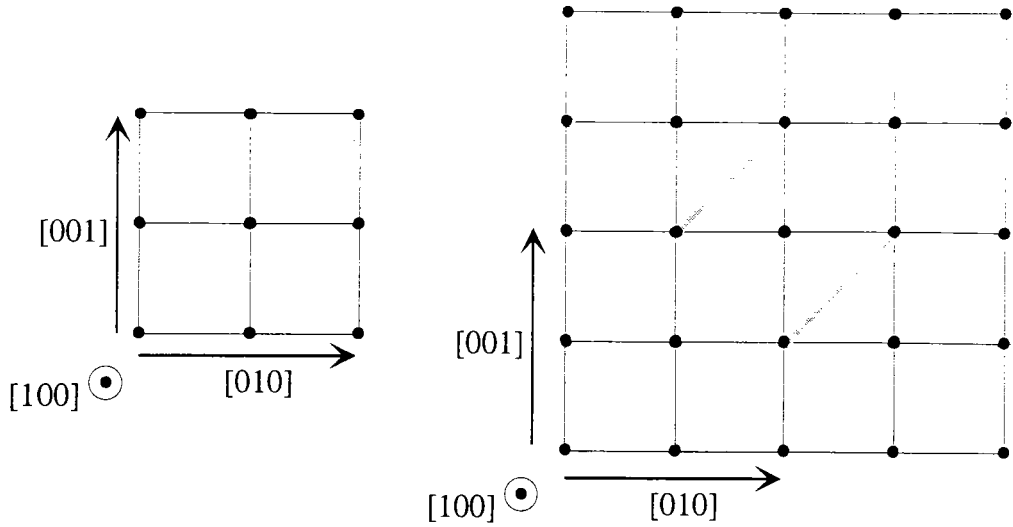


figure 3-23 : Représentation du plan cristallographique de la face supérieure du cube de la figure 3-22

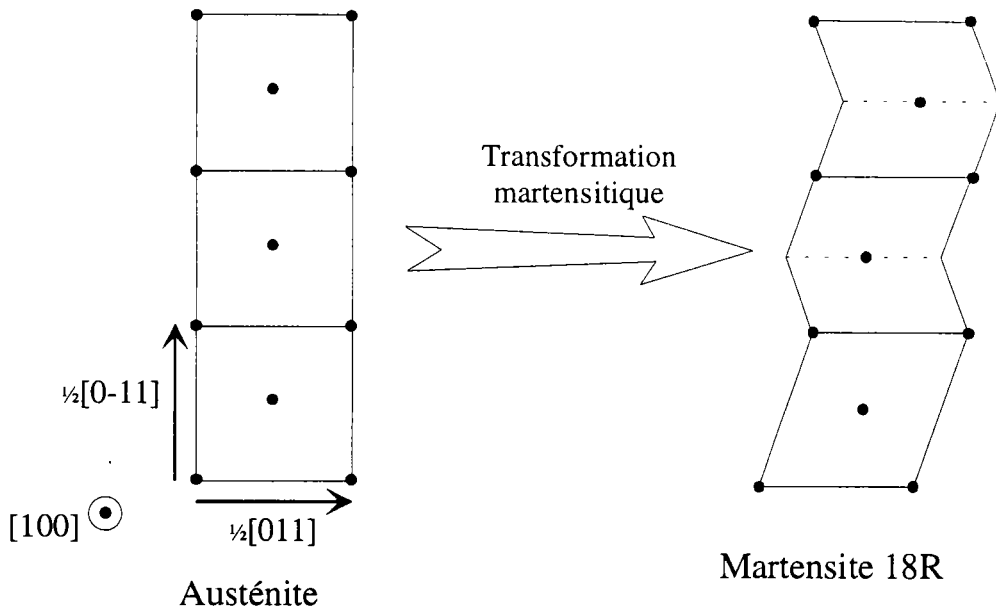


figure 3-24 : Transformation martensitique par cisaillements et changements de paramètres de maille

3.1.2 Structure de la martensite 18R

Dans le cas d'une martensite obtenue par traction, il n'y a pas de diffusion atomique. Les nouvelles positions des atomes sont données par les cisaillements de la transformation martensitique. On dit que la martensite possède un ordre hérité de celui de l'austénite. Si on recuit cette martensite, il se produit une diffusion qui modifie légèrement cet ordre.

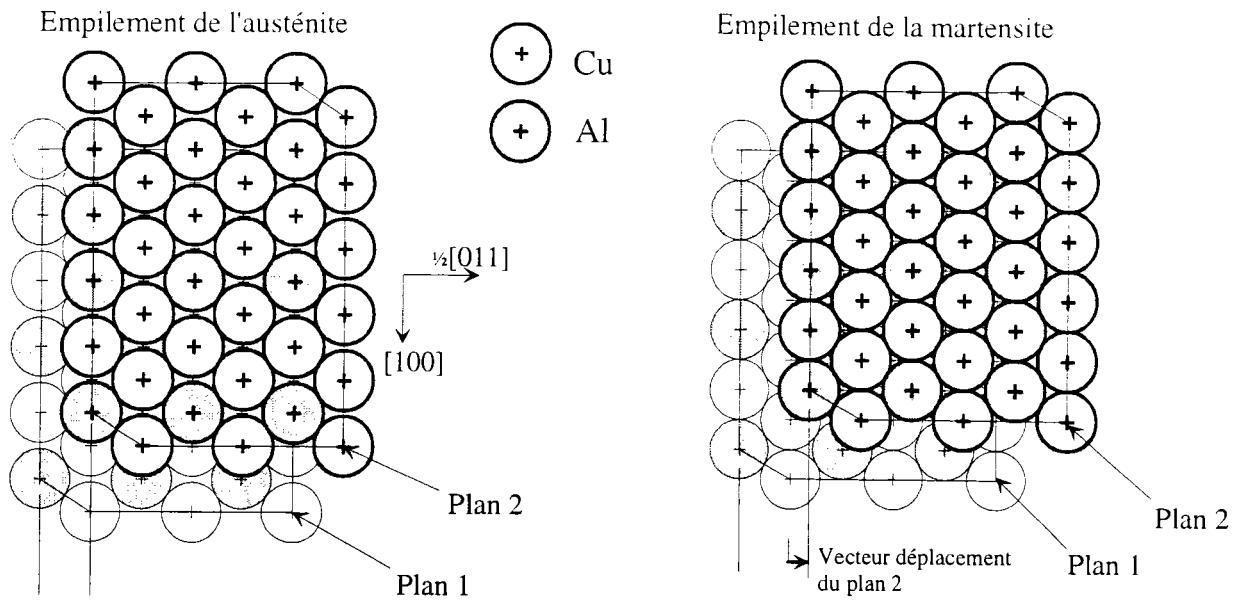


figure 3-25 : Représentation des deux premiers plans cristallographiques de la figure 3-24

La représentation des plans denses avant et après transformation permet de mieux visualiser les déplacements atomiques.

Les position des atomes dans la maille de martensite sont donc les suivantes :

x	y	z	taux d'occupation	type
0	0	0	1.000	Cu
0	0	1/2	1.000	Cu
1/2	0	3/4	0.868	Cu
1/2	0	3/4	0.132	Be
1/2	0	1/4	1.000	Al
$1/2+1/6-1/6*(b*\cos\gamma)/a$	1/6	0	1.000	Cu
$1/2+1/6-1/6*(b*\cos\gamma)/a$	1/6	1/2	1.000	Cu
$1/6-1/6*(b*\cos\gamma)/a$	1/6	1/4	0.868	Cu
$1/6-1/6*(b*\cos\gamma)/a$	1/6	1/4	0.132	Be
$1/6-1/6*(b*\cos\gamma)/a$	1/6	3/4	1.000	Al
$2/6-2/6*(b*\cos\gamma)/a$	2/6	0	1.000	Cu
$2/6-2/6*(b*\cos\gamma)/a$	2/6	1/2	1.000	Cu
$1/2+2/6-2/6*(b*\cos\gamma)/a$	2/6	3/4	0.868	Cu
$1/2+2/6-2/6*(b*\cos\gamma)/a$	2/6	3/4	0.132	Be
$1/2+2/6-2/6*(b*\cos\gamma)/a$	2/6	1/4	1.000	Al
1/2	3/6	0	1.000	Cu
1/2	3/6	1/2	1.000	Cu
0	3/6	1/4	0.868	Cu
0	3/6	1/4	0.132	Be
0	3/6	3/4	1.000	Al
$1/6-1/6*(b*\cos\gamma)/a$	4/6	0	1.000	Cu
$1/6-1/6*(b*\cos\gamma)/a$	4/6	1/2	1.000	Cu

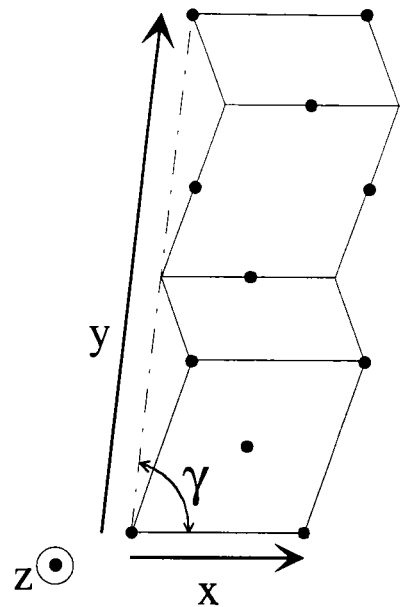


figure 3-26 : Repère utilisé pour la martensite 18R

$1/2+1/6-1/6*(b*\cos\gamma)/a$	4/6	3/4	0.868	Cu
$1/2+1/6-1/6*(b*\cos\gamma)/a$	4/6	3/4	0.132	Cu
$1/2+1/6-1/6*(b*\cos\gamma)/a$	4/6	1/4	1.000	Al
$1/2+2/6-2/6*(b*\cos\gamma)/a$	5/6	0	1.000	Cu
$1/2+2/6-2/6*(b*\cos\gamma)/a$	5/6	1/2	1.000	Cu
$2/6-2/6*(b*\cos\gamma)/a$	5/6	1/4	0.868	Cu
$2/6-2/6*(b*\cos\gamma)/a$	5/6	1/4	0.132	Be
$2/6-2/6*(b*\cos\gamma)/a$	5/6	3/4	1.000	Al

Les positions des atomes sont indispensables pour calculer le diffractogramme de la martensite. La comparaison des diffractogrammes mesuré et calculé va en effet nous permettre de déterminer les paramètres de maille a,b,c et γ .

3.1.3. Détermination des paramètres de maille

La martensite 18R est formée d'une séquence de fautes d'empilement régulière mais des fautes aléatoires peuvent également être présentes. Ceci est prouvé pour le Cu-Al dans de nombreux travaux en microscopie électronique à transmission. Kajiwara (9) a déterminé la structure de la martensite ordonnée du Cu-Al. Sato (10) a étudié l'intensité et le déplacement des taches de diffraction résultant des fautes d'empilement. Lovey (11) a montré la présence de fautes cubiques et hexagonales dans le Cu-Al. La densité de fautes cubiques et hexagonales dépend de la composition de l'alliage.

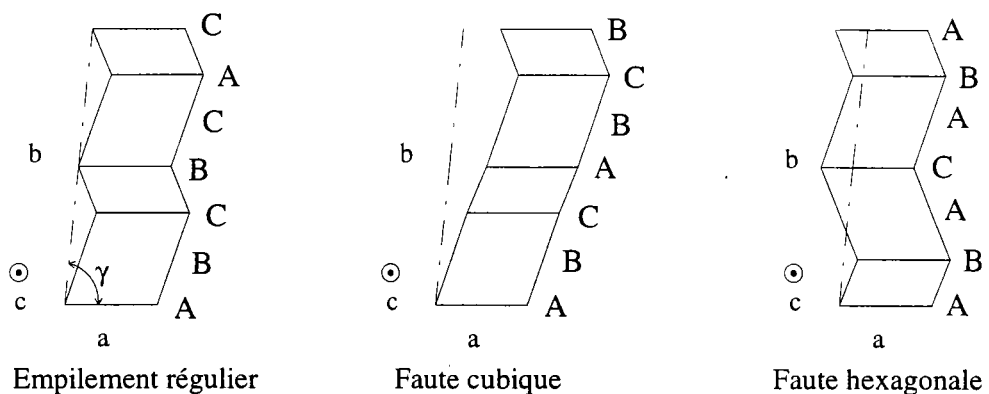


figure 3-27 : Les deux types de fautes présents dans la martensite 18R

Il est possible de calculer le diffractogramme d'un matériau théorique qui présente des fautes d'empilement. Pour cela nous avons utilisé la méthode de Berliner (6). Son programme permet de calculer la forme et la position de la raie de diffraction d'un plan (hkl) d'un monocristal. Nous l'avons modifié pour pouvoir calculer un diffractogramme de poudre (la méthode est développée en annexe).

Nous avons étudié l'influence de la densité de fautes cubiques ou hexagonales sur la position des raies de diffraction du diffractogramme calculé (voir en annexe).

Trois paramètres modifient la position de certaines raies de diffraction :

- l'angle de monoclinicité γ
- la densité de fautes cubiques d_α
- la densité de fautes hexagonales d_β

La densité de fautes est le quotient du nombre de fautes par le nombre de plans de la séquence d'empilement. Par exemple 5 fautes tous les 100 plans correspond à une densité de 0,05.

Il apparaît qu'**augmenter le nombre de fautes cubiques produit le même effet sur le diffractogramme que d'augmenter l'angle de monoclinicité de la maille**. De la même façon, augmenter le nombre de fautes hexagonales revient à diminuer la monoclinicité de la maille. Les deux paramètres γ et $(d_\alpha-d_\beta)$ agissent de la même manière sur le diffractogramme si on ne tient pas compte de l'élargissement des raies.

Par contre, augmenter le nombre de fautes élargit certaines raies. Le paramètre $(d_\alpha+d_\beta)$ augmente la largeur des raies de diffraction.

L'angle de monoclinicité γ qui sera mesuré plus loin est donc un angle moyen qui prend en compte les fautes d'empilement régulières et aléatoires.

Nous avons mesuré des diffractogrammes intégrés deux axes en plusieurs endroits d'un échantillon brut, ils montrent que la position des raies varie légèrement d'un endroit à l'autre. Cela pourrait être expliqué de deux manières :

- l'échantillon a des gros grains donc la texture n'est pas homogène. Quand on déplace l'endroit de la mesure, l'orientation des grains est légèrement différente ce qui provoque des variations d'intensité des raies. Ces variations d'intensité déplacent les massifs de raies.
- la densité de fautes ne serait pas constante dans l'échantillon, elle varierait d'une plaquette à l'autre pour accommoder les contraintes. Lorsqu'on fait une intégration 2 axes, on obtient un diffractogramme qui est fait d'informations provenant de plaquettes différentes et qui ne correspond donc à aucun matériau réel.

Ces inconvénients vont rendre plus difficile la détermination des paramètres de maille de la martensite.

Pour déterminer les paramètres de maille de la martensite, nous avons le choix entre deux types d'échantillons qui donnent le même diffractogramme.

- L'alliage Ms60°C qui est martensitique à température ambiante.
- L'alliage Ms-20°C qui est austénitique à température ambiante et qui exige donc une traction.

L'indexation du diffractogramme de martensite 18R est très compliquée car la maille est monoclinique, ce qui produit de très nombreuses raies sur le diffractogramme (pas moins de 141 raies de 20° à 160°). Ces raies se superposent et il n'est pas possible de les séparer, il est donc difficile de déterminer leurs positions précises.

Des méthodes numériques d'indexation automatique existent. Elle sont basées sur la minimisation d'une fonction d'erreur. Cette fonction est calculée par comparaison d'un diffractogramme mesuré et

d'un diffractogramme calculé à partir de paramètres qu'on se fixe (ex: paramètres de maille, positions d'atomes, paramètre d'élargissement des raies ...). Il faut avoir une idée assez précise des paramètres de départ pour que le calcul converge vers la bonne solution.

Pour notre cas, l'ajustage des paramètres de maille est difficilement utilisable pour les raisons suivantes:

- Les raies de diffraction sont trop nombreuses. Certaines zones contiennent tellement de raies qu'il est difficile de déterminer leurs indices.
- Les fautes d'empilement sont gênantes. Si ces fautes servent à accommoder les contraintes, leur densité doit être différente d'une plaquette à l'autre.

L'ajustage des paramètres a, b, c, γ a donc été fait manuellement par comparaison des positions des raies de diffraction des diffractogrammes mesurés et calculés.

L'ajustage nous donne: $a=4,46^{\pm 0,01} \text{ \AA}$ $b=12,75^{\pm 0,02} \text{ \AA}$ $c=5,22^{\pm 0,01} \text{ \AA}$ $\gamma=83,6^{\pm 0,3} \text{ }^\circ$

Les positions d'atomes peuvent maintenant être précisées, elles sont présentées en annexe.

Les paramètres et positions d'atomes permettent de calculer le diffractogramme final suivant :

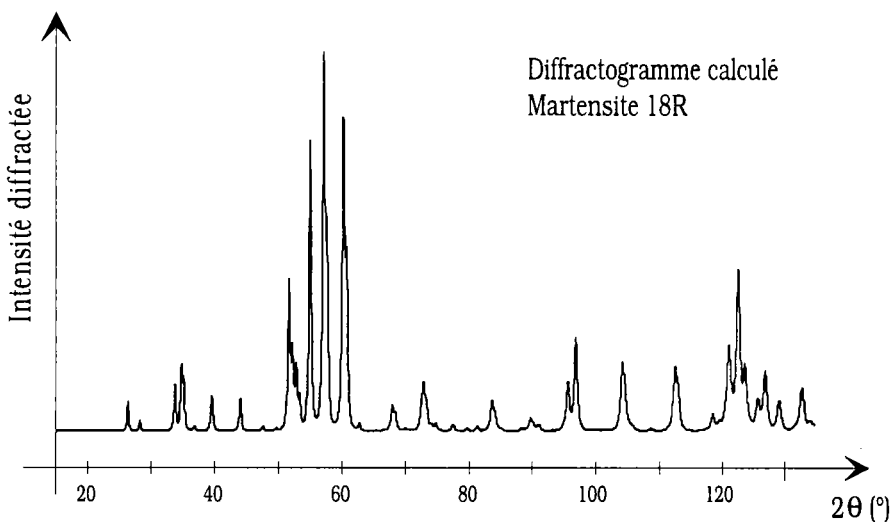


figure 3-28 : Diffractogramme calculé de martensite 18R

Mais malgré la qualité de l'ajustage, le résultat n'est pas complètement satisfaisant, certains pics calculés ne sont pas à la bonne position. Ceci est dû essentiellement à la présence de fautes d'empilement supplémentaires.

Ces positions et paramètres ont cependant été utilisés avec succès pour des mesures d'orientations individuelles de plaquettes de martensite par EBSD (Electron Back Scattered Diffraction), les mesures ont été réalisées au LPMM.

3.2 Etude de la martensite 18R par Microscopie Electronique à Transmission

L'échantillon étudié est martensitique à température ambiante ($M_s = 60^\circ\text{C}$). Les lames minces ont été préparées de la même manière que pour l'austénite.

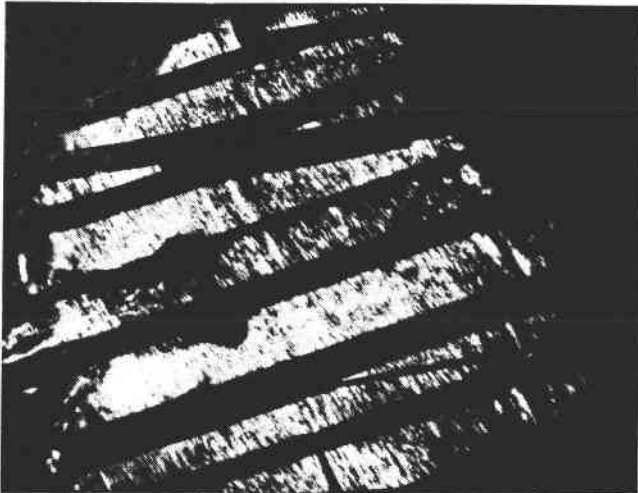


figure 3-29 : Plaquettes de martensite
réflexion du réseau fondamental
échelle: 500nm

Ce contraste provient d'une réflexion du réseau fondamental.

Dans les lamelles de martensite, on peut distinguer des franges, elles sont dues à des fautes d'empilement.



figure 3-30 : Plaquettes de martensite
réflexion de surstructure
échelle: 500nm

L'image figure 3-30 vient de la même zone que celle de la figure précédente mais elle provient d'une autre tache de diffraction. Ce contraste provient d'une réflexion de surstructure.

Cette fois-ci, on peut distinguer des domaines d'antiphases dans les lamelles de martensite.

4 Caractérisation de la martensite 6R (ou α'_1)

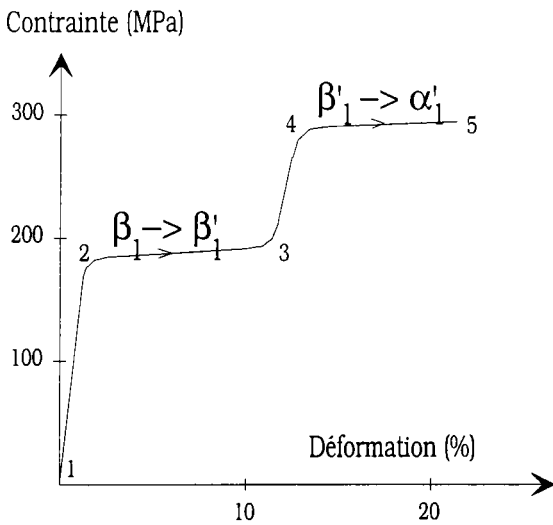


figure 3-31 : courbe de traction d'un monocristal de Cu-Al-Be

La martensite α'_1 (ou 6R) ne peut être obtenue que par traction de l'austénite (figure 3-31).

L'austénite se transforme en martensite 18R puis en martensite 6R sous une contrainte plus importante.

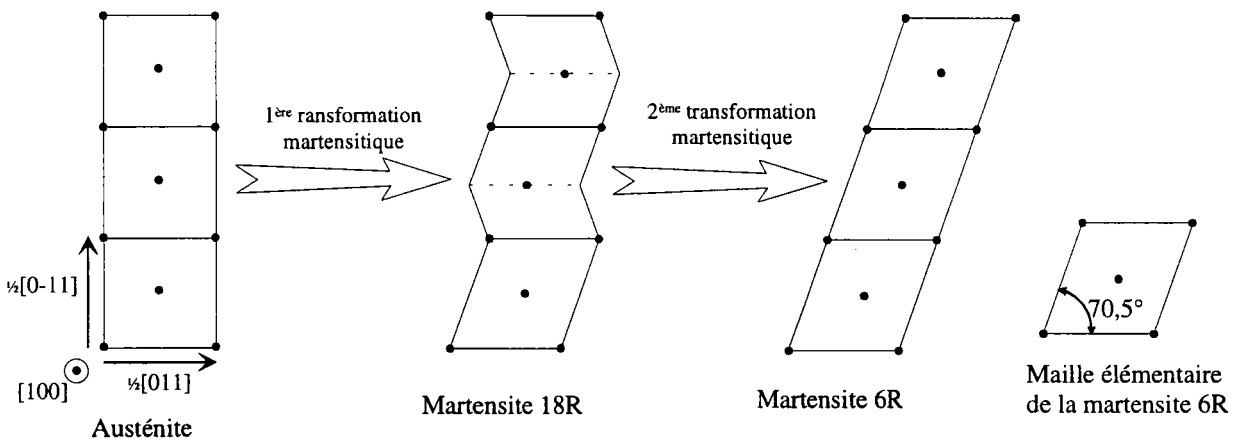


figure 3-32 : Les transformations martensitiques 18R et 6R

Dans la martensite 18R, deux plans sur trois sont cisailés dans un sens (figure 3-32), un sur trois dans l'autre. Par contre, dans la M6R, tous les plans sont cisailés dans le même sens. Cela revient à faire un cisaillement homogène du réseau de l'austénite. La maille élémentaire de la martensite 6R est alors une maille monoclinique trois fois plus petite que la maille M18R.

La transformation martensitique se faisant sans diffusion, la martensite 6R hérite de l'ordre de l'austénite. Les schémas de la figure 3-32 permettent de trouver les positions et types d'atomes de la maille de martensite 6R. Ces positions seront utilisées pour calculer le diffractogramme de cette phase.

A ce jour, la martensite 6R n'a été observée que dans les monocristaux.

Dans les polycristaux, l'échantillon semble casser avant l'apparition de la M6R, pourtant la contrainte est suffisante pour permettre sa formation.

Nous avons effectué une traction d'un polycristal à un point proche de la rupture mais nous n'avons pas observé de martensite α'_1 . Le diffractogramme présenté sur la figure 3-33 montre qu'il n'y en a pas.

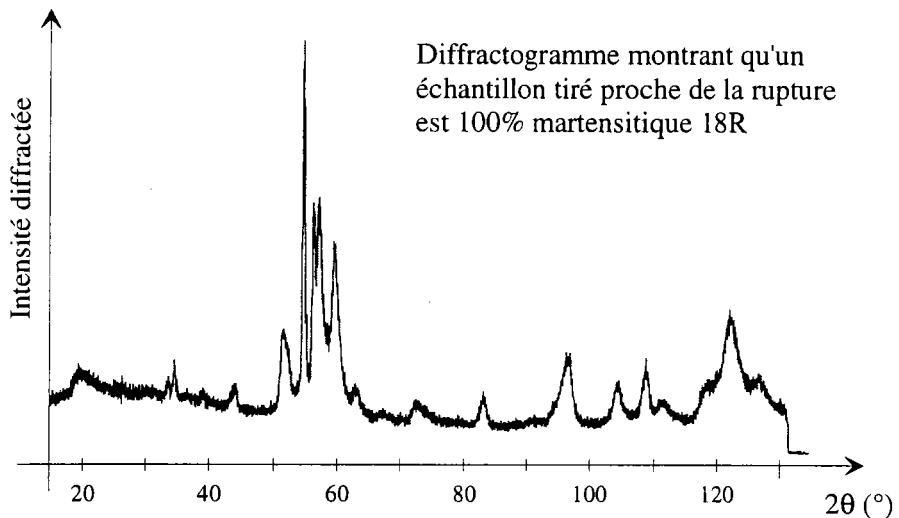
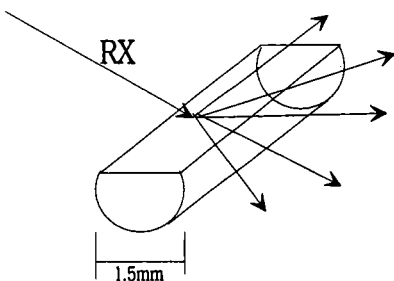


figure 3-33 : Diffractogramme d'un polycristal déformé à 9%

Pour pouvoir étudier la martensite 6R, nous avons donc utilisé des monocristaux. Les échantillons étudiés sont des fils monocristallins de diamètre 1,5 mm mais la martensite 6R peut être obtenue de deux manières :

- en maintenant le fil sous contrainte pendant la mesure
- en piégeant la martensite 6R par stabilisation thermique sous contrainte [Ahlers(7)]. Le fil est maintenu sous contrainte pour avoir 100% de martensite 6R, puis chauffé à 150°C pendant quelques minutes. Quand on relâche la contrainte, le fil reste martensitique.

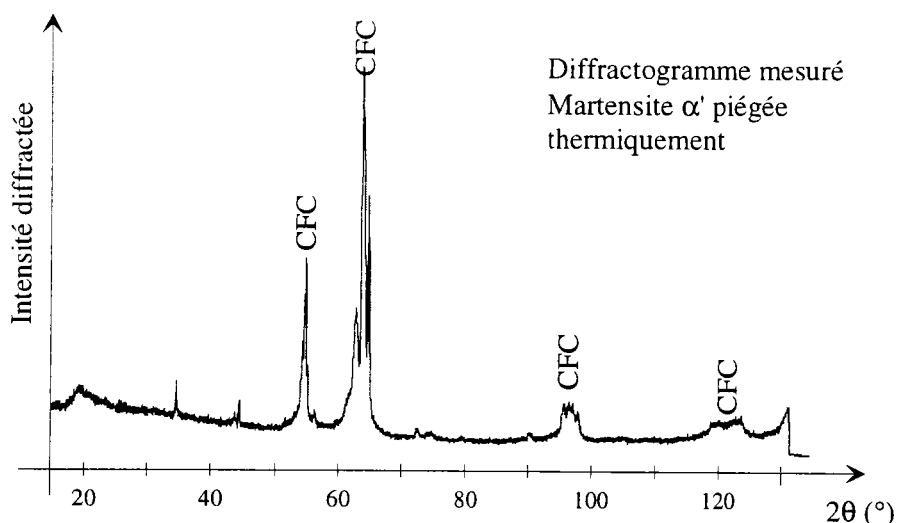


Les échantillons ont été polis de façon à avoir une surface plane de 1,5mm de largeur.

Pour identifier la maille de la martensite α'_1 , nous avons fait des diffractogrammes intégrés 2 axes.

Les mesures ont été faites sur :

- un monocristal maintenu sous contrainte
- et un monocristal de martensite α'_1 stabilisée.


 figure 3-34 : Martensite α' stabilisée

Le diffractogramme mesuré (figure 3-34) est surprenant, les raies ne sont pas bien dessinées, elles sont groupées dans des massifs de raies. **Les positions de ces massifs de raies sont celles d'une structure CFC** (un diffractogramme de CFC est présenté figure 3-37).

Les dédoublements des raies sont dus à une distorsion de la maille CFC. Les angles ne sont pas exactement égaux à 90° et les paramètres a, b, c ne sont pas tout à fait égaux.

D'autre part, le diffractogramme présente des raies de surstructure.

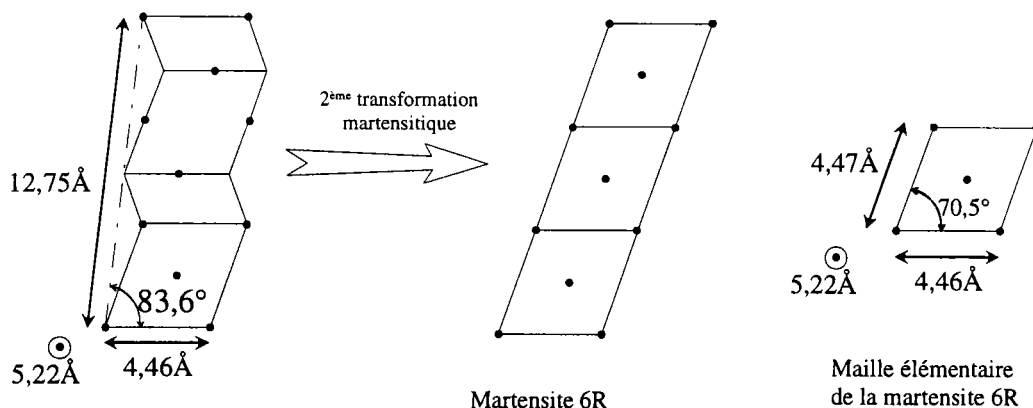


figure 3-35 : Détermination des paramètres de la maille M6R

Si on reprend les paramètres de maille de la martensite 18R (4,46 12,75 5,22) et qu'on cisaille les plans qui restent à cisailer (c'est-à-dire un sur trois), comme le montre la figure 3-35 on obtient les paramètres suivants :

$$a'=4,46 \text{ \AA} \quad b'=4,475 \text{ \AA} \quad c'=5,22 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \gamma=70,5^\circ$$

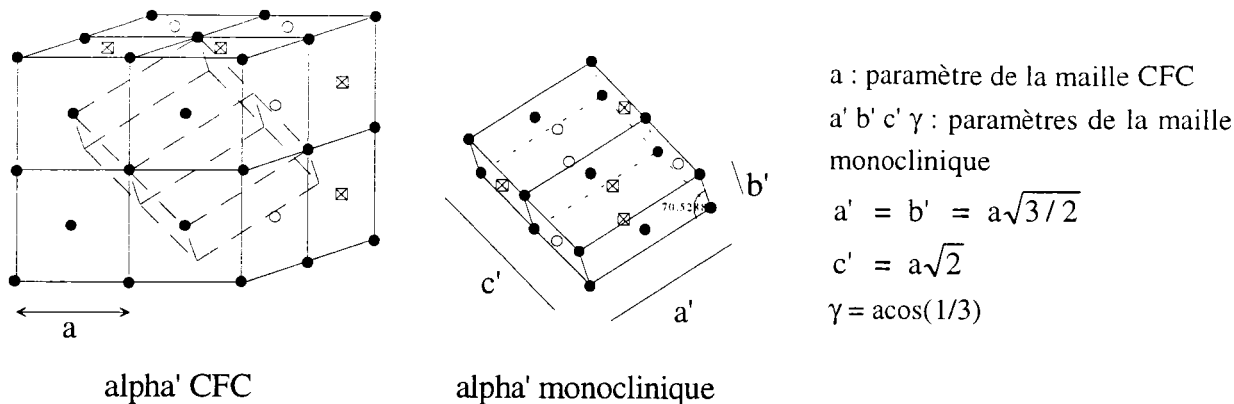


figure 3-36 : La martensite 6R

Un changement de repère permet de constater qu'on a un empilement de type CFC distordu avec une surstructure de paramètre double. La figure 3-36 montre la maille 6R monoclinique en perspective (à droite) et cette même maille inscrite dans un réseau CFC (à gauche) :

A partir des paramètres a' , b' , c' et γ , on calcule les paramètres de la maille CFC, ce calcul donne : $a=3,642 \text{ \AA}$, $b=3,654 \text{ \AA}$ et $c=3,691 \text{ \AA}$. On obtient donc une maille CFC de paramètre moyen $a=3,66 \text{ \AA}$ avec une surstructure de paramètre $2a$.

La comparaison de diffractogrammes mesurés et calculés aurait dû permettre de déterminer les paramètres de maille exacts et donc la distorsion de la maille. Cette méthode n'a pas donné de résultats. La largeur des raies montre une grande densité de défauts. Ces défauts ne sont peut-être pas répartis de façon homogène dans l'échantillon, ce qui gêne l'ajustement des paramètres.

4.1 Etude de la surstructure de la martensite 6R

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre 2, un alliage ternaire cubique faces centrées peut s'ordonner de différentes manières : $A1$, $L1_2$ ou DO_{22} . Ces structures ont des diffractogrammes différents.

Nous présentons les diffractogrammes calculés des structures $A1$, $L1_2$ et DO_{22} à l'aide du logiciel présenté en annexe. Le sous-réseau du cristal est cubique faces centrées de paramètre $a=3,66 \text{ \AA}$, la longueur d'onde est $\lambda=1,937 \text{ \AA}$.

Nous allons donc étudier les mailles suivantes :

- maille totalement désordonnée $A1$
- maille ordonnée $L1_2$
- maille ordonnée DO_{22}

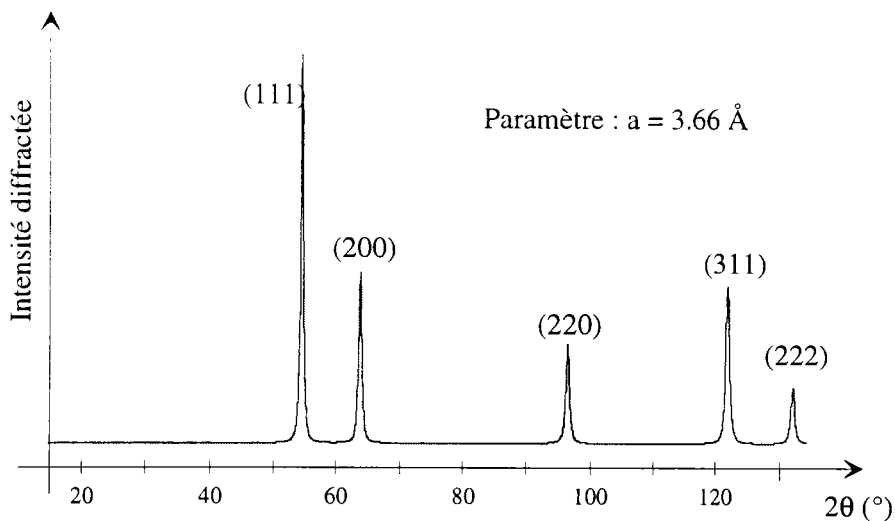


figure 3-37 : Diffractogramme de la maille CFC désordonnée

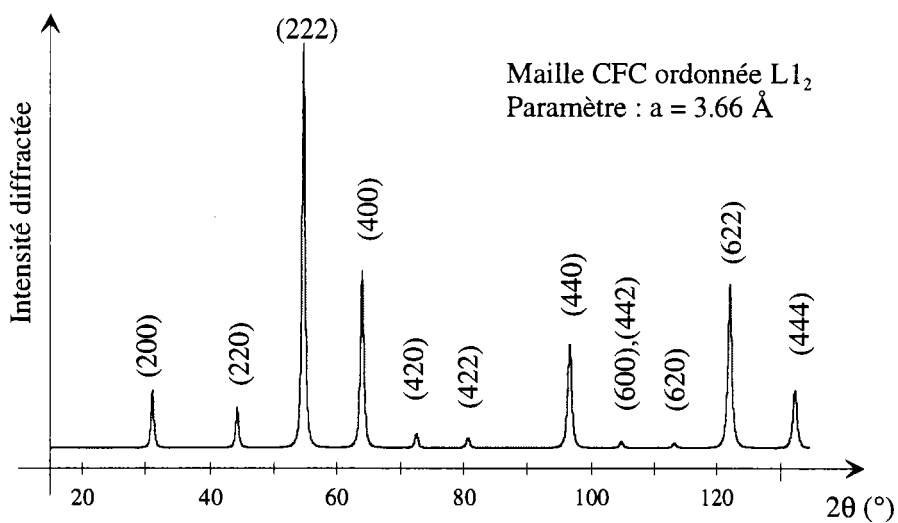


figure 3-38 : Diffractogramme calculé de la maille $L1_2$

On constate que l'ordre $L1_2$ fait apparaître des raies supplémentaires sur le diffractogramme.

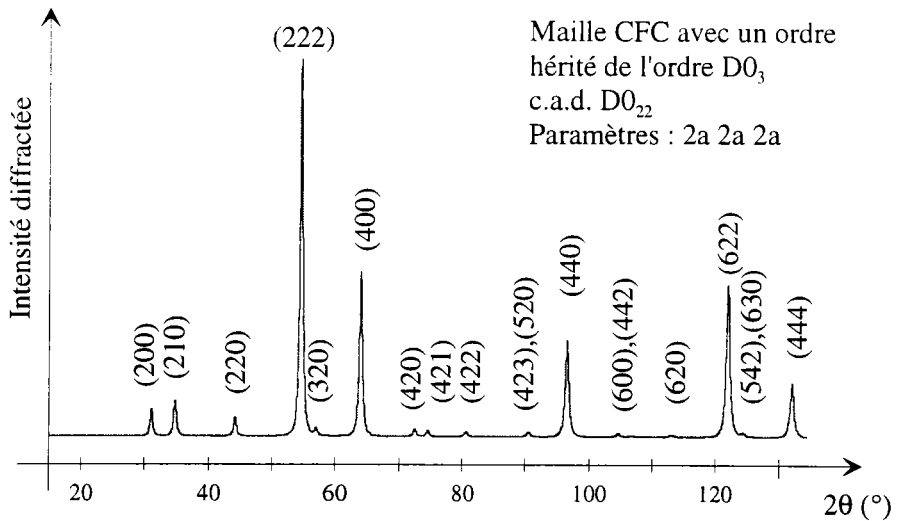


figure 3-39 : Diffractogramme calculé de la maille $D0_{22}$

L'ordre $D0_{22}$ fait apparaître des raies de surstructure qui s'ajoutent au diffractogramme précédent.

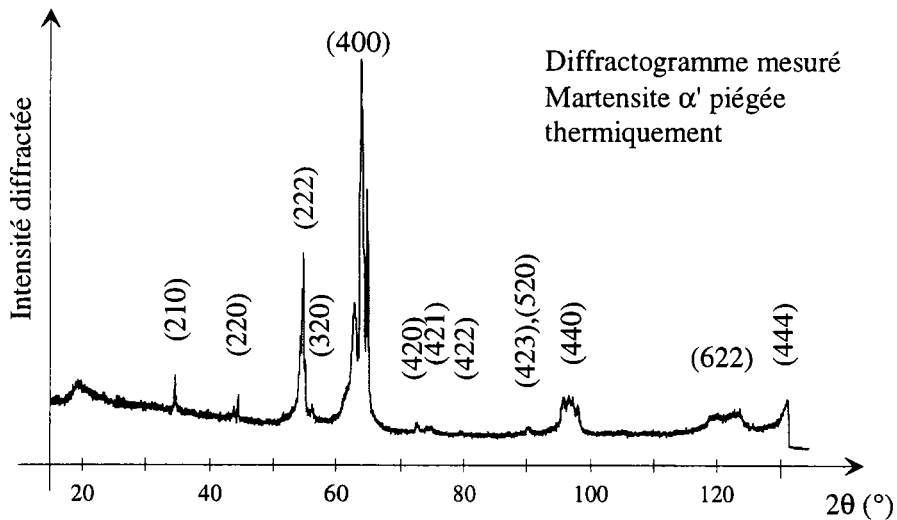


figure 3-40 : Martensite α' stabilisée

Les raies de surstructure permettent de qualifier l'ordre de la martensite $6R$. Le diffractogramme mesuré possède des raies qui ne sont pas présentes sur le diffractogramme calculé pour un ordre $L1_2$ (figure 3-38).

En revanche, il correspond bien au diffractogramme calculé pour un ordre $D0_{22}$ (figure 3-39). Seule la raie à 31° est manquante, ce n'est pas un problème de mesure mais cela doit être dû au matériau lui-même.

La mesure de diffractogrammes intégrés 2 axes sur des monocristaux peut donner des erreurs sur les intensités de raies. Les diffractogrammes ont été obtenus par intégration 2 axes jusqu'à 80° de déclinaison de l'échantillon pour un angle de Bragg de 30° , il peut donc manquer certaines raies.

Une autre mesure a été faite sur un échantillon maintenu sous contrainte. Cette fois-ci, le dispositif de traction nous a empêchés de décliner jusqu'à 80° , il manque donc d'autres raies :

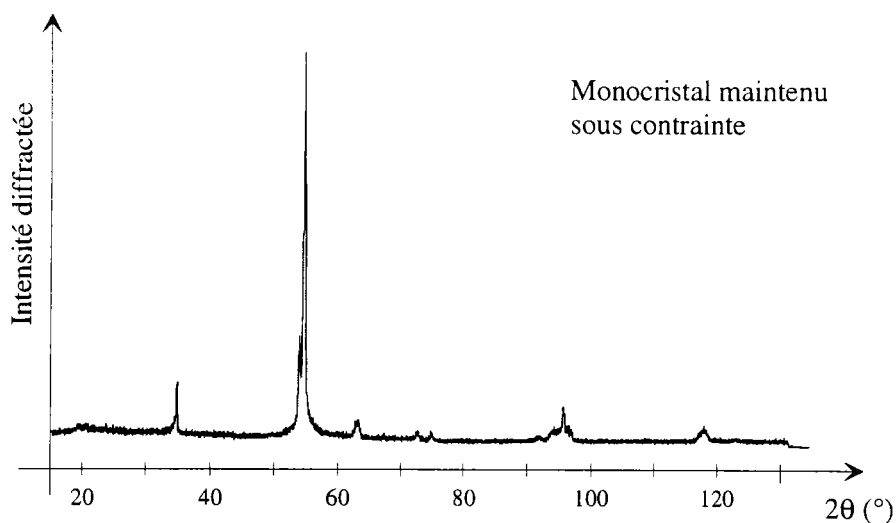


figure 3-41 : Martensite α' maintenue par la contrainte

Conclusion :

La maille de la martensite α'_1 est donc cubique à faces centrées distordue de paramètre $a=3,66 \text{ \AA}$. Il n'a pas été possible de déterminer la distorsion.

Le diffractogramme montre une surstructure proche de l'ordre DO_{22} décrit dans le chapitre 2.

Cet ordre est hérité de l'ordre DO_3 de la phase mère (l'austénite).

Les transformations martensitiques appliquées à une structure DO_3 conduisent effectivement à une structure DO_{22} . Cette observation sera étudiée en détail dans le chapitre 5.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES du chapitre 3

- (1) M. Jurado, T. Castan, ... *Philos. Mag. A* Vol75, N°5, p.1237-1250, (1997)
- (2) W. B. Pearson, "Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys", Pergamon Press, (1958)
- (3) L.E. Tanner D. Schryvers S.M. Shapiro *Materials Science and Engineering*, A127 205-213 "electron microscopy and neutron scattering studies of premartensitic behavior in ordered Ni-Al β_2 phase", (1990)
- (4) S. Belkhala "Elaboration de nouveaux alliages à mémoire de forme basse température type Cu-Al-Be" thèse de l'institut des sciences appliquées de Lyon, (1990)
- (5) R. Berliner, "The diffraction patterns of crystals with layer defects" *Acta Cryst.* A50 p.98-106, (1994)
- (6) F. Saule , A.Tolley , M.Ahlers « The stabilization of 6R martensite in CuZnAl single crystals » *Scripta Met.* Vol 24 1990 p363-368
- (7) C. Lexellent, P. Vacher "Modeling of the pseudo-elastic behavior of polycrystalline shape memory alloys CuZnAl" *Proceedings of plasticity '91* p508
- (8) A. Guinier "Théorie et technique de la radiocristallographie" Dunod Paris 1964 p394
- (9) S. Kajiwara, "Electron microscope study of the crystal structure of the martensite in a copper aluminium alloy", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol 2, N° 8, August 1963
- (10) H. Sato, "Remarks on the structure of martensites in Cu-Al alloys", *Acta. Met.*, Vol 15, August 1967, pp1381
- (11) F. C. Lovey, "HREM imaging conditions for stacking sequences in 18R martensite of Cu-Al Alloys", *Ultramicroscopy* 15 (1984) pp345-356 North-Holland, Amsterdam.

Chapitre 4 :

ÉTUDE DU CYCLAGE DU Cu-Al-Be

On rappelle que l'effet mémoire est probablement dû à la présence de défauts orientés dans l'austénite. Ils créent un champ de contrainte qui favorise la formation d'une variante particulière lors de la transformation martensitique obtenue par refroidissement. Les contraintes résiduelles peuvent donc jouer un rôle important dans les alliages à mémoire de forme.

La diffraction X est une méthode adaptée pour déterminer ces contraintes internes. Elle donne de bons résultats sur des polycristaux à petits grains. Cependant, elle peut être délicate à utiliser sur certains matériaux.

Pour les mesures classiques de détermination de contrainte par diffraction X, on fait l'hypothèse que les grains sont suffisamment petits (donc nombreux) pour qu'une orientation $\phi\psi$ de l'échantillon prise au hasard amène plusieurs grains en position de diffraction. Si les grains sont un peu plus gros, une orientation prise au hasard n'amène pas toujours un grain en position de diffraction, dans ce cas, on peut éliminer les orientations qui n'ont pas donné d'intensité diffractée. Si les grains sont beaucoup plus gros, une orientation $\phi\psi$ prise au hasard n'amène en général aucun plan en position de diffraction, cette fois-ci, la méthode n'est plus utilisable.

Dans un matériau hétérogène, il faut faire la mesure sur un volume de matière suffisant pour qu'il soit représentatif du comportement global du matériau [Noyan (1)].

La diffraction des rayons X permet d'analyser une zone d'environ $1\text{mm}\times 1\text{mm}$. Or, la dimension des grains de notre matériau est d'environ 50 à 80 μm . Il y a donc environ 150 grains dans la zone de mesure, ce qui est insuffisant pour une mesure classique de contraintes.

Les contraintes ne peuvent être mesurées que grain par grain. Pour les polycristaux à gros grains, la seule méthode possible est de **mesurer les contraintes sur chaque grain séparément**.

On parle de contraintes mais en réalité, la méthode utilisée ne permet de mesurer que des déformations du réseau cristallin. Le tenseur des contraintes est obtenu ensuite par le calcul. Le problème est que les déformations mesurées n'ont pas pour seule origine des contraintes d'ordre 1 mais peuvent également venir de certains défauts du réseau cristallin (voir annexe A3). Dans ce dernier cas, le tenseur des contraintes n'est pas tout à fait exact. Nous verrons en fin de chapitre ce qu'il en est dans le cas du Cu-Al-Be.

Nous avons donc développé une méthode de mesure des **déformations** sur les polycristaux à gros grains, elle a été appliquée à la **mesure de la déformation dans deux grains** d'un échantillon après cyclage. Cependant, ces résultats n'ont pas permis de faire évoluer le problème de la fatigue due au cyclage du Cu-Al-Be. C'est pourquoi cette même méthode a **ensuite été appliquée aux monocristaux** avec plus de succès. Elle permet le suivi de la déformation au cours du cyclage puis après un maintien prolongé sous contrainte.

1 Méthode de détermination des déformations internes dans l'alliage Cu-Al-Be

La méthode n'est utilisable que sur des matériaux à gros grains ou sur des monocristaux, la taille du grain choisi ne devra pas être inférieure à environ 0,2 mm pour que l'intensité diffractée soit suffisante.

Au microscope optique, on choisit un grain au milieu de l'échantillon. Ensuite, on place l'échantillon sur le goniomètre. On règle l'échantillon de façon que le faisceau de rayons X irradie principalement le grain choisi puis on fait une figure de pôle qui nous permet d'avoir l'orientation exacte du grain. Cette orientation permettra de calculer l'orientation ϕ, ψ des plans qui seront utilisés pour la mesure de déformation.

1.1 Description de la méthode

1.1.1 Détermination de l'orientation du grain

L'orientation du grain est déterminée à l'aide d'une figure des pôles (220). La raie 220 a été choisie parce qu'elle est la plus intense du diffractogramme, ce qui permet d'avoir suffisamment d'intensité sur la figure de pôles. Le deuxième avantage des plans {220} est qu'ils ont la même orientation que les plans {440} qui seront utilisés pour la mesure du tenseur des déformations. Pour mesurer cette figure de pôles (figure 4-1), on choisit une taille de faisceau très petite (ex: 0,3x0,3mm) pour éviter de voir trop de grains. Les taches non indexées correspondent aux grains voisins du grain visé. Lors de cette mesure, on décline l'échantillon de $\psi=0^\circ$ à $\psi=80^\circ$ par pas de 2.5° en ψ (les angles ϕ et ψ sont définis en annexe figure A13). En raison de la déclinaison, la surface irradiée augmente et couvre de plus en plus de grains.

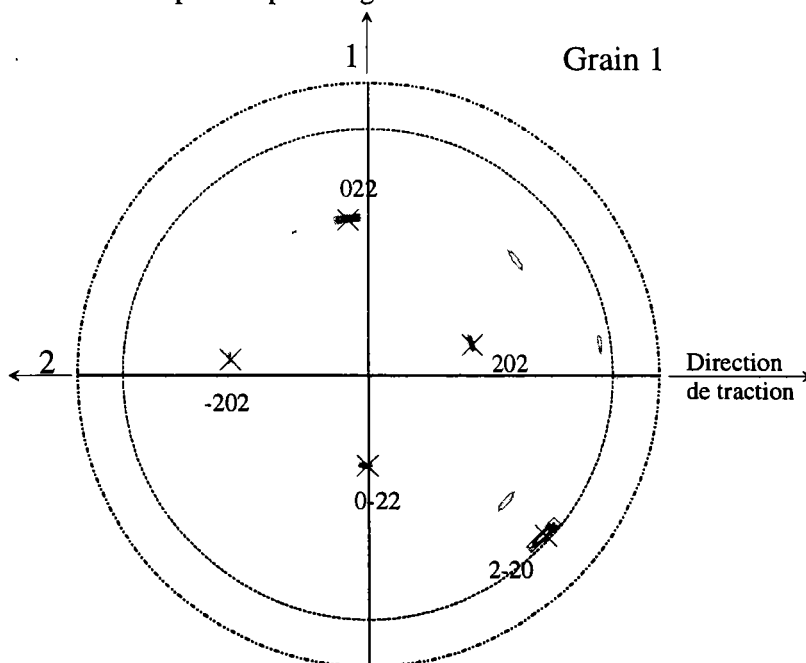
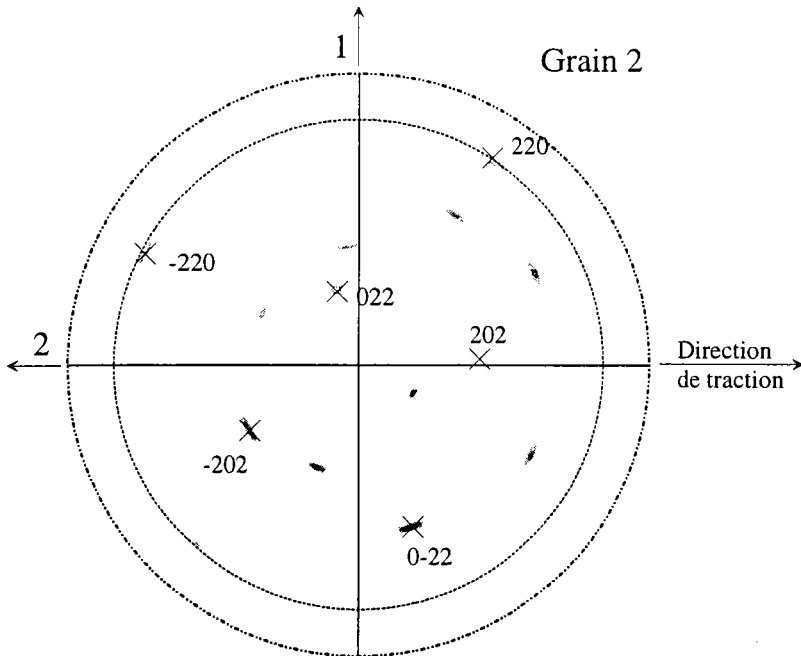
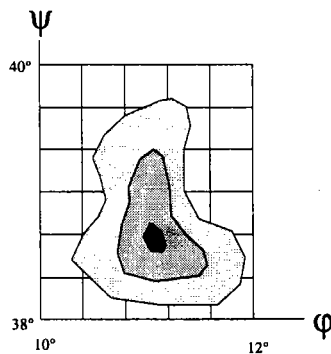


figure 4-1 : Figure de pôles du grain 1**figure 4-2** : figure de pôles du grain 2

A titre d'exemple, voici les figures de pôles qui ont été utilisées pour la mesure de l'orientation de deux grains. Ces figures ont permis la mesure de déformation de deux grains d'un polycristal. Les résultats seront présentés dans la partie suivante.

La connaissance de l'orientation du grain permet ensuite de déterminer l'orientation des plans (440), (511) et (333) qui serviront à déterminer les tenseurs de déformation.

1.1.2 Recherche de la position des raies de diffraction

**figure 4-3** : schéma qui représente un agrandissement d'une tache d'une figure de pôles

Pour chaque "tache" de la figure de pôles, on recherche manuellement l'orientation φ, ψ qui donne l'intensité diffractée maximum.

Ensuite, on fait une intégration en φ de quelques degrés qui permet de balayer toute la "tache" (figure 4-3) et de mesurer la raie de diffraction complète.

Remarque : la présence de martensite gênerait une mesure classique de contrainte par diffraction X car les raies de diffraction de ces deux phases se superposent. Ici, cette difficulté est levée car en faisant des mesures en pointé (intégration en φ de quelques degrés), il y a peu de chances qu'un plan de martensite ait exactement la même orientation que le plan d'austénite visé.

Précision de la position de la raie

Lors de la déclinaison, la surface de l'échantillon irradiée augmente et peut entraîner un élargissement de la raie de diffraction. On peut même observer un déplacement de la raie si le faisceau irradie le bord de l'échantillon.

Ici, il n'y a pas de problème, car seul le faisceau diffracté provenant du grain est pris en compte. Lors de la déclinaison, la surface irradiée augmente mais les grains voisins ne diffractent pas car ils n'ont pas la même orientation (figure 4-4).

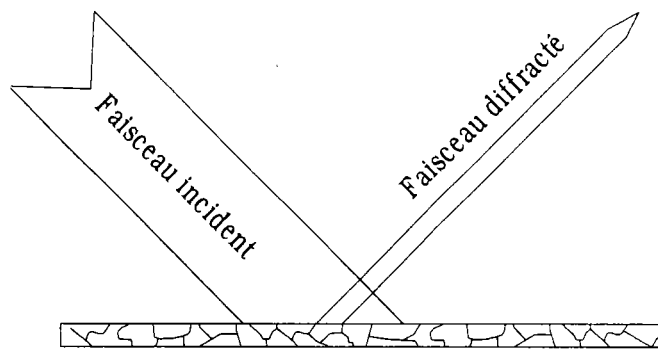


figure 4-4 : seul le grain correctement orienté diffracte

1.1.3 Calcul du tenseur de déformation

La loi de Bragg (annexe A1) nous indique qu'une déformation déplace davantage les raies qui sont situées dans les grands angles du diffractogramme, c'est-à-dire celles dont l'angle 2θ est proche de 180° . De telles raies donnent plus de précision pour le calcul des déformations. C'est pour cette raison que nous avons choisi les raies (440), (511) et (333) qui sont situées respectivement à environ 140° , 120° et 120° également.

Les 6 positions des raies provenant des 6 plans de la famille (440) donnent 6 équations.

Les 16 positions des raies provenant des 12 plans (511) et des 4 plans (333) nous donnent 16 équations mais le système est de dimension 6 (les autres équations ne sont que des combinaisons linéaires des 6 premières).

$$\varepsilon n_i \cdot n_i = \varepsilon_i \quad \varepsilon_i = \frac{\theta_i - \theta_0}{\tan \theta_0}$$

ε : tenseur de déformation ε_i : déformation mesurée dans la direction i (direction de mesure).

θ_0 est la position de référence de la raie (d'une maille non déformée)

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} n_{i1} + \varepsilon_{12} n_{i2} + \varepsilon_{13} n_{i3} \\ \varepsilon_{21} n_{i1} + \varepsilon_{22} n_{i2} + \varepsilon_{23} n_{i3} \\ \varepsilon_{31} n_{i1} + \varepsilon_{32} n_{i2} + \varepsilon_{33} n_{i3} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} n_{i1} \\ n_{i2} \\ n_{i3} \end{pmatrix} = \varepsilon_i \quad i = 1, 2, \dots, n \text{ (6 mesures minimum par plan)}$$

Il y a n équations et 7 inconnues : ε_{ij} et θ_0

On a plus de 7 équations mais le système est de dimension 6, on ne peut donc pas déterminer θ_0 .

Habituellement, pour les calculs des contraintes par RX, on se sert du fait que la contrainte perpendiculaire à la surface de l'échantillon est nulle, ce qui se traduit par : $\sigma_{33} = 0$. Mais pour pouvoir exploiter cette égalité, il faudrait ici utiliser un modèle d'élasticité dans le système cubique car le Cu-Al-Be a un facteur d'anisotropie de 13 sur le module d'Young.

Nous avons choisi de déterminer uniquement les tenseurs de déformation.

En général, la valeur de θ_0 a été déterminée pour l'échantillon brut et a été conservé identique pour la suite, ce qui permet de comparer les résultats entre eux.

Cependant, une expérience peut durer plusieurs jours. Une légère dérive de l'appareillage peut entraîner une modification de θ_0 et fausser les termes de la diagonale du tenseur de déformation.

Les résultats sont donc donnés à une déformation hydrostatique près, c'est-à-dire que les termes de la diagonale du tenseur de déformation sont vrais à une constante près (ε_1+C , ε_2+C et ε_3+C).

1.2 Exemple d'application

Nous avons effectué de nombreuses mesures de déformation sur des **polycristaux**, cependant, elles n'ont pas permis d'aboutir à des conclusions intéressantes ni de faire avancer le problème de la fatigue du Cu-Al-Be. Nous présentons donc un seul exemple d'application qui permettra de confirmer la validité de la méthode de mesure.

L'échantillon est un polycristal AH38 (Ms-20°C) brut recuit à 700°C pendant 1h pour faire grossir les grains. La taille des grains est alors d'environ 0,5 mm.

Nous avons suivi l'évolution de la **déformation élastique piégée** dans deux grains après un cyclage et après un flash thermique.

- échantillon brut
- 20 cycles $0 \Rightarrow 4,5\%$ de déformation
- flash thermique

La mesure de la déformation élastique piégée pourrait nous permettre de connaître l'influence des contraintes sur la martensite résiduelle dans les grains.

Cette déformation est mesurée dans la phase austénitique.

Le tenseur $\underline{\underline{\varepsilon}}$ est donné dans le repère du goniomètre de la figure 4-5.

1.2.1 Cas de l'échantillon brut

Grain 1

raie (440) : $2\theta_0 = 140,7^\circ$

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ & \varepsilon_2 & \varepsilon_{23} \\ & & \varepsilon_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.00 & 0.00 & -0.01 \\ & 0.02 & -0.01 \\ & & -0.05 \end{bmatrix} 10^{-2}$$

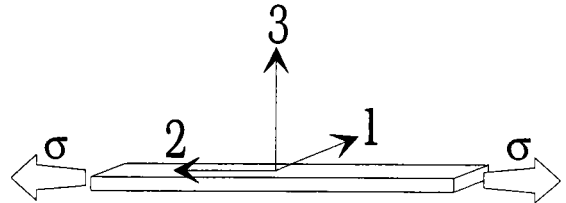


figure 4-5 : Repère goniomètre (ou repère échantillon)

Grain 2

Nous présentons les tenseur $\underline{\underline{\varepsilon}}$ calculés à partir des raies à 140° et 120° . Ce devrait être les mêmes mais ce n'est pas toujours le cas, les différences permettent d'avoir une idée de la précision des résultats.

raie (440) : $2\theta_0 = 140,7^\circ$

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ & \varepsilon_2 & \varepsilon_{23} \\ & & \varepsilon_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.02 & 0.00 & 0.00 \\ & 0.03 & 0.00 \\ & & -0.02 \end{bmatrix} 10^{-2}$$

raies (511)(333) : $2\theta_0 = 119,61^\circ$

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} 0.03 & 0.00 & -0.01 \\ & 0.02 & -0.01 \\ & & -0.01 \end{bmatrix} 10^{-2}$$

Pour l'échantillon brut, les composantes des tenseurs $\underline{\underline{\varepsilon}}$ montrent une déformation faible : de **0,02 à 0,03%** dans la direction de traction. Cette déformation est proche de la limite de résolution de la méthode.

1.2.2 Cas de l'échantillon cyclé

cyclage 20 fois $0 \Rightarrow 4.5\%$

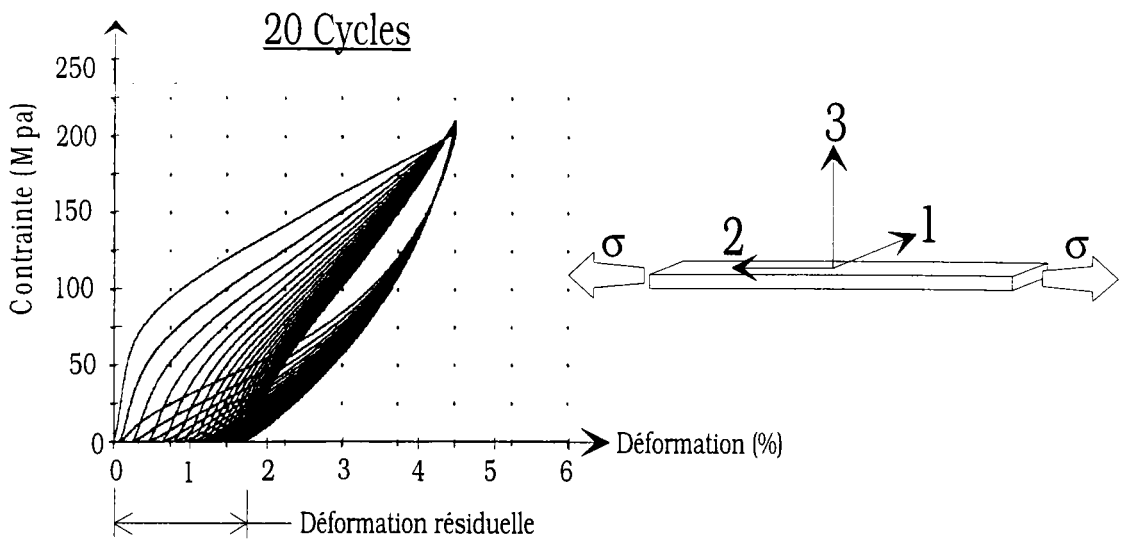


figure 4-6 : Cyclage du polycristal

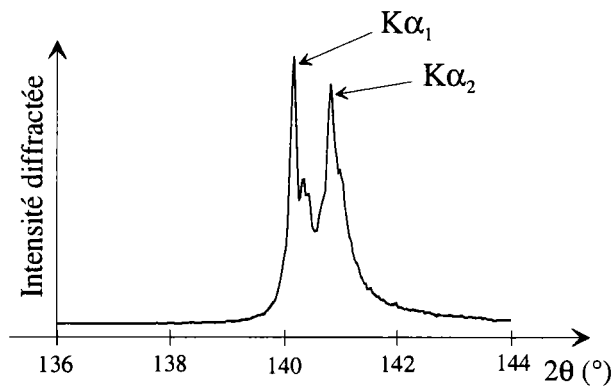


figure 4-7 : Raie de diffraction d'un pôle (440) du grain 1 avant cyclage

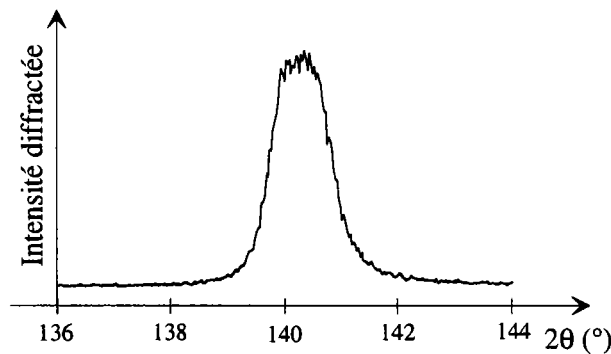


figure 4-8 : Raie de diffraction d'un pôle (440) du grain 1 après 20 cycles

La figure 4-7 et la figure 4-8 montrent l'élargissement de la raie de diffraction dû aux 20 cycles de traction. Cet élargissement est caractéristique de la présence de défauts dans le réseau cristallin.

Les tenseurs de déformation de ce même échantillon sont les suivants :

Grain 1

raie (440) : $2\theta_0 = 140,7^\circ$

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ & \varepsilon_2 & \varepsilon_{23} \\ & & \varepsilon_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0.02 & -0.02 & 0.06 \\ & 0.03 & 0.01 \\ & & 0.12 \end{bmatrix} 10^{-2}$$

raies (511)(333) : $2\theta_0 = 119,61^\circ$

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} -0.06 & -0.07 & 0.01 \\ & 0.06 & -0.01 \\ & & 0.08 \end{bmatrix} 10^{-2}$$

Grain 2

raie (440) : $2\theta_0 = 140,7^\circ$

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ & \varepsilon_2 & \varepsilon_{23} \\ & & \varepsilon_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.07 & 0.03 & 0.01 \\ & -0.01 & -0.06 \\ & & 0.05 \end{bmatrix} 10^{-2}$$

Après un cyclage, la déformation élastique n'a pas augmenté dans la direction de traction, par contre, les autres composantes des tenseurs ont augmenté.

1.2.3 Cas de l'échantillon cyclé + flash thermique

Le flash thermique est souvent utilisé sur les alliages à mémoire de forme, il permet de faire disparaître les plaquettes de martensites ancrées sur les joints de grains. La température est d'environ 400°C pendant environ 3 secondes. Pour comprendre l'effet du flash thermique, il faut se reporter au diagramme σ, T de la figure 1.4 du chapitre 1.

Les plaquettes de martensite sont retenues par des contraintes internes bloquées par des défauts du type dislocation.

Le fait de chauffer l'échantillon permet de s'éloigner du point M_s . Or, la contrainte de transformation martensitique est fonction de la différence de température entre l'échantillon et le M_s , elle est environ de 2MPa par $^\circ\text{C}$.

Quand on chauffe, la contrainte de transformation augmente et les plaquettes de martensite développent une grande force pour retourner en austénite. Le champ de contrainte dû aux dislocations n'est alors plus suffisant pour retenir la martensite, d'autant plus que la température aide éventuellement ces dislocations à se réarranger.

Par contre, la température et le temps du flash ne sont pas suffisants pour restaurer complètement l'échantillon en faisant disparaître tous les défauts dus à une déformation plastique.

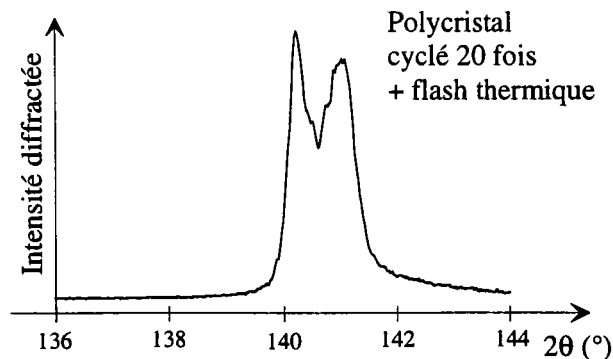


figure 4-9 : Raie de diffraction d'un pôle (440) du grain 1 après 20 cycles et flash thermique

La raie de diffraction présentée figure 4-9 est plus fine, ce qui montre que le flash thermique relaxe les contraintes d'ordre 2 et 3 dans le grain.

Les tenseurs de déformation obtenus sont :

Grain 1

raie (440) : $2\theta_0 = 140,7^\circ$

raies (511)(333) : $2\theta_0 = 119,61^\circ$

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ & \varepsilon_2 & \varepsilon_{23} \\ & & \varepsilon_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0.01 & 0.02 & -0.01 \\ & -0.01 & 0.00 \\ & & -0.07 \end{bmatrix} 10^{-2} \quad \underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} -0.02 & 0.02 & 0.02 \\ & -0.02 & -0.05 \\ & & -0.04 \end{bmatrix} 10^{-2}$$

Grain 2

raie (440) : $\theta_0 = 140,7^\circ$

raies (511)(333) : $\theta_0 = 119,61^\circ$

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ & \varepsilon_2 & \varepsilon_{23} \\ & & \varepsilon_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.00 & -0.01 & -0.03 \\ & 0.00 & -0.02 \\ & & 0.03 \end{bmatrix} 10^{-2} \quad \underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} 0.00 & -0.01 & -0.02 \\ & 0.03 & -0.03 \\ & & 0.01 \end{bmatrix} 10^{-2}$$

Le flash thermique a diminué la valeur des composantes des tenseurs, il permet donc de relaxer une partie de la déformation élastique piégée (déformation d'ordre 1).

Conclusion :

Une traction ou un cyclage produit une déformation élastique résiduelle dans les grains. Cette déformation peut être relaxée en partie par un flash thermique. La déformation élastique piégée dans l'austénite est certainement liée à la présence des plaquettes de martensite résiduelle qui fractionnent les grains d'austénite.

La largeur des raies de diffraction nous a également permis de constater qu'une simple traction produit des défauts dans l'échantillon. L'échantillon relâché conserve de la martensite résiduelle, des défauts dans le réseau cristallin et des déformations résiduelles.

Ces essais ont permis de constater que la méthode de mesure des déformation donne des résultats cohérents mais qui sont difficiles à exploiter. Elles n'ont pas permis de faire avancer le problème de la fatigue du Cu-Al-Be. Pour mieux comprendre la transformation martensitique et en particulier pour étudier les défauts produits par le déplacement de l'interface austénite-martensite nous avons décidé d'étudier les monocristaux.

2 Détermination des déformations internes sur des monocristaux

2.1 Monocristaux cyclés

Courbe de traction au premier cycle

Nous rappelons que la courbe de traction d'un monocristal commence par la déformation élastique de l'austénite (partie 1⇒2 de la figure 4-10). Au point 2, la contrainte de transformation martensitique est atteinte. Une zone de martensite commence à se former. Cette zone s'étend progressivement à tout l'échantillon par déplacement des interfaces β_1/β'_1 .

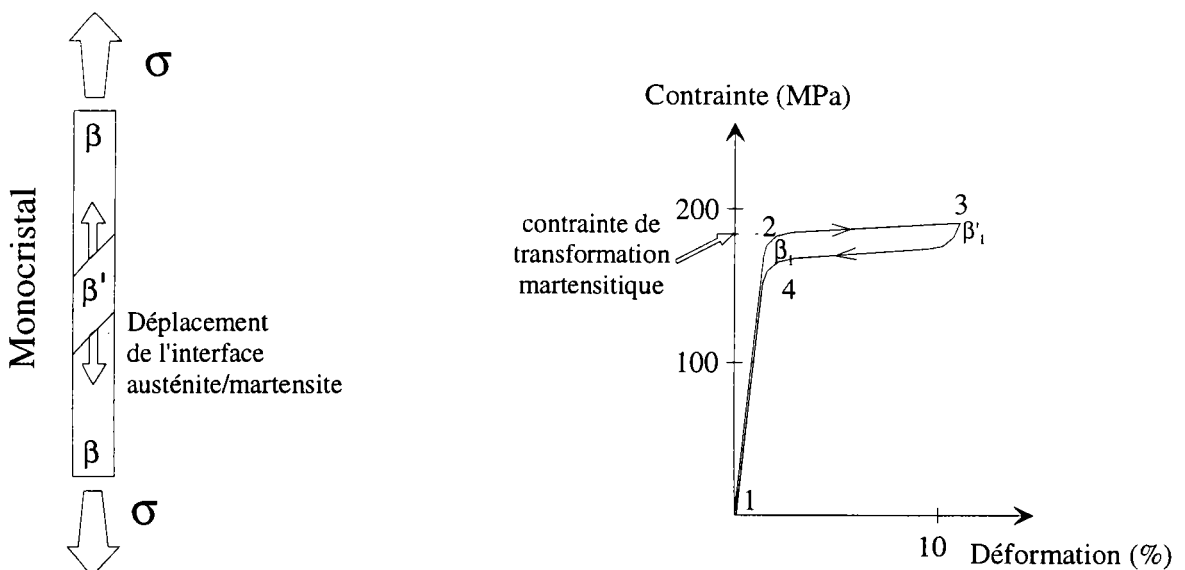


figure 4-10 : courbe de traction d'un monocristal

Evolution de la courbe de traction au cours du cyclage

Des expériences de cyclage austénite⇌martensite ont été réalisées en collaboration avec le Prof. Eberhardt du LPMM. Elles ont montré un abaissement progressif de la contrainte de transformation martensitique σ_t .

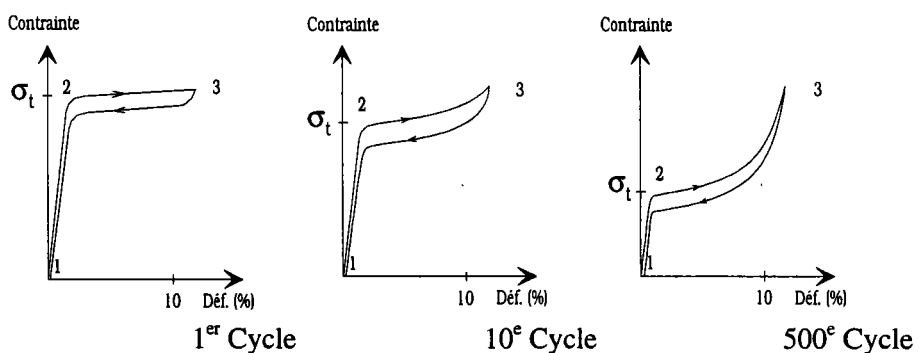


figure 4-11 : diminution de σ_t (courbes schématiques)

La diminution de σ_i au cours du cyclage a déjà été constatée dans le Cu-Zn-Al par plusieurs auteurs. Plusieurs interprétations sont proposées :

- Ahlers et al. (2) ont étudié ce phénomène dans le Cu-Zn-Al. Les forces de friction internes freinent le déplacement des interfaces austénite/martensite et participent peut être à la stabilisation des plaquettes de martensite. Mais ces forces ne peuvent pas expliquer la diminution de σ_i . Pour expliquer la diminution de σ_i , ils proposent une hypothèse de diffusion atomique en phase martensitique qui modifie l'ordre à courte distance de cette phase.
- D.O. Roqueta (3) a étudié le cyclage de monocristaux de Cu-Zn-Al. Il a également constaté une diminution de σ_i au cours du cyclage. Il a remarqué que la présence de précipités ne peut être évitée même après une trempe à l'eau. Le passage à de multiples reprises de l'interface austénite/martensite sur le précipité provoque des amas de dislocations autour de lui. Le champ de contraintes dû à ces dislocations finit par être suffisant pour bloquer de la martensite résiduelle de chaque côté du précipité.

La différence de comportement entre un échantillon cyclé et non cyclé devrait se traduire par une différence dans le réseau cristallin. C'est pourquoi nous avons étudié par diffraction X un échantillon non cyclé puis un échantillon cyclé. Nous avons constaté que l'échantillon cyclé avait une déformation résiduelle, nous allons décrire ces expériences.

Dans la partie 1, nous présentons deux manipulations faites sur deux monocristaux différents :

- dans la première, on étudie l'effet de 500 cycles sur le réseau cristallin du monocristal,
- dans la seconde, on étudie un autre monocristal à différentes étapes du cyclage.

Mais auparavant, nous allons préciser quelles sont les précautions à prendre dans le choix du monocristal.

Cyclage d'un cristal qui a un joint de grain (bicristal)

Les cristaux ont une longueur de 1 mètre, ils peuvent présenter quelques joints de grains. Ces joints peuvent être transversaux ou longitudinaux. On essaye de choisir une partie du cristal qui ne présente pas de joint. Quand ce joint est longitudinal et que la désorientation des deux cristaux est faible, il est difficile à voir, même après un polissage et une attaque.

Nous avons étudié le cyclage d'un bicristal présentant un joint de grain longitudinal. Le passage de l'interface austénite/martensite sur le joint lors du cyclage génère peut-être des défauts qui devraient se traduire par un élargissement des raies de diffraction.

Les deux grains ont une direction [100] dans l'axe du fil mais ils sont désorientés de 42°. Les mesures ont été faites sur l'un des grains juste à côté du joint.

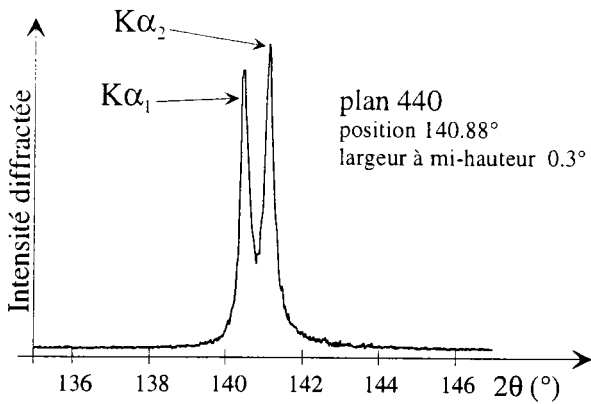


figure 4-12 : Monocrystal brut

Ci-contre, voici ces mêmes raies (440) après 200 cycles à $\epsilon=10\%$ de déformation. Elles se sont élargies et donnent l'impression de former une raie unique (figure 4-13).

Ce profil a une largeur à mi-hauteur d'environ $1,7^\circ$, une séparation $K\alpha_1-K\alpha_2$ donne des raies d'environ 1° de largeur.

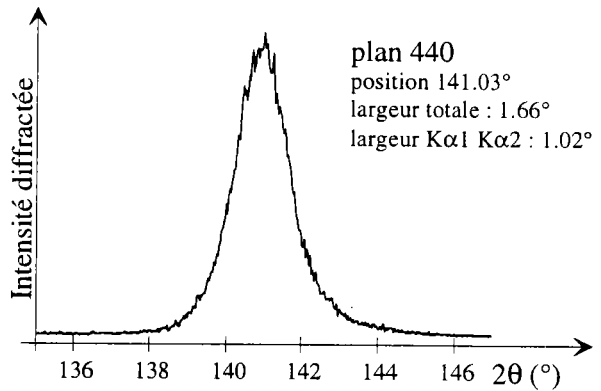


figure 4-13 : Monocrystal cyclé 200 fois

Les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ se sont donc élargies de $0,7^\circ$, ce qui indique la présence de défauts dans le réseau cristallin. Si on suppose que ce sont des dislocations, la méthode de Wilkens présentée en annexe permet de déterminer leur densité. Le calcul nous donne une densité d'environ 2.10^{10}cm/cm^3 .

La présence d'un joint de grain produit des défauts lors du cyclage austénite \Leftrightarrow martensite. Pour la suite, nous avons donc pris les précautions nécessaires pour choisir un cristal sans joint de grain. Des figures de pôle ont été faites sur tous les échantillons choisis par la suite. Celles-ci montrent qu'il n'y a pas de sous-joints de grains, en tout cas dans la limite de la désorientation mesurable (qui est d'environ 2°).

Cette expérience avait pour but d'étudier l'élargissement des raies mais nous avons également remarqué un **déplacement** important de ces raies que nous ne pouvons pas expliquer pour l'instant. Pour tenter de trouver l'origine de ce déplacement, nous avons étudié un monocrystal cyclé qui ne présente pas joint de grain. Cette expérience permettra de savoir si le joint de grain et les défauts introduits lors du cyclage sont à l'origine de ce déplacement des raies.

2.1.1 Etude d'un monocristal cyclé 500 fois

L'échantillon est un monocristal brut d'élaboration dont le point Ms est d'environ -95°C.

Nous avons cyclé ce monocristal 500 fois en relevant les courbes de traction des cycles 1, 20, 50, 100, 200 et 500. Ces courbes nous ont permis de tracer l'évolution de la contrainte de transformation en fonction du nombre de cycles. La courbe est présentée sur la figure 4-14.

N° cycle	1	20	50	100	200	500
Contrainte σ_t (Mpa)	215	200	185	167	163	144

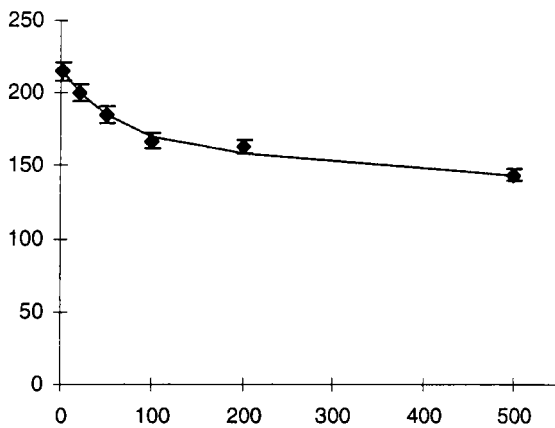


figure 4-14 : Evolution de σ_t au cours du cyclage

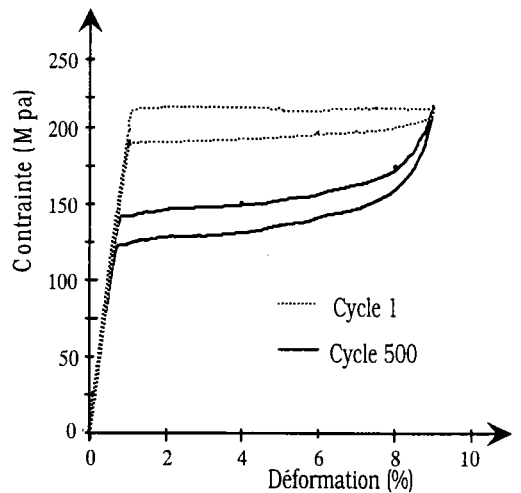


figure 4-15 : courbes de traction des cycles 1 et 500

Le seuil σ_t de transformation martensitique passe de 215 MPa à 144 MPa après 500 cycles.

Nous allons maintenant effectuer des mesures par diffraction X de notre matériau pour voir si on peut relier cet abaissement du seuil σ_t à des paramètres microstructuraux.

Analyse de l'échantillon par diffraction :

Nous avons analysé les échantillons avec la même technique que celle présentée en début de chapitre pour la mesure du tenseur de déformation grain à grain.

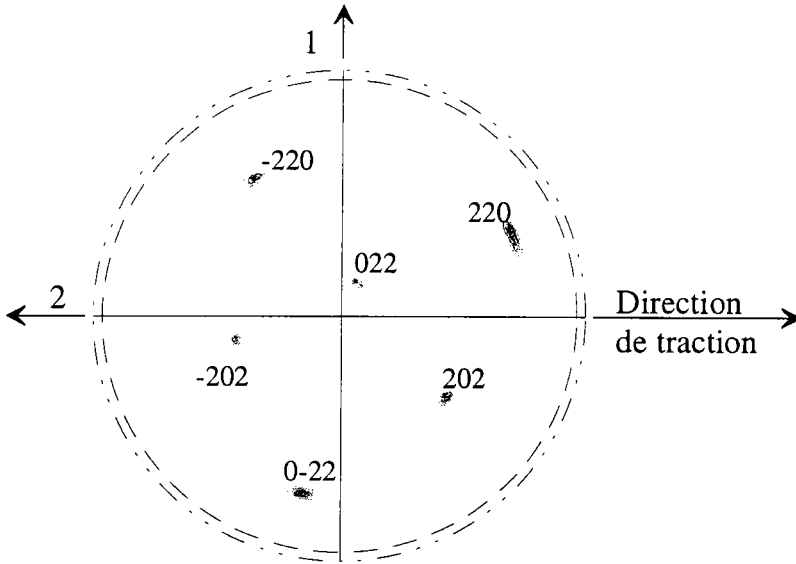


figure 4-16 : figure de pôles du monocristal

Nous commençons par mesurer la figure de pôle du monocristal pour connaître son orientation (figure 4-16). Cette orientation nous sera utile pour aller viser la raie de diffraction de chaque plan (440).

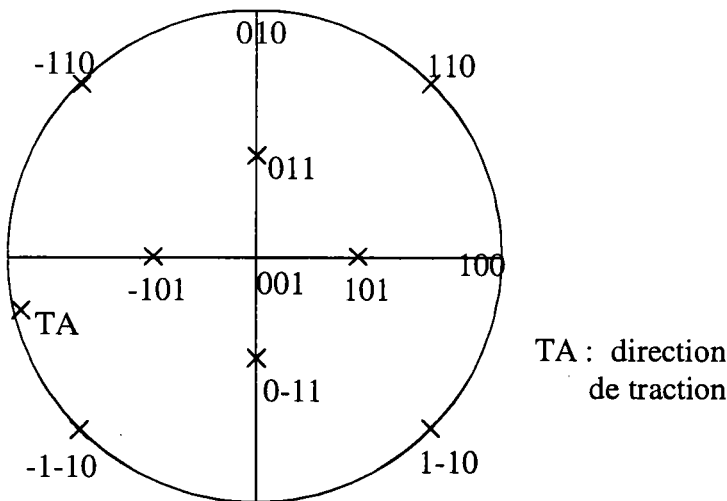


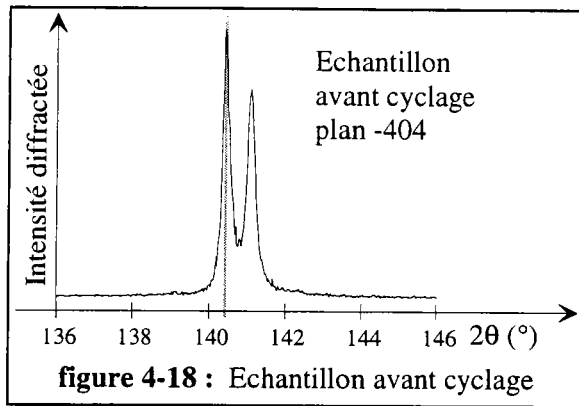
figure 4-17 : orientation de la direction de traction dans le repère du cristal

Par convention, on représente plutôt la direction de traction dans le repère du cristal. Cette direction est représentée sur la figure 4-17.

L'axe des monocristaux, c'est-à-dire l'axe de traction, est proche de la direction [100] du système cubique centré.

Pour chaque plan, on recherche manuellement l'orientation $\varphi\psi$ qui donne l'intensité diffractée maximum. Puis on mesure la raie de diffraction en faisant une petite intégration en φ

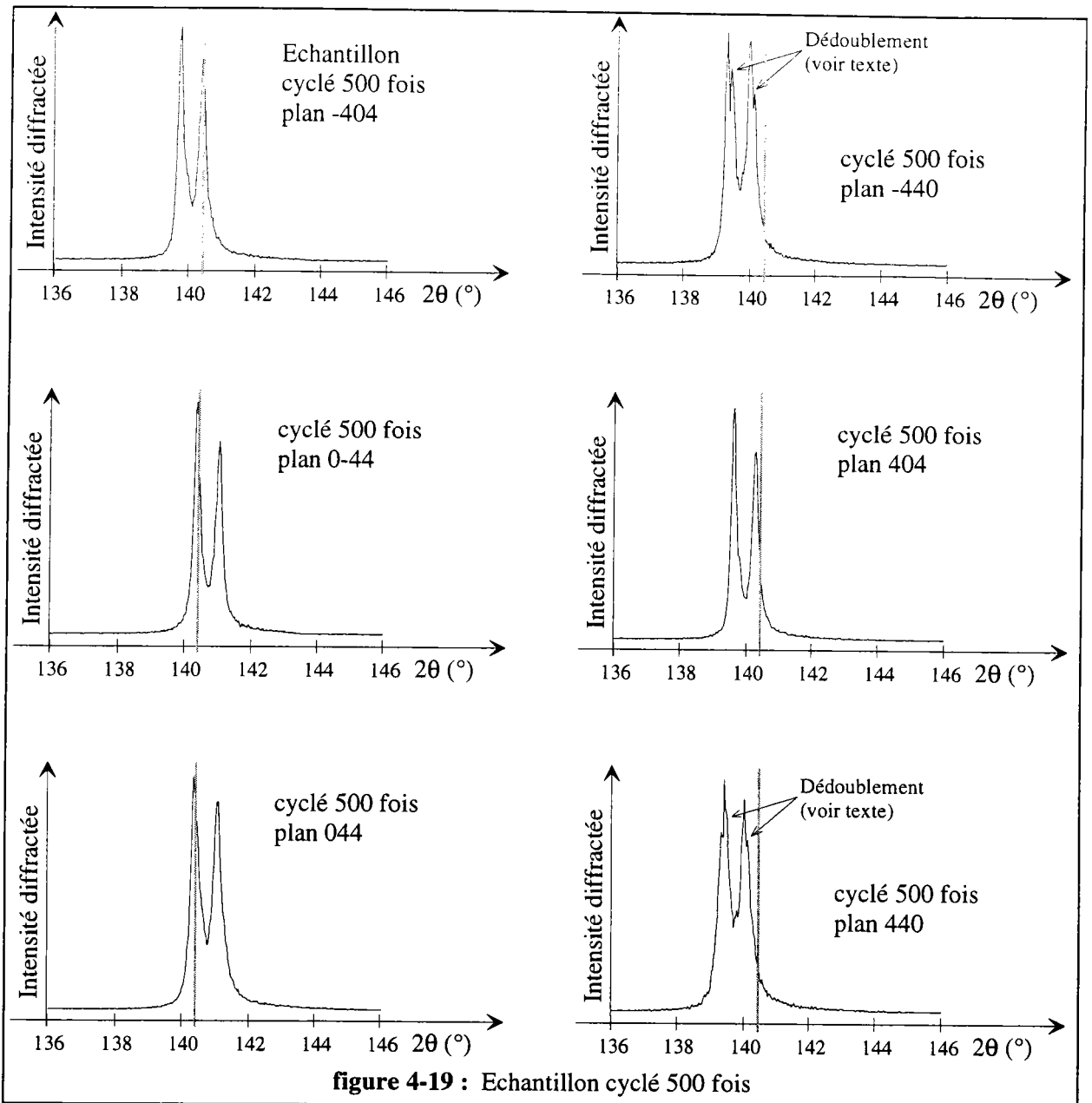
Nous avons mesuré la raie de diffraction correspondant à chaque plan de type 440 avant et après le cyclage du monocristal.



Nous ne présentons que la raie de diffraction du plan (-404) du matériau avant cyclage sur la figure 4-18.

Les autres plans de la famille {440} donnent des raies à la même position 2θ (à $0,05^\circ$ près).

Nous présentons maintenant (figure 4-19) les raies de diffraction des différents pôles (440) de l'échantillon cyclé 500 fois.



Nous pouvons déjà faire trois remarques sur les raies de diffraction présentées ci-dessus :

- Sur un monocristal parfait, le cyclage ne produit pratiquement aucun élargissement mesurable des raies de diffraction alors que nous avons vu précédemment que la présence d'un joint de grain élargissait les raies.
- Ces raies sont à des positions 2θ très différentes (sur l'échantillon non cyclé, toutes les raies des plans de la famille $\{440\}$ étaient à la même position). L'écart peut aller jusqu'à 1° , ce qui correspond à une déformation élastique très importante.
- Ces déplacements de raies pourraient être dus à une déformation élastique provoquée par une contrainte mais ici, le monocristal n'est pas sous contrainte.
- Certaines raies se séparent en 2 ou en 3, ceci pourrait provenir de zones de déformation différente dans l'échantillon.

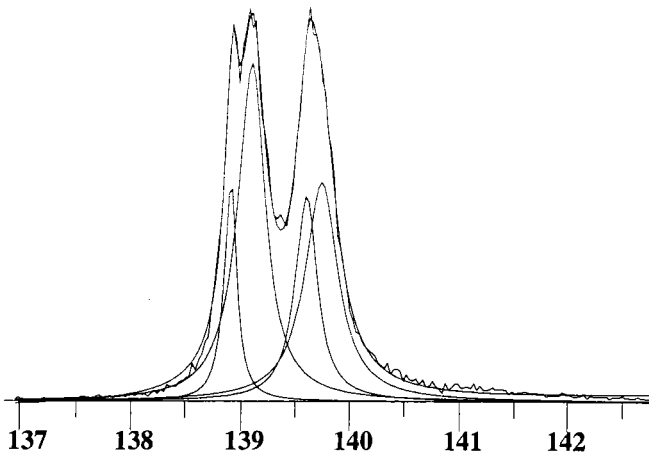


figure 4-20 : Séparation des raies du profil

Ci-contre, nous avons effectué un lissage du profil de diffraction de la raie 440 de la figure 4-19.

Le lissage de la figure 4-20 montre la présence de deux groupes de raies ($K\alpha_1, K\alpha_2$) séparés d'environ $0,15^\circ$. Cet écart correspond à une déformation d'environ $0,05\%$.

Les raies se sont donc déplacées suite au cyclage, leur position peut nous permettre de déterminer le tenseur de déformation du matériau.

Méthode de mesure du tenseur de déformation par diffraction X

La méthode est la même que celle qui a été utilisée pour déterminer le tenseur de déformation d'un grain dans les polycristaux (cf. début de chapitre).

Les 6 positions des raies provenant des 6 plans de la famille (440) nous donnent 6 équations.

Il y a 6 équations et 7 inconnues : ϵ_{ij} et θ_0

Habituellement, pour les calculs des contraintes par RX, on utilise le fait que la surface est libre de contrainte, ce qui se traduit par $\sigma_{33} = 0$. Cette équation supplémentaire permet de déterminer θ_0 . Mais ici, cette condition n'est pas utilisable car $\sigma_{ij} = 0$. L'échantillon tout entier est libre de contrainte.

Le θ_0 a été choisi arbitrairement pour l'échantillon brut et a été conservé identique pour la suite. Les résultats sont donc exacts à une déformation hydrostatique près.

Application à l'échantillon cyclé :

Avant cyclage : (dans le repère du cristal)

$$\underline{\underline{\epsilon}} = \begin{bmatrix} \epsilon_1 & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ & \epsilon_2 & \epsilon_{23} \\ & & \epsilon_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0.003 & -0.003 & 0.003 \\ & -0.009 & 0.000 \\ & & 0.009 \end{bmatrix} 10^{-2} \quad \theta_0 = 140,44^\circ \text{ (1,2,3 : repère de la figure 4-17)}$$

Après cyclage (repère du cristal) :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ & \varepsilon_2 & \varepsilon_{23} \\ & & \varepsilon_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.53 & -0.005 & 0.000 \\ & 0.12 & 0.003 \\ & & -0.09 \end{bmatrix} 10^{-2} \quad \theta_0 = 140,44^\circ \quad (\text{à une déformation hydrostatique près})$$

Le tenseur de déformation $\underline{\underline{\varepsilon}}$ est donné dans le repère du cristal de la figure 4-17.

La direction de traction est proche de la direction [100] du système cubique donc ε_1 est pratiquement la déformation dans la direction de traction.

$\underline{\underline{\varepsilon}}$ montre un allongement de 0,5 % de la maille dans la direction 1, de 0,12 % dans la direction 2 et une contraction de 0,09 % dans la direction 3.

Les déformations ε_1 , ε_2 et ε_3 ne doivent pas être regardées en absolu car le θ_0 n'est peut-être pas tout à fait exact. Une erreur sur le θ_0 revient à ajouter une constante identique sur les termes de la diagonale du tenseur. Par contre, les différences entre ε_1 , ε_2 et ε_3 sont significatives.

Conclusion

Le tenseur $\underline{\underline{\varepsilon}}$ montre que le cyclage produit une déformation très importante du réseau cristallin.

L'échantillon n'est plus sous contrainte et pourtant, il subsiste une déformation qui ressemble à une déformation résiduelle.

Les différences entre ε_1 , ε_2 et ε_3 montrent une forte distorsion orthorhombique du réseau cristallin.

2.1.2 Evolution de la déformation résiduelle en fonction du nombre de cycles

L'échantillon mesuré est un autre monocristal $M_s = -95^\circ\text{C}$

Nous ne présentons pas la figure de pôle du monocristal mais seulement les plans et les directions de la transformation martensitique (figure 4-21). Ces orientations ont été déterminées au microscope optique. Si l'axe de traction est du type (110), quatre variantes de martensite sont équiprobables mais ici, l'axe de traction est décalé de quelques degrés, il se forme donc une seule variante.

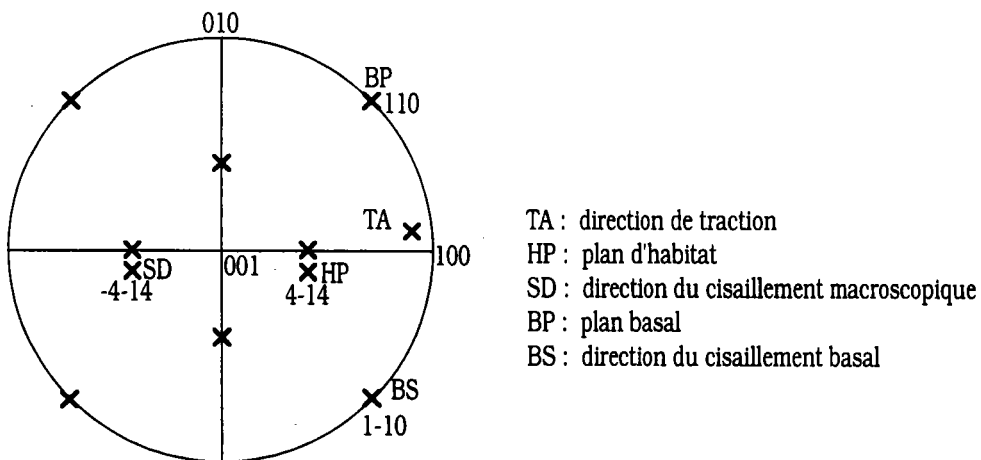


figure 4-21 : Directions et plans de la transformation martensitique

Nous avons effectué des cycles pseudo-élastiques sur un monocristal et nous avons mesuré la déformation de la maille par RX à chaque étape. Chaque point demande une journée de manipulations.

La valeur de $2\theta_0$ a été déterminée de façon à obtenir des composantes $\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3$ proches de zéro pour l'échantillon non cyclé. Cette valeur $2\theta_0=140,60^\circ$ a été conservée pour le calcul des tenseurs de déformation de l'échantillon cyclé.

A 50 cycles, le tenseur de déformation est le suivant :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ & \varepsilon_2 & \varepsilon_{23} \\ & & \varepsilon_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,239 & 0,003 & 0,003 \\ & 0,011 & -0,005 \\ & & -0,183 \end{bmatrix} 10^{-2} \quad 2\theta_0=140,60^\circ$$

On observe une dilatation de la maille suivant l'axe 1 et une contraction suivant l'axe 3. La valeur $\varepsilon_1-\varepsilon_3$ est donc représentative de la déformation de la maille. La déformation $\varepsilon_1-\varepsilon_3$ a été mesurée en fonction du nombre de cycles et présentée dans le tableau ci-dessous.

Cycle	0	1	10	25	50
Déformation $\varepsilon_1-\varepsilon_3$ (%)	-0,013	0,006	0,144	0,291	0,422

La direction de traction est proche de la direction [100] du système cubique donc ε_1 est pratiquement la déformation dans la direction de traction (ε_1 est la déformation donnée dans le repère du cristal de la figure 7.11).

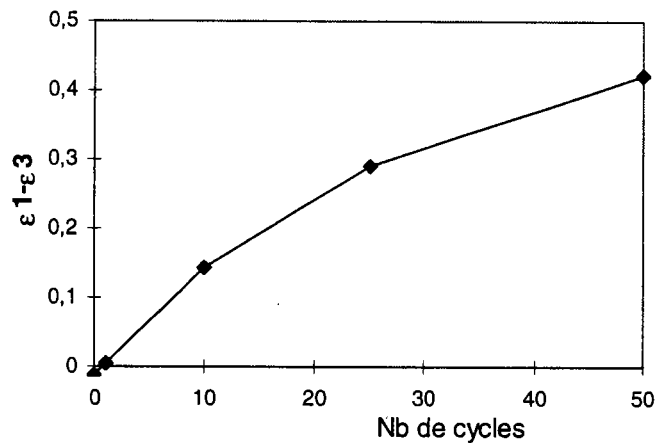


figure 4-22 : Déformation ε_1 de la maille en fonction nombre de cycles

Le réseau cristallin se déforme progressivement au cours du cyclage. Cette déformation semble croître de façon asymptotique (figure 4-22).

2.1.3 Influence d'une trempe sur la contrainte de transformation

Nous avons déjà dit que le cyclage produit un abaissement progressif de la contrainte de transformation martensitique σ_t .

Le seuil σ_t diminue encore plus franchement si l'échantillon a été préalablement trempé à l'eau depuis 700°C, il passe de 200 MPa à 80 MPa pour 250 cycles (figure 4-16 b).

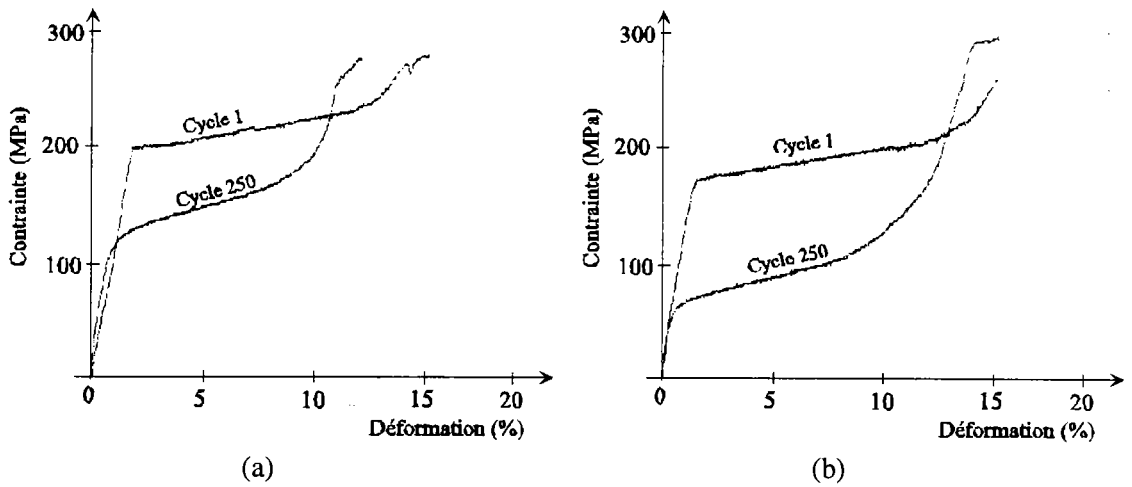


figure 4-23 : Courbe de traction des 1^{er} et 250^{ème} cycle échantillon non trempé (a) et d'un échantillon trempé (b)

2.2 Monocristaux maintenus en traction

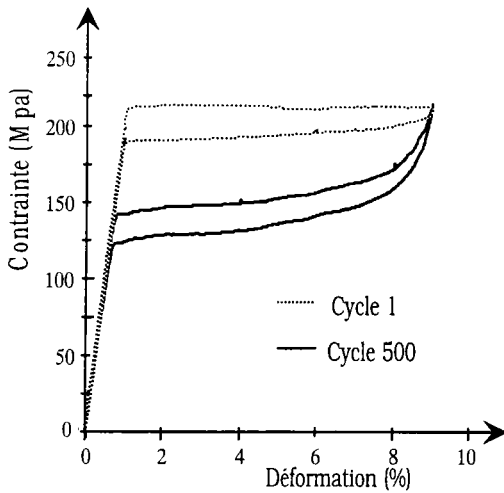


figure 4-24 : Courbes de traction des cycles 1 et 500

La courbe de traction d'un monocristal cyclé (figure 4-24) montre que la transformation martensitique ne se fait plus à contrainte constante.

Nous rappelons que le palier horizontal de la courbe de traction correspond au déplacement des interfaces β_1/β'_1 (figure 4-25). La partie de l'échantillon qui se transforme la première en martensite correspond donc à la partie gauche du palier horizontal. De la même façon, la partie qui se transforme la dernière correspond à la partie droite du palier, cette partie reste moins longtemps en martensite que l'autre.

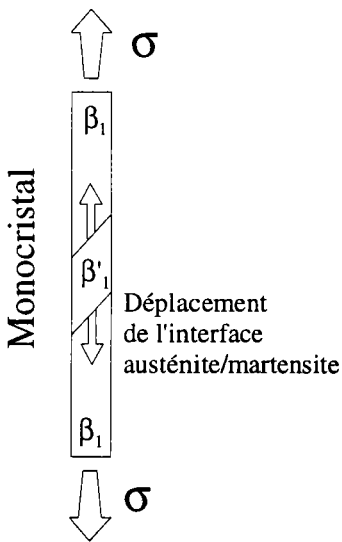


figure 4-25 : Déplacement des interfaces austénite/martensite

Au 500^{ème} cycle, la partie qui reste le plus de temps en martensite a une contrainte de transformation moins élevée que le reste de l'échantillon. Cela nous a conduit à penser que la diminution de la contrainte de transformation pourrait être due au temps de maintien en phase martensitique.

Nous avons donc effectué des expériences complémentaires pour voir si c'est le cyclage ou le temps de maintien en martensite qui produit la déformation de l'austénite.

Dans cette partie, nous présentons deux manipulations qui font intervenir le temps de maintien en traction en phase martensitique :

- la première permettra de voir si un maintien sous contrainte en martensite produit une déformation résiduelle similaire à celle que produit un cyclage,
- la deuxième étudie l'effet d'un recuit à 130°C pendant 1h sur un monocristal cyclé.

2.2.1 Mise en évidence d'une déformation résiduelle due au temps de maintien en traction

L'échantillon est un fil monocristallin $M_s=95^\circ\text{C}$ d'axe proche de la direction [100] du cube.

Ce monocristal a été tiré à 10%, donc totalement transformé en martensite, et maintenu en traction pendant 24h à 75°C (à déformation imposée).

Il a ensuite été relâché et nous avons déterminé $\underline{\underline{\varepsilon}}$.

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} 0.12 & -0.01 & -0.01 \\ & -0.10 & 0.01 \\ & & 0.00 \end{bmatrix} 10^{-2} \quad (\text{à une déformation hydrostatique près})$$

ε_1 est pratiquement la déformation dans la direction de traction.

Le tenseur de déformation obtenu ressemble beaucoup à celui d'un monocristal cyclé.

ε_2 et ε_3 peuvent être permutés car ce sont les axes perpendiculaires à la direction de traction. Les symétries du cristal font que quatre variantes sont équiprobables, la contraction peut se faire suivant l'axe 2 ou l'axe 3.

Conclusion

Le fait de maintenir le monocristal sous contrainte à l'état martensitique produit le même type de déformation résiduelle qu'un cyclage.

A température ambiante, un maintien en traction 24h ne produit pratiquement pas de déformation. Par contre, à 75°C , la même expérience produit une déformation mesurable. La température semble donc accélérer le phénomène.

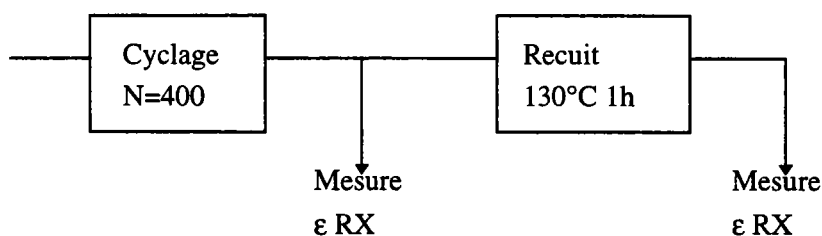
2.2.2 Disparition de la déformation résiduelle après un recuit à 130°C pendant 1h

L'échantillon est un fil monocristallin $M_s=95^\circ\text{C}$.

Il a été cyclé 400 fois à 100% de martensite puis mesuré par diffraction X.

Il a ensuite été recuit à 130°C pendant 1h et mesuré à nouveau par diffraction X.

Le but de cette expérience n'est pas d'étudier une cinétique de restauration mais uniquement de voir si un recuit à 130°C produit un effet.



Mesure du tenseur de déformation après cyclage :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ & \varepsilon_2 & \varepsilon_{23} \\ & & \varepsilon_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.356 & 0.003 & -0.005 \\ & 0.016 & 0.002 \\ & & -0.295 \end{bmatrix} 10^{-2} \quad \theta_0 = 139,68^\circ$$

(à une déformation hydrostatique près)

ε_1 est pratiquement la déformation dans la direction de traction.

Ce tenseur montre une grande différence de paramètre de maille entre l'axe 1 et l'axe 3. Cette différence est de 0,65%.

Le tenseur de déformation du monocristal recuit à 130°C pendant 1h a été déterminé pour deux valeurs de θ_0 :

$$\text{ou } \underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ & \varepsilon_2 & \varepsilon_{23} \\ & & \varepsilon_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.115 & -0.005 & -0.013 \\ & 0.106 & 0.002 \\ & & 0.013 \end{bmatrix} 10^{-2} \text{ pour } \theta_0 = 139,68^\circ$$

(à une déformation hydrostatique près)

Nous avons remarqué que tous les termes de la diagonale du tenseur de déformation sont positifs, ce qui serait le résultat d'une augmentation du volume de la maille! En fait nous avons déjà vu que les résultats sont donnés à une déformation hydrostatique près car le θ_0 n'est peut être pas tout à fait exact. Les mesures n'ont pas été faites le même jour et il est probable qu'une légère dérive des réglages du goniomètre se soit produite.

Le tenseur de déformation a donc été recalculé avec un θ_0 différent :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ & \varepsilon_2 & \varepsilon_{23} \\ & & \varepsilon_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.058 & 0.0048 & -0.013 \\ & 0.048 & -0.0016 \\ & & -0.045 \end{bmatrix} 10^{-2} \text{ pour } \theta_0 = 139,50^\circ$$

(à une déformation hydrostatique près)

Après le recuit, les différences de paramètres de maille se sont nettement estompées. La différence de entre l'axe 1 et l'axe 3 est cette fois-ci de 0,1 % seulement (à comparer avec 0,65% mesuré précédemment).

Conclusion

Le tenseur de déformation du monocristal cyclé montre une importante déformation du réseau cristallin. Par contre le recuit a permis de faire disparaître une grande partie de cette déformation.

Un recuit à une température aussi basse que 130°C suffit à faire disparaître presque totalement la déformation orthorhombique.

Cela fait penser à un phénomène de diffusion à courte distance. En effet, la température est basse et le temps est court, la distance de diffusion doit donc être très faible.

130°C correspond pour Cu-Al à la température d'élimination des lacunes de trempe, ce qui renforce l'hypothèse de diffusion.

Bilan du cyclage des monocristaux :

- Le cyclage des monocristaux produit une diminution progressive de la contrainte de transformation martensitique.
- Le cyclage produit également un déplacement des raies de diffraction qui est interprété par une déformation du réseau cristallin de l'austénite. Cette déformation pourrait être d'origine élastique mais lors de la mesure, l'échantillon n'est plus sous contrainte. La déformation peut donc être qualifiée de "résiduelle".
- Le maintien sous contrainte en martensite produit également une déformation résiduelle de l'austénite, mais cette déformation se produit beaucoup plus lentement qu'avec un cyclage.
- Une température de 75°C accélère la déformation.
- La diminution de la contrainte est plus rapide si l'échantillon a été trempé.
- Un recuit à une température aussi basse que 130°C suffit pour faire disparaître la déformation.

3 Conclusion du chapitre 4

La largeur des raies de diffraction est liée à la présence de défauts dans le réseau cristallin. Le cyclage d'un cristal présentant un seul joint de grain nous a montré un important élargissement des raies qui n'est pas lié à la présence de martensite résiduelle mais à la présence d'une grande quantité de défauts.

Dans le cas d'un monocristal, le cyclage ne produit pratiquement pas de défauts, les raies de diffraction restent extrêmement fines. Le déplacement de l'interface austénite-martensite dans un monocristal de bonne qualité ne produit donc pratiquement pas de défauts, en tout cas dans la limite de ce qui est mesurable par diffraction X.

Par contre, nous avons été surpris de constater que le cyclage produit une **déformation homogène du réseau cristallin** de l'ordre de **0,4 %**.

Nous avons vu dans l'introduction de ce chapitre que les déformations mesurées n'ont pas pour seule origine des contraintes d'ordre 1. Le Cu-Al-Be illustre parfaitement ce problème puisque nous avons mesuré une importante déformation de l'austénite alors qu'à priori il n'y a pas de contrainte d'ordre 1. Il faudra tout de même s'assurer qu'il n'y a effectivement pas de contraintes internes (Cf. chapitre 5).

Dans le chapitre 5, nous ferons un bilan des résultats et de la bibliographie pour tenter de trouver l'origine physique du phénomène observé.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES du chapitre 4

- (1) I.C. Noyan & L.S. Schadler *Metallurgical and materials transactions A* Vol. **25A**,
February 1994 - 341
- (2) Adela Abu-Arab, M. Chandrasekaran and M. Ahlers *Scripta Met.* Vol.**18** pp 709-714 1984
- (3) D.O. Roqueta, F.C. Lovey et M. Sade *Scripta Met* Vol.**36** N°4 p385-391 1997



Chapitre 5 : DISCUSSION

Dans le chapitre 4, nous avons montré que la déformation résiduelle de l'austénite pouvait être obtenue de deux manières différentes :

- cyclage
- maintien en phase martensitique

L'origine de cette déformation n'est pas encore comprise. Nous nous proposons dans ce chapitre de fournir les éléments permettant d'aboutir à un modèle décrivant les mécanismes mis en jeu.

Dans un premier temps, nous présentons deux expériences complémentaires commentées, puis nous poserons différentes hypothèses susceptibles d'expliquer le phénomène observé. Après une analyse précise des données bibliographiques, nous proposerons notre "modèle de transformation".

1 Expériences complémentaires

Les expériences du chapitre 4 nous ont orienté vers des problèmes de diffusion à courte distance. Nous avons donc réalisé deux expériences qui sont fondées sur les hypothèses d'Ahlers(2)(5)(6) qui propose une mise en ordre à courte distance.

- Expérience 1 : nous essayons de voir si la stabilisation de la martensite produit une modification des paramètres de maille.
- Expérience 2 : nous essayons de réaliser une éducation par l'ordre.

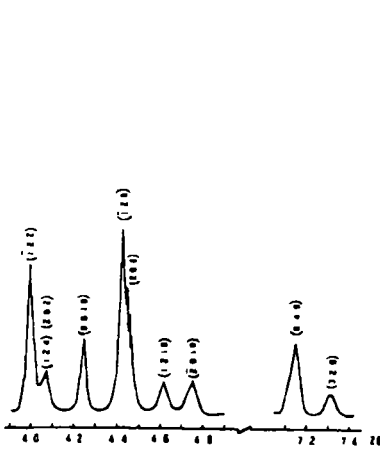
1.1 Expérience 1 : Stabilisation de la martensite

1.1.1 Cas du Cu-Zn-Al

Jianian (1) a montré que l'angle de monoclinicité de la martensite du Cu-Zn-Al dépend du traitement thermique subi par l'alliage. Cet angle dépend de l'ordre de la martensite, il est différent si cet ordre est hérité d'une austénite ordonnée B2 ou ordonnée D0₃ et encore différent pour une martensite stabilisée.

Dans le cas du Cu-Zn-Al, il est possible d'obtenir une austénite désordonnée B2 stable à température ambiante, ce qui n'est pas le cas du Cu-Al-Be. Il y a donc deux martensites possibles : l'une issue de l'austénite désordonnée, l'autre issue de l'austénite ordonnée. Ces martensites ont des paramètres de maille légèrement différents (notamment l'angle de monoclinicité). Le diffractogramme évolue donc avec la mise en ordre de la martensite (figure 5-1).

Si on fait vieillir une martensite issue d'une austénite ordonnée, elle se stabilise et ses paramètres de maille sont encore un peu différents.



Trempe directe

figure 5-1 : martensite non stabilisée issue d'une austénite ordonnée du Cu-Zn-Al [Jianian(1)]

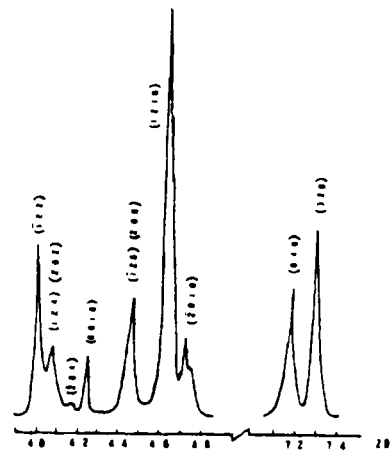
Vieillessement à 160°C
après la trempe

figure 5-2 : martensite stabilisée issue d'une austénite ordonnée du Cu-Zn-Al [Jianian(1)]

La stabilisation de la martensite pourrait être due à une remise en ordre de celle-ci, c'est ce qu'explique Ahlers(2). "La stabilisation conduit généralement à une redistribution homogène des atomes sur les sites du réseau afin de diminuer l'énergie libre. Ceci entraîne : a) une augmentation de la température de transformation A_s (température de début de formation de l'austénite lors du chauffage) qui a donné le terme stabilisation b) une augmentation de la stabilité d'une variante par rapport aux autres c) un effet mémoire causé uniquement par la stabilisation de la martensite résiduelle dans la matrice"

1.1.2 Expérience réalisée sur le Cu-Al-Be

L'objectif est d'obtenir deux martensites différentes : l'une non stabilisée c'est à dire avec un ordre hérité de l'austénite et l'autre stabilisée, puis de comparer leurs diffractogrammes respectifs. Ces deux types d'ordre pourraient se traduire soit par une modification d'intensité des raies de surstructure soit par un déplacement de certaines raies qui indiquerait des changements de paramètres de maille.

Nous avons deux échantillons martensitiques à température ambiante ($M_s=60^\circ\text{C}$) trempés à l'eau depuis 700°C :

- le premier a été trempé à 100°C et revenu 1h à 100°C (en phase austénitique) de façon à obtenir une martensite avec un ordre hérité de celui de l'austénite,
- l'autre a été trempé à 30°C et vieilli à 30°C pendant deux semaines de façon à obtenir l'ordre stable de la martensite.

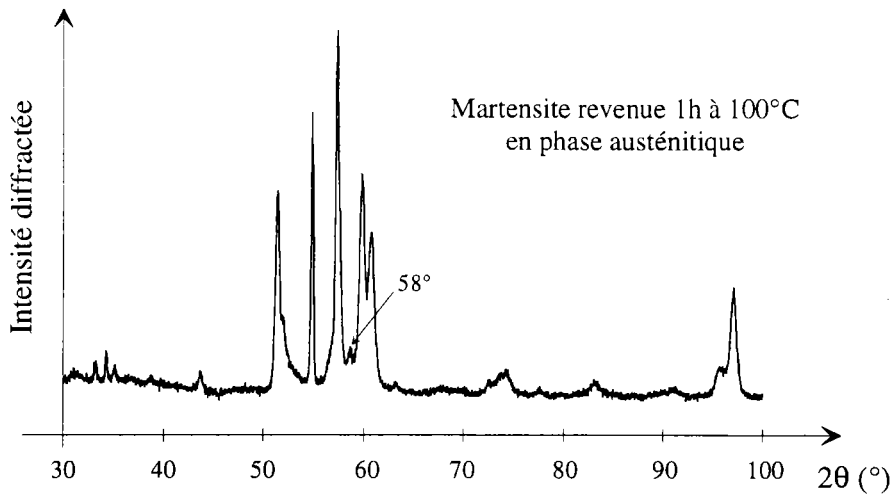


figure 5-3 : Martensite non stabilisée

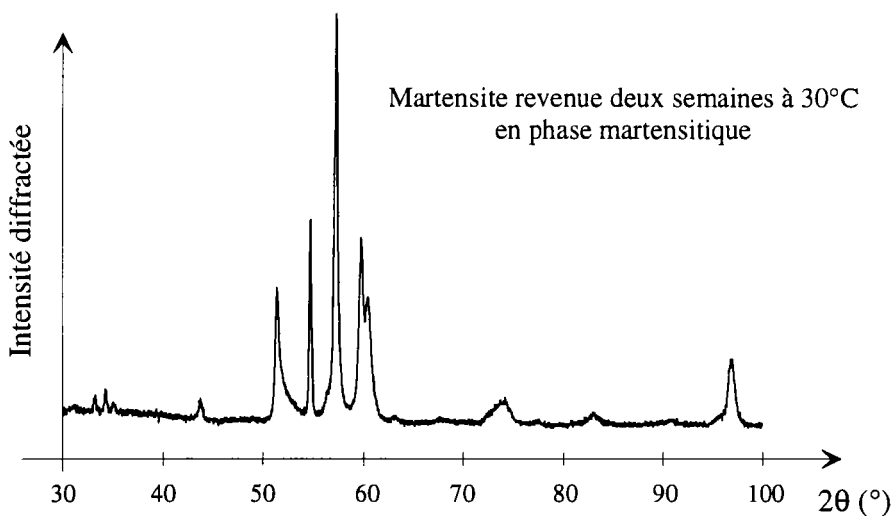


figure 5-4 : Martensite stabilisée

1.1.3 Discussion

Les différences entre les diffractogrammes de la martensite non stabilisée et de la martensite stabilisée du Cu-Al-Be sont bien moins spectaculaires que dans le cas du Cu-Zn-Al. En effet, on observe que :

- Les différences de positions de raies sont infimes et correspondent à des différences infimes de paramètres de maille.
- La martensite non stabilisée possède une raie à 58° qui disparaît après stabilisation.
- Il y a d'importantes différences d'intensité de raies mais elles ne peuvent pas seulement être attribuées à une remise en ordre. Les grains sont très gros et une petite désorientation de l'échantillon peut entraîner des modifications d'intensité des raies.

Le fait que les différences entre les deux diffractogrammes soient aussi faibles peut provenir d'une température de stabilisation trop basse. Nous avons fait le vieillissement 30°C alors que Jianian l'a fait à 160°C . Mais il faut que la température de stabilisation soit inférieure à la température M_s . Or,

l'échantillon que nous avons a un point M_s de 60°C , ce qui oblige à faire le vieillissement à une température bien inférieure.

Pourtant, Ahlers a montré que la trempe piège un grand nombre de lacunes qui produisent une diffusion à température ambiante.

Dans le cas du Cu-Zn-Al, la martensite peut être désordonnée quand elle formée par trempe de l'austénite désordonnée (ordre type B2).

En conclusion, aucune modification notable des paramètres de maille associée à une modification de l'ordre n'a été observée.

1.2 Expérience 2 : Education par l'ordre

L'objectif de cette expérience est de voir si il est possible d'éduquer le Cu-Al-Be par un processus qui fait intervenir la diffusion atomique. Ce type d'éducation est possible dans d'autres alliages à mémoire de forme, il a été expérimenté par Rapacioli et al. (3) dans le Cu-Zn-Al.

L'échantillon est un monocristal de diamètre 1,4 mm , son point M_s est de -20°C .

Les opérations d'éducation sont les suivantes :

- 1 Le monocristal est chauffé à 700°C pendant 5 minutes
- 2 Il est trempé à l'eau
- 3 Le monocristal, initialement rectiligne, est enroulé en hélice autour d'un tube en plastique de diamètre 15mm. Ce diamètre permet d'obtenir 10% de déformation sur les fibres externes du monocristal. Les fibres internes et externes sont donc 100% martensitique
- 4 Cette déformation est maintenue à température ambiante quelques jours

Quand on relâche le monocristal, il reste déformé, la martensite est donc "stabilisée" (figure 5-5).

Si on chauffe à une température modérée (80°C), le ressort se déroule mais ne reprend pas complètement sa forme initiale, il y a une légère déformation résiduelle..

Quand on refroidit (-40°C), il s'enroule (figure 5-5).

Cela fonctionne plusieurs fois, **l'échantillon possède alors une mémoire double sens.**

Malheureusement, l'effet mémoire obtenu n'est pas parfait, il n'est pas possible d'obtenir une déformation de 10% et le rayon de courbure de l'hélice augmente avec le nombre de cycles.

Remarques :

- La trempe à l'eau depuis 700°C permet de piéger un grand nombre de lacunes et donc d'accélérer la stabilisation de la martensite.
- Il est possible d'éduquer le Cu-Al-Be par l'ordre. Toutefois, cet effet mémoire ne permet pas d'obtenir une déformation réversible de 10%.
- L'échantillon perd la mémoire au bout de quelques cycles ou au bout de quelques semaines à température ambiante. Cette éducation n'est donc pas exploitable. Une bonne éducation consiste à introduire dans le cristal des défauts stables dans le temps, ce qui n'est pas le cas ici.

- La déformation résiduelle mesurée au chapitre 4 ne peut pas être comparée à du fluage car c'est une déformation réversible. En effet, cette déformation disparaît après un simple chauffage à 100 ou 200°C (le fil redevient parfaitement droit).

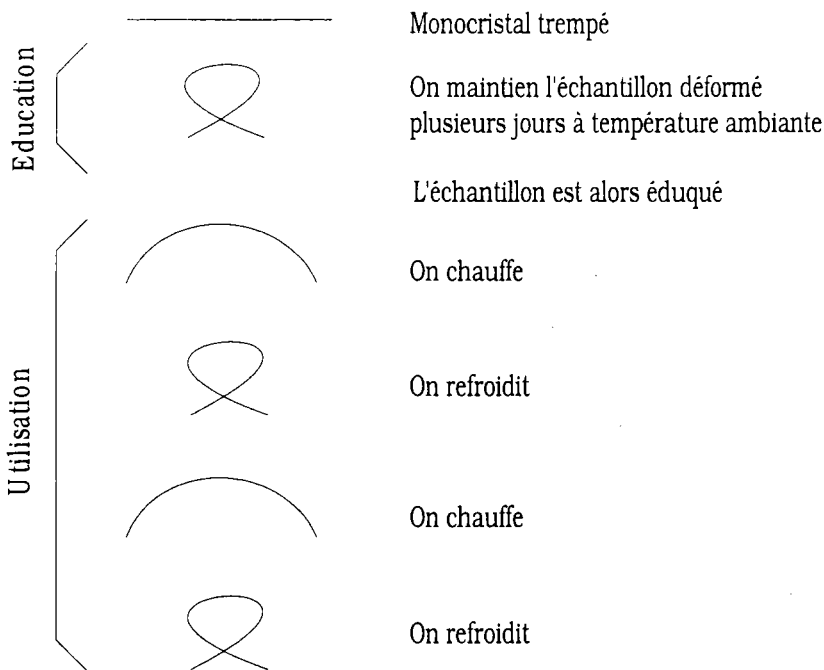


figure 5-5 : Effet mémoire dû à l'ordre

Discussion à propos de l'éducation par l'ordre

Cette expérience montre qu'un mécanisme de diffusion peut entraîner un effet mémoire double sens dans le Cu-Al-Be. Cela a déjà été montré avec d'autres alliages à mémoire de forme.

Cet effet mémoire a été expliqué de deux manières :

- Perkins et Sponholz (4) ont montré que la présence de martensite résiduelle est due aux cycles d'éducation qui élèvent la température M_s . **Les plaquettes de martensite résiduelle orientées par le cyclage favoriseraient la croissance de la même variante lors du refroidissement en jouant le rôle de germe.** Rapacioli (3) parle également d'un effet mémoire dû à la martensite stabilisée.
- Ahlers(2) pense que la diffusion en phase martensitique permet d'obtenir la distribution atomique la plus favorable pour cette phase. Lorsqu'on relâche la contrainte, on retourne en austénite mais **celle-ci possède un ordre hérité de celui de la martensite.** L'austénite a alors la mémoire de la variante de martensite formée précédemment. **Lors d'un refroidissement de l'austénite, c'est la variante stabilisée précédemment qui se formera.** On obtient donc un effet mémoire.

Cette expérience ne permet pas de savoir si cette déformation mesurée dans le chapitre 4 est due à la stabilisation de martensite résiduelle ou à une mise en ordre de l'austénite.

2 Hypothèses

Les expériences présentées dans les chapitres 4 et 5 nous permettent de faire le bilan suivant :

- Le cyclage des monocristaux produit un déplacement des raies de diffraction qui est interprété par une déformation résiduelle de l'austénite.
- Le maintien sous contrainte en martensite produit également une déformation résiduelle de l'austénite, mais cette déformation se produit beaucoup plus lentement qu'avec un cyclage. A température ambiante, la déformation est très lente mais dès 75°C un maintien sous contrainte en martensite produit rapidement une déformation mesurable.
- La déformation est plus rapide si l'échantillon a été trempé.
- Un maintien prolongé conduit à la stabilisation de la martensite (l'échantillon reste martensitique quand on relâche la contrainte).
- Un recuit à une température aussi basse que 130°C suffit pour faire disparaître la déformation.
- Une diffusion atomique peut produire un effet mémoire double sens.

Une étude complète a été faite au microscope électronique sur des monocristaux cyclés et non cyclés. Des images MET d'un monocristal non cyclé ont déjà été présentées dans le chapitre 3.

Certains monocristaux cyclés présentaient de la martensite résiduelle sur la partie la plus mince de la lame, d'autres non. Nous ne savons pas si cette martensite est due au cyclage ou si elle est due au procédé d'amincissement.

Les domaines d'antiphase des monocristaux cyclés ont montré une alternance de bandes noires et blanches toutes orientées dans la même direction. Malheureusement nous n'avons pas su expliquer l'origine de ce contraste.

Cette étude n'a pas donné des résultats qui permettraient d'expliquer la déformation mesurée par diffraction X, les images ne sont donc pas présentées ici.

A ce stade, plusieurs hypothèses permettraient d'expliquer la déformation de 0,4 % mesurée sur l'austénite au chapitre 4 :

- 1 Présence de contraintes internes.
- 2 Présence de 4% de martensite résiduelle.
- 3 Présence de fautes d'empilement.
- 4 Permutation de paires d'atomes Cu-Al ou/et Cu-Be.
- 5 Création d'une structure à parois d'antiphase.
- 6 Dislocations orientées par rapport à la direction de traction.

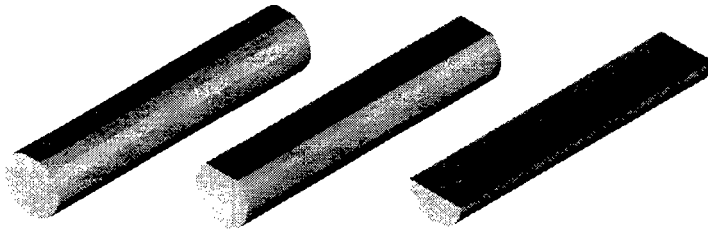
2.1 Examen des hypothèses

Nous allons donc examiner chacune des hypothèses citées précédemment. Pour cela, nous allons nous appuyer sur les expériences réalisées, sur des simulations et sur la bibliographie pour retenir la meilleure explication au phénomène mesuré.

2.1.1 Présence de contraintes ?

Dans le chapitre 4, nous avons mesuré une déformation de l'austénite proche de 0,4%. Or, le module d'Young $E_{[100]}$ du monocristal dans la direction de traction [100] vaut 20000MPa donc une déformation de 0,4% correspond à une contrainte de 80MPa.

Pour qu'il y ait des contraintes résiduelles, il faut nécessairement qu'il y ait deux zones (ou plus) en équilibre dans l'échantillon. Par exemple, le cœur de l'échantillon pourrait être en compression et la surface en traction.



Or, des mesures de déformation ont été réalisées à la surface de l'échantillon puis à cœur :

L'échantillon a été cyclé, puis nous avons fait un petit méplat par polissage et nous avons mesuré le tenseur de déformation. Ensuite, nous avons fait la même mesure en ayant retiré 0,5mm puis 1mm de matière. Ces mesures donnent les mêmes déplacements des raies de diffraction, la déformation est donc la même en surface et au cœur de l'échantillon.

La déformation est homogène dans tout l'échantillon.

L'homogénéité du tenseur de déformation dans l'échantillon nous conduit à penser que la déformation de 0,4% n'est pas associée à des contraintes internes.

2.1.2 Présence de martensite résiduelle ?

De fines plaquettes de martensite résiduelle produites par le cyclage ou le maintien en phase martensitique pourraient subsister dans la phase austénitique. Ces plaquettes de martensite resteraient ancrées sur des précipités jouant le rôle de germe et favoriseraient peut-être la croissance de la même variante lors du refroidissement.

Lors du cyclage austénite-martensite du Cu-Zn-Al, D.O. Roqueta, F.C. Lovey et M. Sade (13) ont montré que la présence de précipités γ entraîne une diminution asymptotique de la contrainte de transformation.

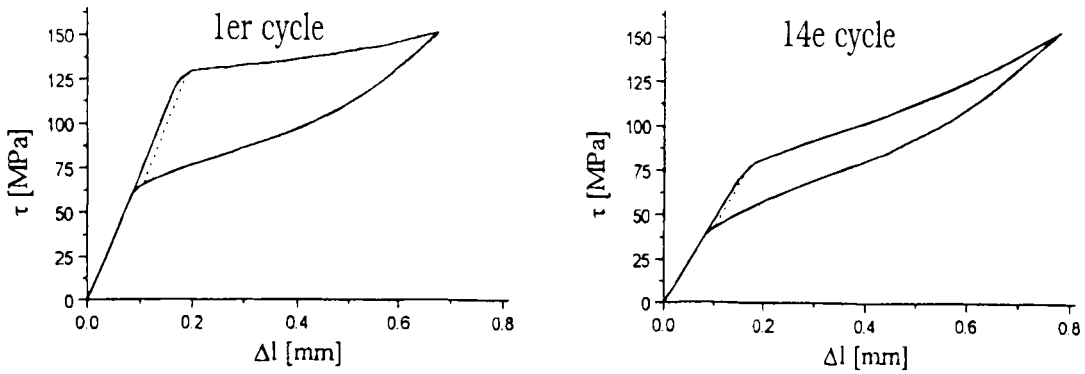


figure 5-6 : Diminution de la contrainte de transformation avec le cyclage (13)

Des dislocations se forment autour des précipités et stabilisent deux plaquettes de martensite autour de chaque précipité. Les précipités ont une taille de 25nm pour un vieillissement de 10 min à 300°C. Cette théorie conviendrait pour expliquer la diminution de la contrainte de transformation lors du cyclage austénite-martensite constatée au chapitre 4 mais pas pour expliquer le déplacement des raies de diffraction.

Ahlers(5) a beaucoup étudié le phénomène de stabilisation de la martensite, il propose plusieurs explications :

- 1 Un ancrage des interfaces austénite/martensite.
- 2 Un changement des forces de friction des interfaces mobiles dû par exemple à des précipités.
- 3 Un réarrangement atomique en phase martensitique.

Ahlers (5) penche plutôt pour la troisième hypothèse.

Supposons que la déformation de l'austénite mesurée au chapitre 4 soit due à de la martensite résiduelle. Les courbes de traction que nous avons réalisé à partir des monocristaux montrent que 100% de martensite correspond à une déformation macroscopique du monocristal d'environ 10%.

De la même façon, de la martensite résiduelle piégée dans l'échantillon produit une déformation résiduelle, nous l'avons vu pour les polycristaux (chapitre 4§1.2).

Une déformation **macroscopique** de 0,4%, c'est-à-dire 25 fois moins que 10%, peut être due à la présence de 25 fois moins de martensite que 100%, c'est-à-dire 4%.

La question est de savoir si la présence de 4% de martensite se traduirait par des déplacements de raies de diffraction comme ceux qui ont été observés au chapitre 4.

Les diffractogrammes intégrés ne montrent pas clairement de raies de martensite mais il est vrai que s'il y a 4% de fines plaquettes de martensite, il serait difficile de l'observer sur le diffractogramme.

Nous mesurons en position fixe les raies (440) de l'austénite donc **le rayonnement diffracté provient uniquement de l'austénite. La déformation mesurée est donc bien celle de l'austénite.**

Toutefois, de **très fines** plaquettes de martensite de quelques plans atomiques d'épaisseur pourraient agir comme des fautes d'empilement, c'est-à-dire qu'elles déplaceraient les raies de diffraction. En

effet, une mince plaquette sépare en deux le cristal d'austénite en introduisant un décalage dans la direction du cisaillement. Ce décalage produit un déplacement et un élargissement des raies.

Pour que le décalage des raies soit de la même valeur que celui mesuré au chapitre 4, il faudrait que les plaquettes soient extrêmement fines et suffisamment nombreuses. Cette possibilité va être examinée dans le paragraphe suivant puisqu'elle rejoint l'hypothèse de la présence de fautes d'empilement.

2.1.3 Simulations de fautes d'empilement :

Notre objectif est toujours d'expliquer le déplacement des raies de diffraction des monocristaux cyclés. Nous savons que des fautes d'empilement peuvent déplacer les raies de diffraction. Nous avons donc calculé des diffractogrammes d'une austénite présentant des fautes d'empilement pour les comparer aux diffractogrammes mesurés.

Dans les structures cubiques centrées, les fautes d'empilement sont en général dans des plans $\{211\}$ mais la littérature ne parle pas de telles fautes dans le Cu-Al-Be ni dans le Cu-Zn-Al. Par contre, une "plaquette de martensite" épaisse d'un seul plan atomique pourrait être considérée comme une faute d'empilement.

De telles fautes sont parallèles au plan d'habitat. Malheureusement, le plan d'habitat n'est pas un plan cristallographique et il serait trop difficile d'écrire un logiciel capable de simuler de telles fautes. Nous avons donc fait des simplifications mais le résultat permet tout de même de se faire une bonne idée de l'influence des fautes sur le diffractogramme.

La simulation a été réalisée avec le logiciel Diffax (19). Voici les paramètres utilisés pour décrire l'empilement :

Les fautes ont été placées dans le plan (110) du cube alors que le plan d'habitat est $(1\ 1\ 1/4)$.

L'austénite DO_3 peut être décrite par un empilement plans (110) . Ces plans peuvent être décrits par une maille de paramètres $a = 4,11 \text{ \AA}$, $b = 5,82 \text{ \AA}$, $c = 2,059 \text{ \AA}$, $\gamma=90^\circ$. Cette maille est représentée sur la figure 5-7.

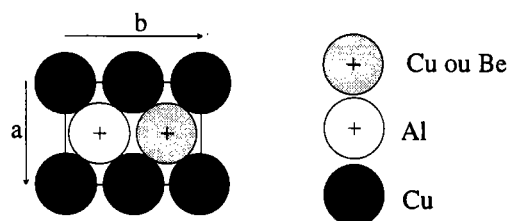


figure 5-7 : Plan (110) de l'austénite DO_3

Les plans sont espacés de $c = 2,059 \text{ \AA}$ et doivent être décalés de $a/2$ et $b/2$ pour décrire la structure DO_3 .

Le vecteur faute d'empilement est $[0,166\ 0\ 1]$ (repère de la figure 5-7), c'est le vecteur déplacement de la couche atomique dû à la faute d'empilement.

Le rayonnement X utilisé pour la simulation est le même que celui de notre installation (Fer $K\alpha_{moyen}$).

Pour que le matériau simulé présente la même déformation que le matériau mesuré ($\tan(\gamma)/2=0,5\%$), il faut mettre une faute tous les 33 plans.

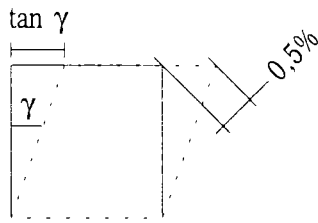


figure 5-8

Les fautes d'empilement peuvent être réparties soit régulièrement soit aléatoirement dans le matériau. Suivant le type de répartition choisi pour la simulation, l'effet produit sur le diffractogramme est totalement différent.

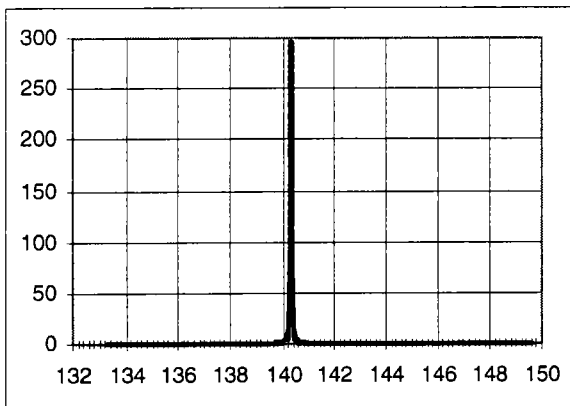


figure 5-9 : Simulation 1 : sans fautes

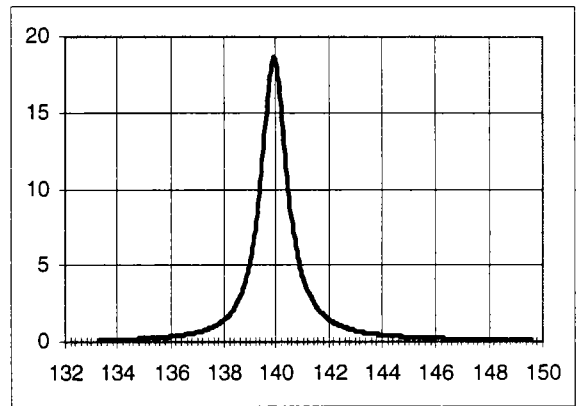


figure 5-10 : Simulation 2 : fautes réparties aléatoirement

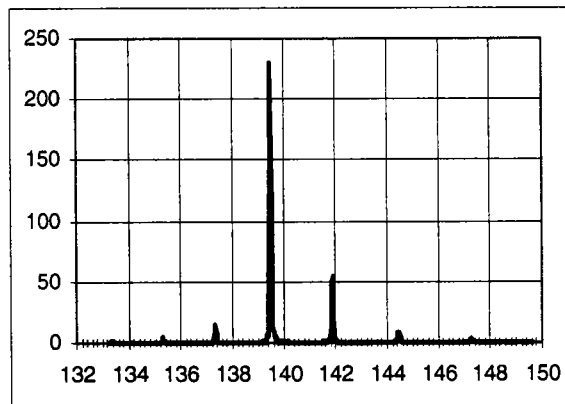


figure 5-11 : Simulation 3 : fautes réparties régulièrement

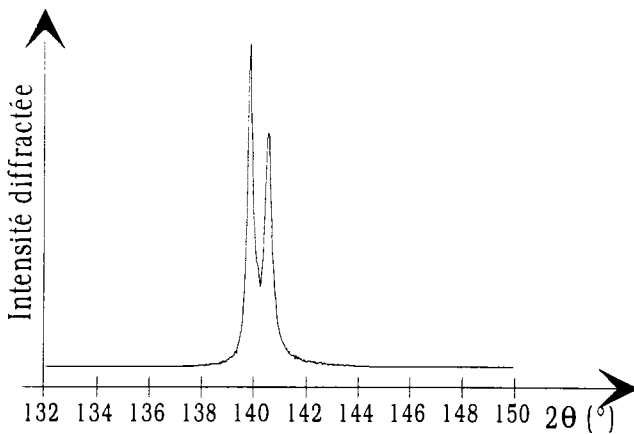


figure 5-12 : Raie mesurée

Remarque : le rayonnement utilisé pendant la mesure présente une raie $K\alpha_2$ qui n'apparaît pas dans la simulation. La figure 5-12 montre les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ d'un profil de diffraction mesuré.

Des fautes d'empilement réparties irrégulièrement déplacent bien les raies de diffraction mais l'élargissement est trop important par rapport aux élargissements mesurés.

D'autre part, des fautes d'empilement réparties régulièrement créent des raies satellites, comme le montre la figure 5-11. Nous n'avons pas observé de telles raies satellites.

Le diffractogramme mesuré après cyclage (figure 5-12) ne ressemble pas au diffractogramme calculé pour des fautes réparties aléatoirement puisque la mesure montre un élargissement de raie plus faible. Il ne ressemble pas non plus au diffractogramme calculé pour des fautes réparties régulièrement (figure 5-11) car il ne montre pas de raies satellites.

Par contre, le diffractogramme mesuré ressemble au diffractogramme calculé pour une maille cisailée de façon homogène (figure 5-13).

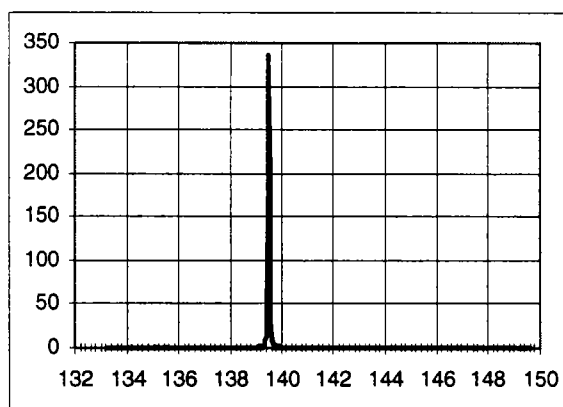


figure 5-13 : Maille cisailée de $\tan\gamma=1\%$

Les fautes d'empilement ne semblent donc pas pouvoir expliquer le fait que les raies que nous mesurons se déplacent en restant fines.

2.1.4 Permutation de paires Cu-Al ou/et Cu-Be perpendiculairement au plan (100)

En général, les coefficients de diffusion des alliages à base de cuivre sont relativement grands, ce qui permet une très lente diffusion à température ambiante. Cette diffusion à température ambiante a été observée dans de nombreux alliages de cuivre. Les permutations d'atomes peuvent être considérées comme de la diffusion sur une distance extrêmement courte, elles doivent donc se produire encore plus rapidement qu'une diffusion classique.

Cette hypothèse a été évoquée par Ahlers (5) en 1986 puis confirmée en 1996 (6) pour le Cu-Zn-Al: un processus de diffusion intervient dès 0°C, ce qui peut paraître surprenant comparé à la diffusion dans les CFC qui intervient à plus haute température. Ceci est dû au fait que l'austénite est cubique centrée et qu'elle piège beaucoup plus de lacunes que les structures à empilement compact lors du refroidissement.

Ahlers (6) ajoute notamment :

- La martensite obtenue par traction a un ordre hérité de celui de l'austénite.
- Dans la martensite, il se produit une diffusion qui conduit à une distribution plus favorable des atomes sur les sites du réseau.
- Quand on relâche la contrainte, l'austénite hérite des modifications d'ordre de la martensite.

Nous pensons que ce nouvel ordre de l'austénite pourrait produire une distorsion orthorhombique de la maille.

2.1.5 Création d'une structure à parois d'antiphase ?

Duval et Hayman (7) ont montré sur un alliage proche du Cu₃Al qu'au cours du revenu conduisant à la formation de la **phase α_2** , il y avait formation de parois antiphase régulières dans la martensite. Cette martensite à parois antiphase périodiques est appelée **phase X**. Duval a montré que le début de la formation de cette phase est visible par diffraction électronique dès 1h de revenu à 340°C.

Plus tard, Roulin (8) a étudié les premiers stades de formation de la phase X dans ce même alliage. Roulin commence à voir un début de mise en ordre $\beta' \Rightarrow \beta'_1$ de la martensite pour un revenu de 2h à 260°C puis un début de formation de la phase X au bout de quelques heures à 300°C.

La mise en ordre de la martensite (métastable) du Cu-Al conduit donc à la création d'une structure à parois d'antiphase. Pour la même composition, la phase stable est α_2 , c'est également une structure à parois d'antiphase.

Dans les alliages constitués d'atomes de taille différente, une paroi d'antiphase peut modifier la distance interréticulaire des plans situés de part et d'autre de la paroi. La formation de structures à parois d'antiphase peut conduire à une petite modification du paramètre de maille moyen du cristal.

Kuwano et al. (9) ont étudié la phase α_2 du Cu-Al par diffraction X. Ils ont montré que cette maille est orthorhombique, le rapport c/a vaut 1,002 à 1,003, l'axe c étant perpendiculaire aux parois antiphase. Il est probable que la mise en ordre de la martensite, c'est-à-dire la formation de la phase X, produise également une modification des paramètres de maille.

La transformation martensite \Rightarrow austénite se fait sans diffusion, l'austénite hérite alors de l'ordre de la martensite. L'austénite formée de cette façon pourrait également présenter une distorsion orthorhombique.

2.1.6 Dislocations orientées par rapport à la direction de traction.

D. Rios-Jara et G. Guenin (10), (11) ont montré que le cyclage austénite \Leftrightarrow martensite produit des réseaux de dislocations orientées. Rios-Jara a montré que les paires de dislocations ont pour vecteurs \bar{b} [001] et \bar{l} [111].

J. Pons et F.C. Lovey (12) ont étudié les réseaux de dislocations formés par le cyclage de monocristaux Cu-Zn-Al et leur influence sur le cycle d'hystérésis. 200 cycles produisent une densité de dislocations de $2,6 \cdot 10^9 \text{ cm/cm}^3$ et des plaquettes de martensite résiduelle de $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

Une hypothèse est qu'une forte densité de dislocations orientées est associée à un effet mémoire. Lors du refroidissement, le champ de contrainte dû aux dislocations favoriserait la croissance d'une variante de martensite.

Le cyclage ne produit qu'un très faible élargissement des raies de diffraction, cet élargissement est inférieur à $0,1^\circ$ pour 500 cycles. Si on considère qu'il est dû à des dislocations, il correspond à une densité de $4 \cdot 10^9 \text{ cm/cm}^3$ (Annexe A2).

Ces dislocations pourraient être à l'origine de la déformation de la maille d'austénite mais dans le chapitre 4, nous avons constaté que le fait de maintenir un monocristal sous contrainte en martensite produisait une lente déformation de l'austénite. Or, un tel essai ne peut pas produire un réseau de dislocations.

2.2 Bibliographie complémentaire

Cyclage cryogénique du Cu-Zn-Al :

Malarria (14) a étudié les défauts produits lors du cyclage basse température du Cu-Zn-Al :

Il a effectué 12000 cycles à -174°C afin d'empêcher toute diffusion pendant le cyclage.

Cycle 1: $\sigma_{\beta \Rightarrow M} = 80 \text{ Mpa}$ la transformation martensitique se fait à contrainte constante (figure 5-14).

D'après l'auteur, jusqu'au cycle 2000, la contrainte de début de transformation martensitique augmente (figure 5-14).

Ensuite, la contrainte de début de transformation martensitique diminue mais la transformation martensitique ne se fait plus à contrainte constante, la contrainte de fin de transformation augmente.

Cycle 12000: les premières aiguilles de martensite se forment à 50 MPa c'est-à-dire à une contrainte inférieure à celle du premier cycle.

La transformation martensitique ne se fait plus à contrainte constante, $\sigma_{\beta \Rightarrow M}$ monte à 150 MPa (figure 5-14).

On remonte l'échantillon à température ambiante pendant 24h puis on le remet à la température de l'essai et on refait un cycle (figure 5-15):

Les premières aiguilles de martensite se forment à 110 MPa, les dernières à 150 MPa.

On continue le cyclage:

On observe alors une diminution de la contrainte de fin de transformation (figure 5-16).

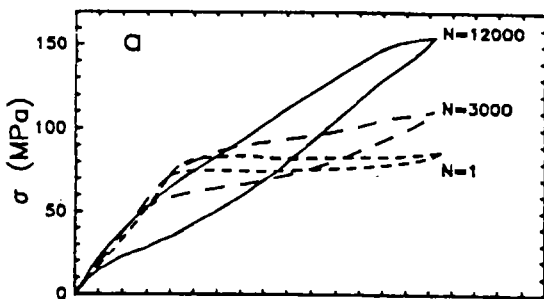


figure 5-14 : Cyclage à -174°C

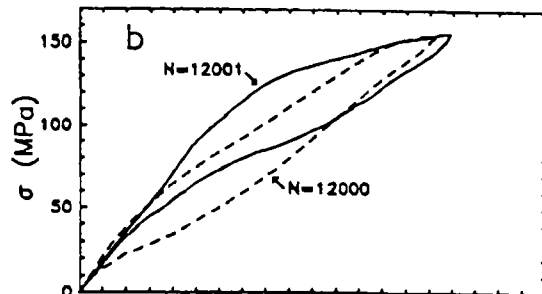


figure 5-15 : Cycle après diffusion

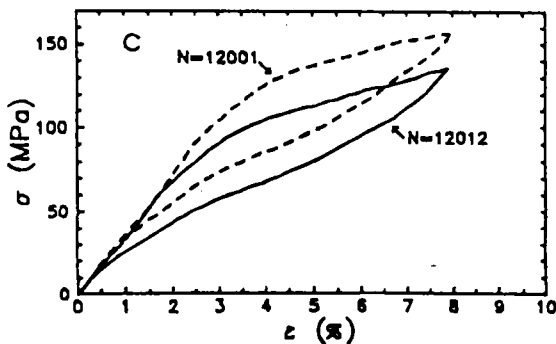


figure 5-16 : Suite du cyclage

Interprétation de Malarria :

Les dislocations créées au cours du cyclage freinent le déplacement de l'interface austénite/martensite. D'après les auteurs, le cyclage introduit des lacunes dues à l'interaction des dislocations.

Jusqu'à 2000 cycles, on introduit des lacunes. Les lacunes créent un durcissement, ce qui explique l'augmentation de la contrainte de début de transformation.

A 2000 cycles, la concentration d'équilibre des lacunes est atteinte.

A -174°C , la diffusion est très lente et les lacunes ne bougent pas.

Le cyclage produit une modification de l'ordre à longue distance.

A température ambiante, les lacunes sont tout juste mobiles, il se produit un réarrangement des défauts ponctuels qui explique l'augmentation de $\sigma_{\beta \Rightarrow M}$ ce qui indique un mécanisme de pinning (ancrage sur des défauts ponctuels).

D'autre part, Malarria a fait une étude au MET qui montre que le champ de contrainte créé par les dislocations est suffisant pour retenir de la martensite résiduelle.

Malarria a montré qu'à basse température, le matériau se comporte de façon différente. A -174°C , la diffusion est pratiquement inexistante, le cyclage produit un durcissement par création de lacunes dû à l'interaction des dislocations.

D'autres auteurs ont montré que la diffusion joue un rôle important dans le Cu-Zn-Al :

Murakami et al. (15),(16) montrent que l'hystérésis de contrainte de transformation est plus grande sur un échantillon trempé que sur un échantillon refroidit lentement. Ces auteurs attribuent ce comportement à la densité de lacunes qui est bien supérieure dans l'échantillon trempé.

Suzuki et al. (17) ont montré que le désordre de trempe modifie la température de transformation martensitique. L'évolution de l'ordre atomique à courte distance jouerait un rôle dans le phénomène de stabilisation de la martensite.

Sandström (18) pense que le désordre de trempe diminue la température de transformation martensitique. L'annihilation des désordres de paires d'atomes qui se produit par diffusion de lacunes au cours du vieillissement de l'austénite remonterait la température de transformation martensitique. En revanche, dans le cas de la martensite, le mécanisme de remise en ordre est différent. Des inversions supplémentaires de paires d'atomes subsisteraient ou seraient introduites par la stabilisation de la martensite.

Conclusion :

Compte tenu des résultats du chapitre 4 et de l'étude bibliographique de ce chapitre, les deux hypothèses les plus plausibles pour expliquer le déplacement des raies de diffraction des monocristaux cyclés sont :

- la présence de fines plaquettes de martensite résiduelle retenue par des défauts.
- Une déformation homogène du réseau cristallin de l'austénite due à une redistribution des atomes dans la martensite.

Mais le fait que les raies de diffraction de l'échantillon cyclé soient fines montre que le matériau a un champ de déformation homogène. L'hypothèse d'une maille élémentaire déformée semble donc être la meilleure.

3 Mécanisme de diffusion proposé

Dans cette partie, nous proposons un modèle de redistribution des atomes en phase martensitique. Il pourrait permettre d'expliquer la déformation orthorhombique de l'austénite produite par le maintien sous contrainte en phase martensitique d'un monocristal. Il pourrait également expliquer qu'il soit possible de diminuer la contrainte de transformation dans une seule direction par cyclage ou par maintien sous contrainte.

Ce modèle comporte des simplifications importantes mais il a pour but de montrer :

- qu'une diffusion est susceptible de se produire dans la martensite,
- que cette diffusion aboutirait à des permutations d'atomes dans une direction particulière,
- que ces permutations entraîneraient une perte de symétrie de la maille,
- que cette perte de symétrie pourrait produire une déformation orthorhombique de la maille et une diminution de la contrainte de transformation martensitique dans une direction particulière.

Les expériences du chapitre 4 ont été réalisées sur la martensite 18R mais pour le modèle, **nous allons, dans un premier temps, présenter un mécanisme de diffusion dans la martensite 6R (α'_1)** car cette structure est plus simple. En effet, la martensite 18R n'est qu'une martensite 6R qui contient des fautes d'empilement régulières.

Cette simplification est raisonnable : dans le chapitre 4, nous avons formé de la martensite 18R par traction. Nous aurions pu faire la même expérience en tirant à une contrainte plus élevée pour obtenir de la martensite 6R (ou α'_1). Or, nous avons déjà vu chapitre 3§4 qu'il est possible de stabiliser la martensite 6R. Un mécanisme de stabilisation similaire à celui de la martensite 18R a effectivement déjà été observé dans la martensite 6R du Cu-Zn-Al.

Dans un deuxième temps, nous étendrons ce modèle de diffusion à la martensite 18R.

3.1.1 Modèle de diffusion dans la phase α'_1 :

Sous contrainte, le cristal est donc martensitique 6R avec un ordre hérité de l'austénite mais cet ordre n'est pas stable, il doit évoluer vers un ordre différent qui est stable pour ce nouvel empilement. L'ordre stable de la martensite 6R est l'ordre α_2 , car c'est la phase stable de notre alliage, elle est donnée dans le diagramme d'équilibre présenté au chapitre 2. Un maintien prolongé en martensite 6R provoquerait probablement un tout début de mise en ordre α_2 de la martensite 6R.

Sur le graphique de la figure 5-17 et sur ceux qui sont présentés plus loin :

- les **transformations de phase dues à la contrainte** (sans diffusion) sont représentées par des **flèches horizontales**,
- les **transformations dues à la diffusion** sont représentées par des **flèches verticales**.

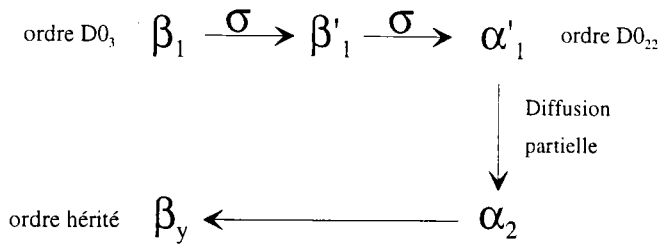
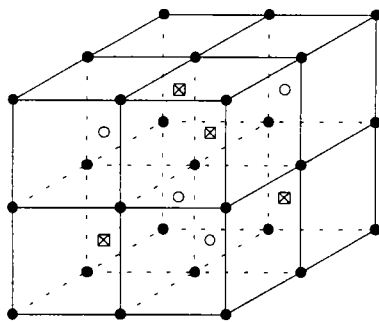


figure 5-17 : Mécanismes d'héritage de l'ordre dans le Cu-Al-Be

La figure 5-17 se lit de la façon suivante : quand on applique une contrainte suffisante à l'austénite, on la transforme en martensite 18R puis en martensite α' (6R). Si on maintient cette traction longtemps ou si on chauffe un peu, il se produit un début de redistribution des atomes sur les sites du réseau qui conduit à un tout début de mise en ordre α_2 . Lorsqu'on relâche la contrainte, on retourne en austénite mais avec un ordre hérité de celui de cette martensite partiellement diffusée.

Si on prolonge de trop la diffusion, la martensite α' (6R) se stabilise, c'est-à-dire ne retourne pas en austénite quand on relâche la contrainte.



Structure de HEUSLER $L2_1$

- Site 1 ● Cu
- Site 2 ☒ Al
- Site 3 ○ Cu ou Be

figure 5-18 : Austénite du Cu-Al-Be

L'austénite a un empilement cubique centré avec une sur-structure DO_3 ou Heusler (figure 5-18). Dans cette maille, on peut trouver une maille quadratique 2 fois plus petite (figure 5-19).

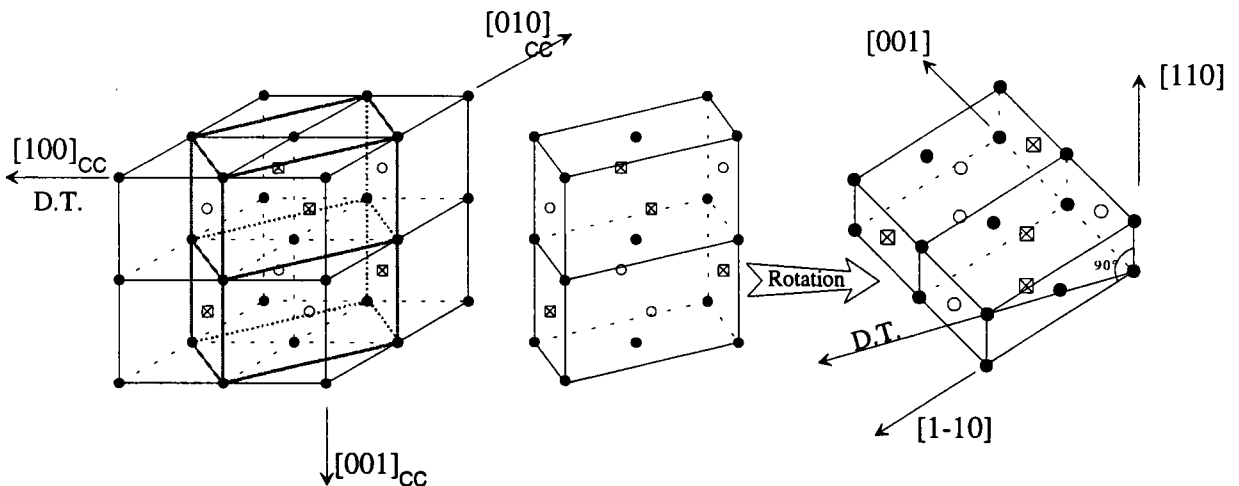


figure 5-19 : Passage à la maille quadratique de l'austénite

Quand on met l'alliage sous contrainte, on transforme cette austénite en martensite 6R, c'est-à-dire qu'on cisaille cette maille (plan de cisaillement de type $\{110\}_{CC}$ et direction de cisaillement de type $\langle 110 \rangle_{CC}$) d'un angle de $19,5^\circ$ (figure 5-20). La direction de traction et la direction du cisaillement correspondent à l'expérience du chapitre 4§2.1.2.

On obtient une maille monoclinique (figure 5-21) mais un changement de repère montre qu'il s'agit d'une structure de type CFC avec un ordre hérité de l'ordre $L2_1$ ou DO_3 (figure 5-22).

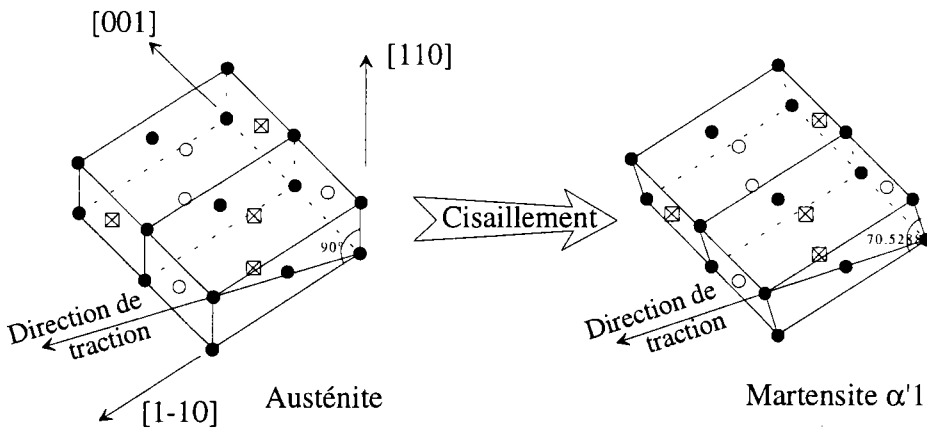


figure 5-20 : Changement de phase par cisaillement

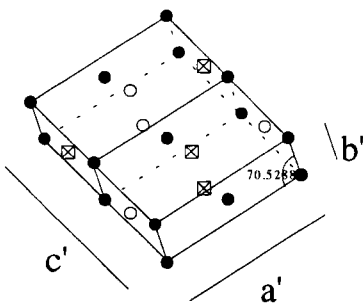


figure 5-21 : martensite α'_1 (6R) (ordre hérité de DO_3)
maille monoclinique

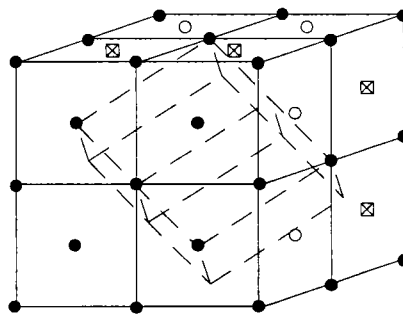
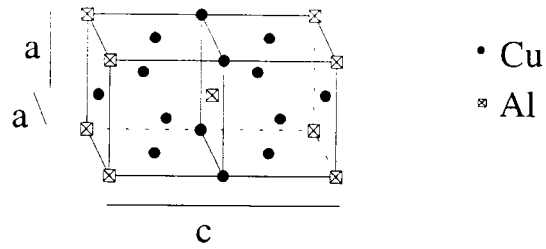


figure 5-22 : martensite α'_1 (6R) (ordre hérité de DO_3)
maille cubique CFC

Nous avons constaté que cette structure est du type DO_{22} . En effet, si on remplace les cercles vides par des cercles pleins, c'est-à-dire si on néglige le béryllium en le remplaçant par du cuivre, la maille de la figure 5-22 et la maille de la figure 5-23 décrivent le même réseau cristallin : le DO_{22} .

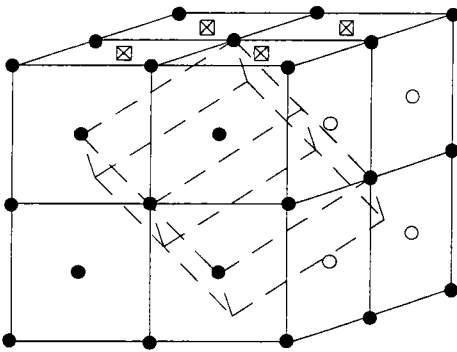
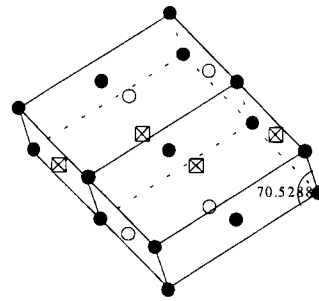
- Si l'austénite est ordonnée DO_3 , la martensite 6R aura un ordre DO_{22} parfait.
- Si l'austénite est ordonnée $L2_1$, la martensite 6R aura un ordre proche de DO_{22} .

figure 5-23 : Maille $D0_{22}$ Cu_3Al

Or il est probable que l'ordre $D0_{22}$ n'est pas le plus stable pour le C.F.C. ayant la composition de notre alliage.

Par diffusion (en phase martensitique 6R), on évolue **partiellement** vers l'ordre α_2 , c'est-à-dire un ordre intermédiaire entre $D0_{22}$ et $L1_2$ (voir chapitre 2§3).

Pour simplifier, nous allons supposer que la phase stable est $L1_2$ alors qu'en réalité c'est une $L1_2$ avec des parois d'antiphase, c'est-à-dire la phase α_2 .

figure 5-24 : Ordre $L1_2$ figure 5-25 : Ordre $L1_2$

Le passage de la maille de la figure 5-22 à celle de la figure 5-24 nécessite 4 permutations d'atomes. Ces mailles comptent 32 atomes.

Il s'agit de **diffusion à très courte distance**. Elle ne nécessite donc pas un coefficient de diffusion élevé, ce qui peut expliquer le fait qu'elle se produise à température ambiante.

Quand on relâche la contrainte, on retourne en CC avec un ordre hérité de l'ordre obtenu par diffusion.

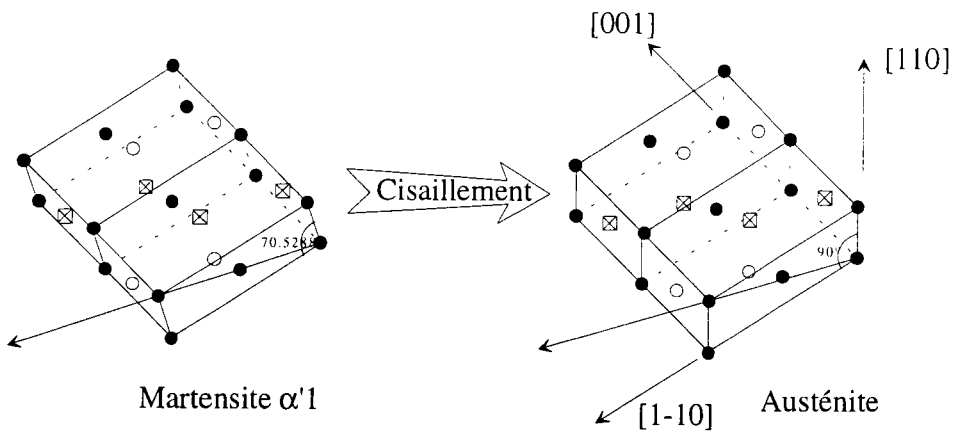


figure 5-26 : Transformation inverse (martensite→austénite)

De la même façon que nous avons procédé sur la figure 5-19, on replace la maille d'austénite dans le repère de départ (figure 5-27).

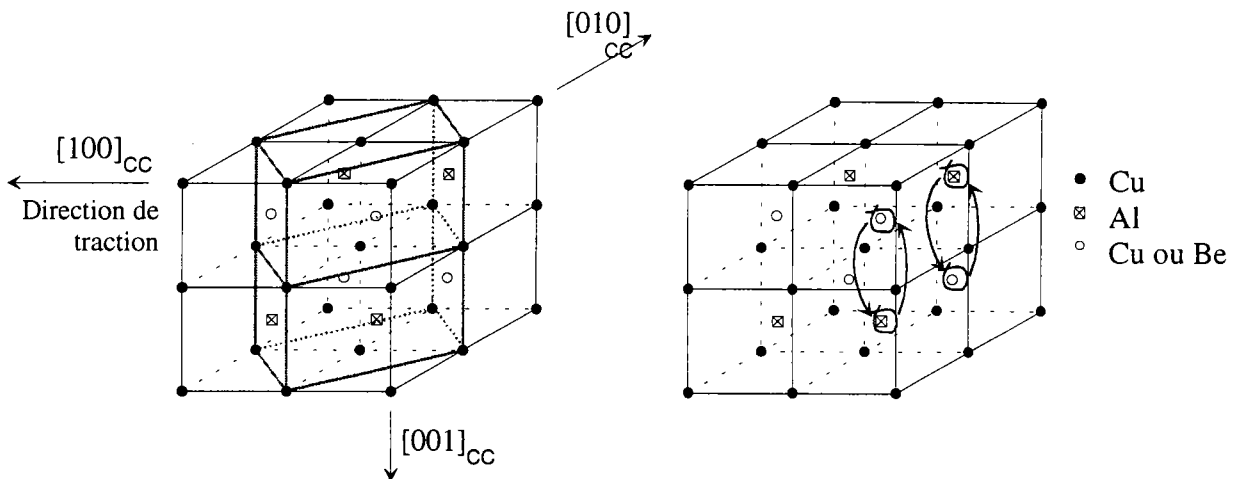


figure 5-27 : CC avec un ordre hérité de l'ordre $L1_2$ du CFC

On peut remarquer que le passage de la figure 5-18 à la figure 5-27 a été obtenu par deux permutations d'atomes représentées par des flèches.

La maille DO_3 n'a pas d'ordre directionnel. Elle a une symétrie cubique (en position et en types d'atomes), donc le cristal a nécessairement des propriétés physiques qui ont au moins une symétrie cubique.

Par contre, la nouvelle maille (figure 5-27) a ordre directionnel puisque les atomes d'aluminium se sont alignés dans la direction de traction.

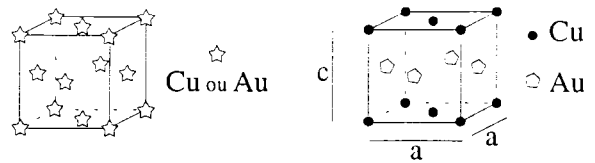
C'est une β_1 avec une symétrie en moins : la maille a perdu la symétrie cubique pour devenir quadratique.

On peut donc supposer que ses propriétés physiques ont également perdu la symétrie cubique. La contrainte de transformation martensitique pourrait donc ne plus avoir une symétrie cubique.

Avec sa nouvelle répartition d'atomes, cette maille a-t-elle une distorsion quadratique ?

Il y a des exemples de matériaux pour lesquels l'ordre directionnel (ou la perte de la symétrie cubique) produit une contraction ou une dilatation dans une direction :

- L'alliage CuAu peut être désordonné ou ordonné. Sa maille désordonnée est de symétrie cubique (figure 5-28). Sa maille ordonnée est faite d'un empilement alterné de plans de cuivre et d'aluminium. Elle perd la symétrie cubique et devient alors quadratique, le rapport c/a vaut 0,92.



maille désordonnée maille ordonnée

figure 5-28 : Les mailles de l'alliage CuAu

- La phase α_2 de l'alliage Cu-Al a également une distorsion quadratique dans la direction de l'axe c , le rapport c/a vaut de 1,002 à 1,003. Cette maille a déjà été présentée dans le chapitre 2.

Notre maille a également perdu la symétrie cubique, il est donc probable qu'elle présente une distorsion.

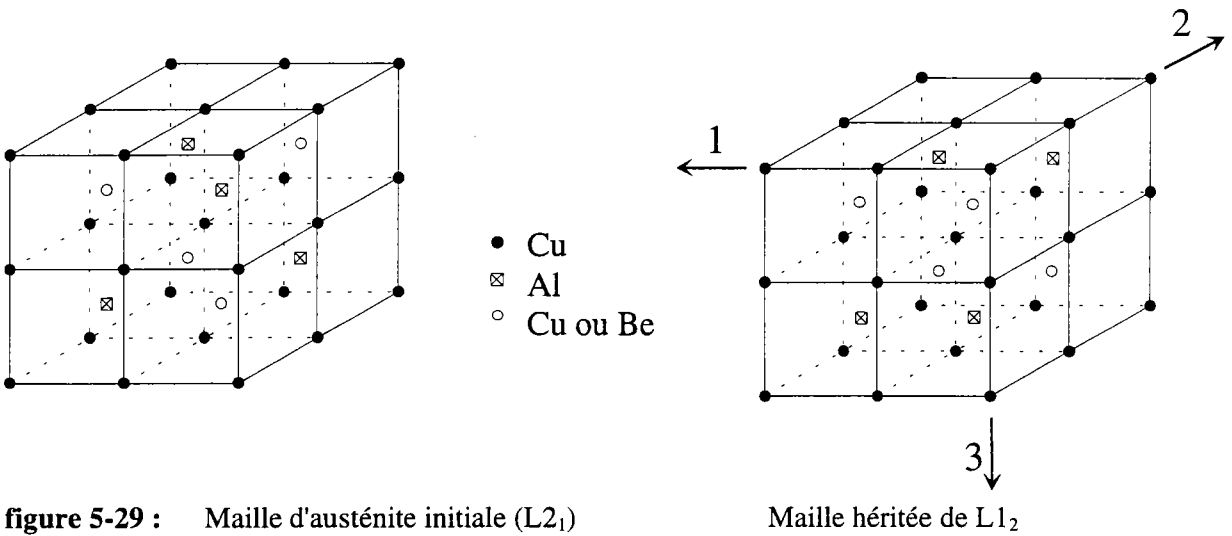


figure 5-29 : Maille d'austénite initiale ($L2_1$)

Maille héritée de $L1_2$

Considérons un atome d'aluminium de la maille $L2_1$. Les atomes d'aluminium les plus proches de lui sont des **troisièmes voisins** (distants de $a\sqrt{2}$) qui sont au nombre de huit.

Prenons cette fois-ci un atome d'aluminium de la nouvelle maille. Les atomes d'aluminium les plus proches de lui sont cette fois-ci des **seconds voisins** (distants de a). Ils sont au nombre de deux et sont situés dans la direction 1. Quatre atomes d'aluminium sont des troisièmes voisins (distants de $a\sqrt{2}$) et deux sont des quatrièmes voisins (distants de $2a$).

Nous rappelons les rayons des atomes de notre alliage : $R_{Al} = 1,43 \text{ \AA}$ $R_{Cu} = 1,28 \text{ \AA}$ $1,11 \text{ \AA}$
 $< R_{be} < 1,14 \text{ \AA}$

L'atome d'aluminium est plus gros que les autres. L'ajout d'aluminium en substitution aléatoire dans une matrice de cuivre augmente donc le paramètre de maille. Celui-ci croît pratiquement de façon linéaire avec le pourcentage d'aluminium (figure 5-30).

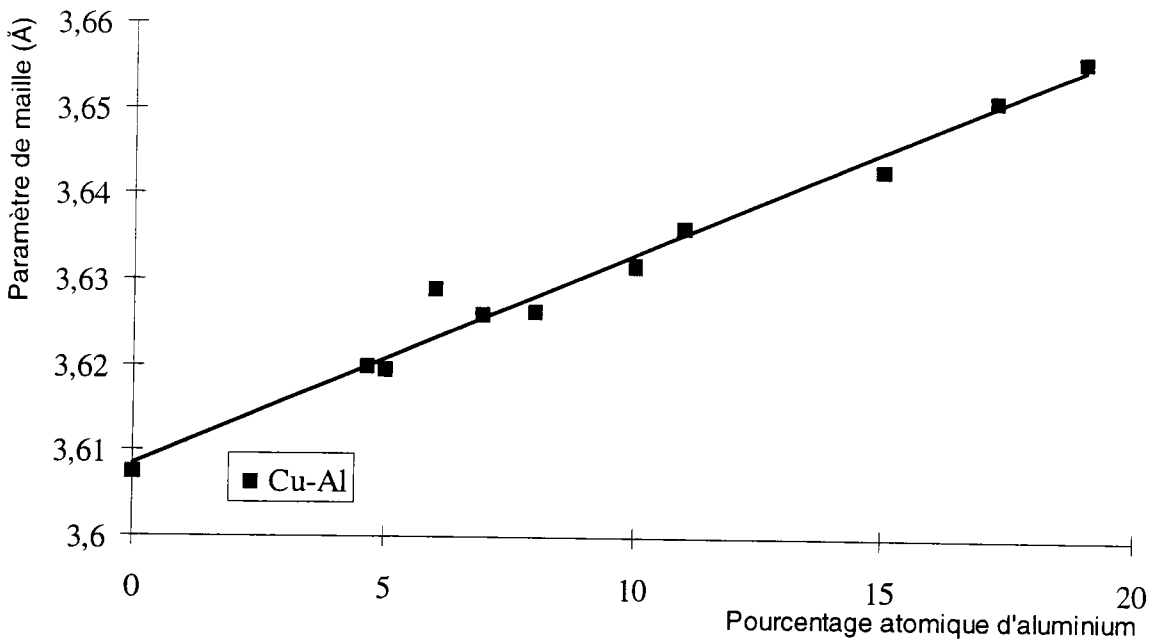


figure 5-30 : Evolution du paramètre de maille d'une solution solide de cuivre en fonction du pourcentage d'aluminium ou du pourcentage de béryllium [Pearson(20)]

Les atomes d'aluminium de l'austénite ont tendance à dilater le réseau cristallin. Or, les atomes d'aluminium sont proches dans la direction 1 (figure 5-29), ils ont tendance à se repousser et à dilater la maille dans la direction 1.

Si on considère un modèle à sphères dures, cette direction devient pratiquement une direction dense puisque l'espace libre entre les sphères est de 0,05 Å alors qu'elle est de 0,2 Å dans les directions 2 et 3. Bien qu'étant second voisins, les atomes d'aluminium sont pratiquement tangents entre eux et la force d'interaction est plus importante.

Nous avons déjà vu que la nouvelle maille a perdu sa symétrie cubique, ce qui peut expliquer le fait que le cyclage puisse diminuer la contrainte de transformation dans la direction de traction et pas dans d'autres directions.

On peut également interpréter cela d'une autre manière : la déformation de la maille pourrait être une précontrainte due à l'ordre. Cette précontrainte diminuerait la contrainte de transformation martensitique. Dans l'exemple précédent, la précontrainte est dans la direction $\langle 100 \rangle$ du cube. Les symétries de la maille permettent de favoriser 4 variantes.

3.1.2 Extension à la martensite 18R

Les mêmes phénomènes doivent se produire pour la martensite 18R car cette martensite n'est qu'une 6R aux fautes d'empilement près.

En l'absence de contrainte, le cristal est austénitique (β_1) ordonné DO_3 ou $L2_1$.

Sous contrainte, le cristal est martensitique (β'_1) avec un ordre hérité de celui de l'austénite mais il est probable que cet ordre ne soit pas stable, il va évoluer vers un ordre différent qui est stable pour ce nouvel empilement.

L'ordre stable dans la martensite 18R du Cu-Al-Be n'est pas bien connu mais il devrait être proche de la phase X observée par Duval et Hayman (7) dans le Cu-Al.

La martensite devrait donc évoluer vers ce nouvel ordre si la cinétique de diffusion le permet.

Cette mise en ordre est accélérée par la température ou le cyclage. Les expériences du chapitre 4 provoquent probablement un tout début de mise en ordre X de la martensite.

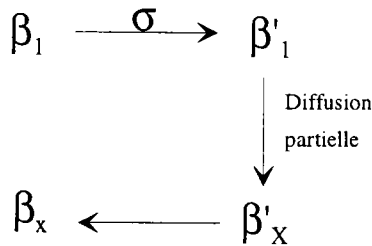


figure 5-31 : Mécanisme de diffusion dans la martensite β'_1 (M18R)

Quand on applique une contrainte suffisante à l'austénite, on la transforme en martensite 18R (figure 5-31). Si on maintient cette traction, il se produit un début de redistribution des atomes sur les sites du réseau. Il s'agit peut-être un tout début de mise en ordre X (figure 5-31). Quand on relâche la contrainte, on retourne en austénite mais avec un ordre hérité de celui de la martensite diffusée.

Remarque : si on prolonge de trop la diffusion, la martensite 18R se stabilise, c'est-à-dire ne retourne pas en austénite quand on relâche la contrainte.

Comme pour la martensite α'_1 , pour chaque variante, il est possible de déterminer les paires Cu-Al (ou Cu-Be) qui sont instables mais les fautes d'empilement rendent difficile toute représentation graphique.

Pour la martensite α'_1 , nous avons vu que la diffusion faisait perdre une symétrie à la maille. Dans le cas de la martensite 18R, les fautes d'empilement font encore perdre une symétrie à la maille.

L'austénite obtenue possède la mémoire de la variante formée par diffusion au cours du cyclage. La croissance de cette variante est alors favorisée lors de la transformation martensitique obtenue par refroidissement.

La diffusion proposée est totalement réversible puisque dans le modèle proposé, seuls les atomes situés au centre des cubes permutent, les atomes des sommets ne bougent pas.

Si on laisse reposer l'alliage à température ambiante, il devrait se produire une diffusion inverse pour que l'austénite retrouve son état d'équilibre. L'austénite devrait retrouver l'ordre de Heusler et la déformation de la maille devrait diminuer.

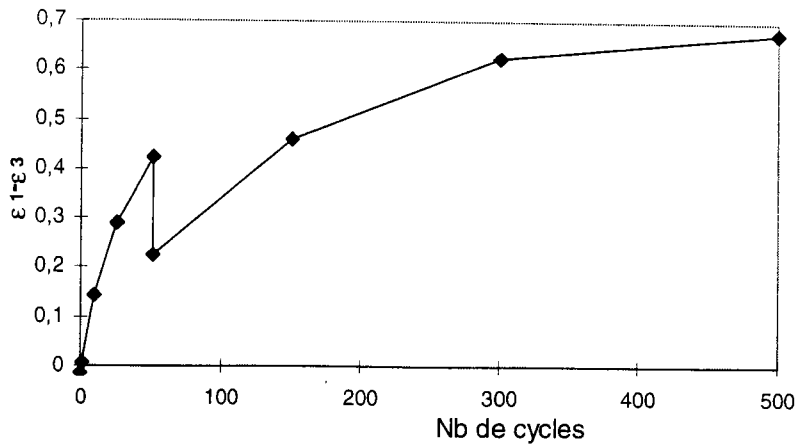


figure 5-32 : Déformation $\varepsilon_1 - \varepsilon_3$ en fonction du nombre de cycles

C'est effectivement ce qui se produit. La figure 5-32 montre la déformation mesurée par diffraction X d'un monocristal au cours du cyclage. A 50 cycles, la déformation est de 0,43%. Le cyclage a été interrompu 1 mois, l'échantillon restant à température ambiante. La déformation a diminuée pour atteindre 0,22%. Nous avons repris le cyclage, l'austénite a alors continué à se déformer.

4 Conclusion

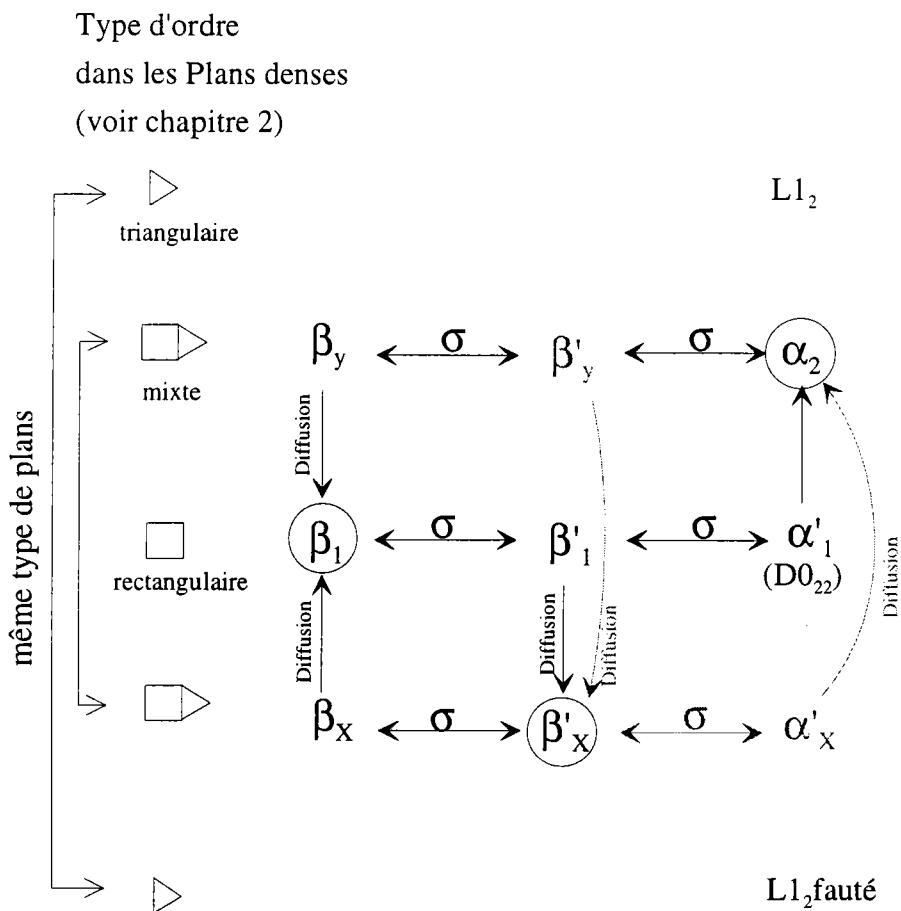


figure 5-33 : Mécanismes d'héritage de l'ordre dans le Cu-Al-Be

Les phénomènes de diffusion dans le Cu-Al-Be ont été résumés sur la figure 5-33.

Les transformations de phase dues à la contrainte (sans diffusion) sont représentées par des flèches horizontales. Les transformations dues à la diffusion sont représentées par des flèches verticales.

La phase d'origine est l'austénite β_1 , ses plans denses ont un ordre rectangulaire. Elle peut être transformée sous contrainte en martensite 18R (phase β'_1) avec un ordre hérité de celui de l'austénite. Si on maintient la traction, il se produit une lente diffusion à courte distance. L'ordre évolue partiellement vers l'ordre X (phase β'_x). Lorsqu'on relâche la contrainte, on obtient une austénite β'_x avec un ordre hérité de celui de la martensite précédemment formée. La maille d'austénite est déformée et la contrainte de transformation de la variante précédemment formée est diminuée.

Si on laisse vieillir ou si on chauffe légèrement cette austénite, elle retourne à sa configuration initiale.

Le même mécanisme de diffusion est possible dans la martensite 6R (α'_1), il est également présenté sur la figure 5-33. La phase d'origine est l'austénite β_1 . Par traction, on forme la martensite β'_1 puis la martensite α'_1 . Si on maintient cette traction, la martensite α'_1 va commencer à se réordonner pour

évoluer vers un ordre proche de α_2 . Lorsqu'on relâche la contrainte, il se forme de l'austénite avec un ordre hérité de α_2 .

D'autres chemins sont possibles, ils sont présentés sur la figure figure 5-33.

Les expériences menées sur les monocristaux de Cu-Al-Be montrent un phénomène de diffusion à température ambiante similaire à celui qui a déjà été observé dans le Cu-Zn-Al . Le fait nouveau est que ce réarrangement atomique semble produire une déformation de la maille d'austénite.

Quand l'échantillon est sous contrainte, une diffusion à courte distance se produit dans la martensite pour obtenir un ordre plus stable dans cette phase. Lorsqu'on relâche la contrainte, l'austénite hérite de l'ordre de la martensite et ne serait plus cubique.

Nous avons proposé un modèle qui montre que des permutations d'atomes peuvent produire une déformation de la maille. Toutefois, les permutation proposées ne sont peut être pas celles qui se produisent en réalité. Nous ne connaissons pas non plus le nombre de permutations nécessaires pour obtenir un déformation comme celle qui a été mesurée au chapitre 4.

Si on prolonge la diffusion, il restera de la martensite résiduelle quand on relâche la contrainte.

La déformation obtenue est parfaitement réversible, le monocristal reprend sa forme initiale après un recuit.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES du chapitre 5

- (1) Gui Jianian, Wang Renhui et Zhao Yuechao "determination of effect of heat treatment on the x parameter of 18r1 martensite in CuZnAl alloys" *J. Appl. Cryst.* 1988 Vol.21 p 340-348
- (2) M. Ahlers, J.A. Giampaoli and E. Cingolani "Diffusion in martensite: stabilization, ferroelasticity and two way memory behavior in CuZnAl single crystals" Wayman Symposium, 8+9/5/96
- (3) R. Rapacioli, V. Torra, E. Cesari "Two way memory effect due to stabilized martensite" *Scripta Met.* 1988 vol 22 pp. 261-264

- (4) J. Perkins et R.O. Sponholz "Stress induced martensitic transformation and two way shape memory training in CuZnAl alloys" *Metall. Trans. A* 1984 Vol. **15A** p313-321
- (5) M. Ahlers, Proceeding of The International Conference on Martensitic Transformations (1986) pp. 786-793 The Japan Institute of Metals
- (6) M. Ahlers, J.A. Giampaoli and E. Cingolani "Diffusion in martensite: stabilization, ferroelasticity and two way memory behavior in CuZnAl single crystals" Wayman Symposium, 8+9/5/96
- (7) P. Duval et P. Hayman , C.R. Acad. Sci. , 267 , 1968 , pp 388
- (8) G. Roulin , These de la Faculté des Sciences de l'Université de Rouen 1997
- (9) Noriyuki Kuwano, Toshihiro Doi, Tetsuo Eguchi "Period of antiphase and tetragonality in the α_2 phase of Cu-Al alloys" *Trans. JIM* Vol 18 1977
- (10) D. Rios-Jara, C. Esnouf, G. Guenin "Characterization of dislocations formed during cyclical $\beta 1 \leftrightarrow \beta' 1$ martensitic transformation in CuZnAl alloy" *Scripta Met.* 1985 vol 19 p 441-446
- (11) D. Rios-Jara, G. Guenin *Acta Met* Vol35 N°1 p121-126 1987
- (12) J. Pons , F.C. Lovey , E. Cesari *Acta Met. Mater.* Vol.38 N°12 pp 2733-2740, 1990
- (13) D.O. Roqueta, F.C. Lovey et M. Sade "Hysteresis evolution in the martensitic transformation cycling in β CuZnAl samples with γ phase precipitates" *Scripta Met* Vol. **36** N°4 p385-391 1997
- (14) Jorge Malarria, Marcos Sade, Francisco Lovey "Early Stages of Pseudoelastic Fatigue in Cu-Zn-Al Single Crystals Cycled in the Cryogenic Range" *Z. Metallkd.* 87 (1996) 12
- (15) Y. Murakami, Y. Nakajima, K. Otsuka *Scripta Materialia*, Vol 37, N°. 11 pp. 1733-1737, (1997)
- (16) Y. Murakami, Y. Nakajima, K. Otsuka *Scripta Materialia*, 34, N°. 11 pp. 955, (1996)
- (17) T. Suzuki, T. Tsuchiya and T. Ohba *J. de Phys.* IV, 5, C8-1065, (1995)
- (18) Z.G. Wei and R. Sandström *Scripta Materialia*, Vol 37, N°. 11 pp. 1727-1732, (1997)
- (19) M. M. J. Treacy, M. W. Deem, J. M. Newsam *DIFFAX* v1.76
- (20) W. B. Pearson, "Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys", Pergamon Press, (1958)

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'austénite et les martensites 18R et 6R du Cu-Al-Be ont été étudiées par diffraction des rayons X. Les paramètres de maille de ces phases ont été utilisés pour calculer l'orientation du plan d'habitat.

A l'état polycristallin, des cycles de traction produisent une quantité importante de défauts dans l'austénite, comme l'indique la largeur des raies de diffraction. Ces défauts sont liés à l'existence de joints de grains et à une forte anisotropie élastique. Le cyclage produit également des plaquettes de martensite qui viennent s'ancrer sur les joints et qui entraînent une importante déformation résiduelle. Cette déformation a été mesurée avec une méthode de mesure de déformation individuelle de grain spécialement développée. On élimine une grande partie de ces défauts en utilisant l'alliage sous forme monocristalline.

Nous avons étudié par diffraction X les défauts produits par le cyclage d'un monocristal. Le fait que les raies restent fines montre qu'il y a peu de défauts d'ordre 3, en tout cas dans la limite de ce qui est mesurable par diffraction X.

Les courbes de traction montrent que le cyclage pseudoélastique produit un abaissement progressif de la contrainte de transformation martensitique. Le déplacement des raies de diffraction montre qu'un échantillon cyclé a un réseau cristallin déformé même quand on a relâché la contrainte. La maille d'austénite n'est plus cubique mais tétragonale avec un rapport c/a qui peut aller jusqu'à 1,006. Cette tétragonalité n'avait jamais été constatée jusqu'à présent.

La tétragonalité de la maille d'austénite fait qu'il n'y a pas de relation simple entre contrainte et déformation. La déformation mesurée n'est pas seulement due à la contrainte. La loi de Hooke $\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{C}} \underline{\underline{\varepsilon}}$ n'est donc pas directement utilisable dans ce matériau.

Des expériences ont montré qu'un long maintien d'un échantillon sous contrainte en phase martensitique produit également un abaissement de la contrainte de transformation martensitique et une tétragonalité de la maille. Un mécanisme de diffusion à courte distance est l'explication qui convient le mieux pour expliquer les résultats expérimentaux. Les expériences montrent en effet que la température accélère la déformation de la maille. D'autre part, la maille redevient cubique et l'alliage retrouve toutes ses propriétés si on le chauffe à 100°C pendant 1h, c'est donc un **phénomène recouvrable**.

Nous proposons un modèle qui permet d'expliquer la déformation de l'austénite. Quand l'échantillon est sous contrainte, une diffusion à courte distance se produit dans la martensite pour obtenir un ordre plus stable dans cette phase. Lorsqu'on relâche la contrainte, l'austénite hérite de l'ordre de la martensite. Cette austénite est différente de l'austénite de départ, des permutations

d'atomes lui ont fait perdre la symétrie cubique. L'alliage étant fait d'atomes de tailles très différentes, les permutations d'atomes dans une même direction produisent une déformation de la maille. Le modèle que nous proposons devra tout de même être vérifié du point de vue théorique.

Créer de l'ordre directionnel est un moyen d'éduquer un AMF, il permet d'augmenter la stabilité d'une variante de martensite. Mais cette éducation a une faible durée de vie puisque la diffusion se produit à température ambiante, elle n'est donc pas exploitable.

Utilisation de l'alliage : le principal problème qui limite l'utilisation de l'effet superélastique du Cu-Al-Be est le phénomène de fatigue lié à la diffusion atomique. Des cycles de traction produisent une lente diminution de la contrainte de transformation martensitique. Au bout d'un certain nombre de cycles, cette contrainte peut même devenir pratiquement nulle, le matériau devient alors inutilisable. Ainsi, de la martensite peut également rester stable à contrainte nulle, ce qui produit une déformation permanente. Le maintien prolongé d'une contrainte, aussi faible soit elle, finit également par produire une déformation permanente. A température ambiante, les applications qui fonctionnent correctement sont celles qui ne sollicitent l'alliage qu'occasionnellement.

Par rapport au Ti-Ni, qui est l'AMF le plus courant, le Cu-Al-Be à l'avantage de permettre la fabrication de monocristaux, ce qui lui confère un comportement mécanique très intéressant. En revanche, à température ambiante, il est l'objet d'un phénomène de diffusion qui dégrade ses propriétés, ce qui n'est pas le cas du Ti-Ni. Il faut en tenir compte pour développer de nouvelles applications. Cet alliage remplira parfaitement son rôle pour une utilisation basse température ou des applications courtes à température ambiante.

Certains traitements thermiques permettent de diminuer sensiblement la diffusion. Mais pour améliorer plus franchement cet alliage, il serait intéressant d'essayer de modifier sa composition.

Annexe A : LA DIFFRACTION DES RAYONS X

L'essentiel des travaux présentés dans ce manuscrit a été réalisé dans le cadre de la diffraction des rayons X. Pour le lecteur non averti de ces techniques, cette annexe apportera les éléments nécessaires à une lecture éclairée des résultats présentés dans le mémoire.

Ces techniques, éprouvées depuis longtemps dans l'étude des matériaux déformés plastiquement, trouvent, dans l'étude des alliages à mémoire de forme, un nouveau domaine d'application.

1 Diffraction des rayons X : principes et matériels

La diffraction des rayons X est utilisée pour étudier les arrangements atomiques. Si nous pouvions imaginer un matériau fait d'atomes distribués aléatoirement, il ferait diffuser un faisceau de rayons X. Par contre, un matériau constitué d'atomes rangés régulièrement va renvoyer des rayons X dans des directions bien particulières qui dépendent de l'arrangement atomique, c'est la diffraction. La diffraction est une diffusion cohérente.

1.1 Loi de Bragg :

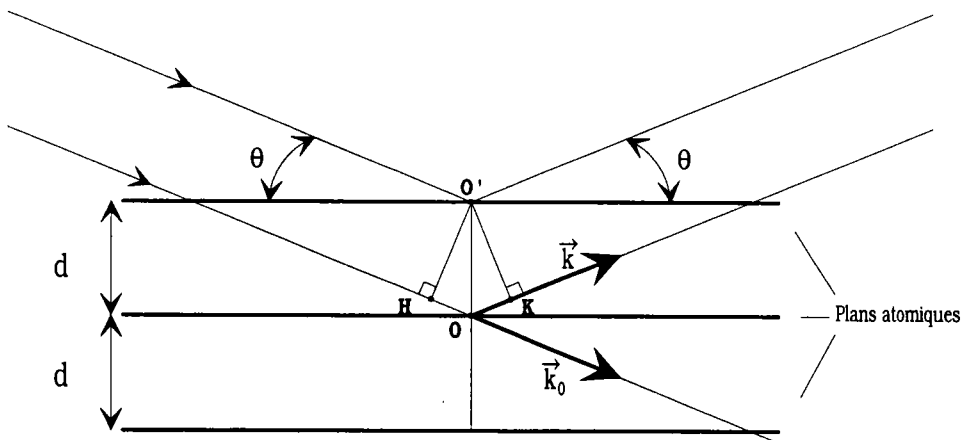


figure A-1 : Loi de Bragg

Pour qu'il y ait diffraction, il faut que les plans cristallographiques diffusent des rayonnements qui soient en phase. La différence de marche $\overline{HO} + \overline{OK}$ entre deux points diffusants situés dans deux plans successifs doit être égale à un multiple de la longueur d'onde, c'est le principe de la loi de BRAGG :

$$2 d \sin(\theta) = n \lambda$$

où d : distance interréticulaire (distance entre les plans atomiques)
 θ : angle d'incidence du faisceau par rapport au plan cristallographique
 λ : longueur d'onde du rayonnement
 n : nombre entier

1.2 Matériel utilisé :

Le goniomètre de texture utilisé est un goniomètre multi-figure de pôles équipé d'un générateur de rayons X à anode tournante (cf. figure A-2). L'anticathode utilisée est en fer, la puissance du rayonnement est de 9kW. Le détecteur à localisation courbe (CPS120 Inel) permet de collecter simultanément les rayons X sur une plage angulaire de 120° . Il est divisé en 4096 canaux répartis sur un arc de 120° . La résolution angulaire théorique de ce détecteur est $\Delta 2\theta_{\text{théorique}} = 0,029^\circ(2\theta)$.

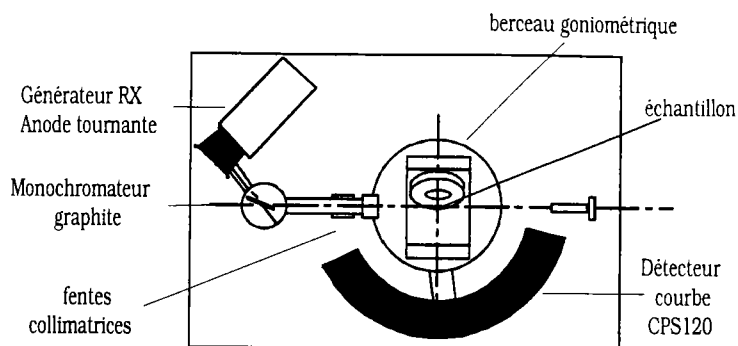


figure A-2 : Goniomètre de texture

Nous mesurons l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de 2θ , c'est la raie de diffraction :

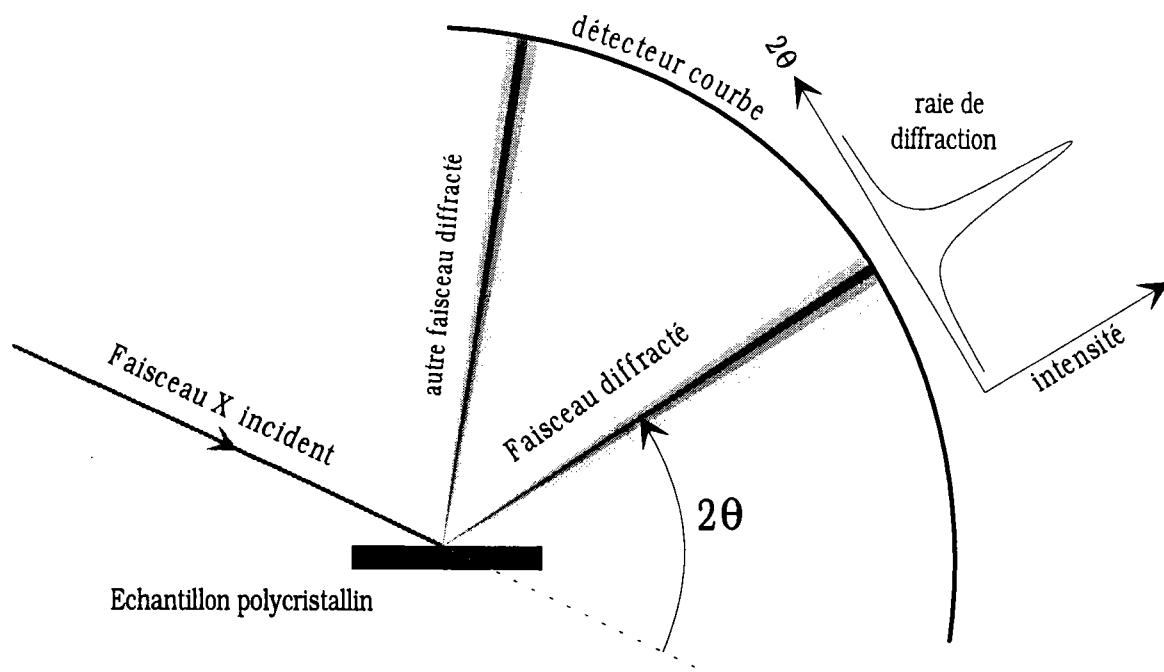


figure A-3 : Formation d'une raie de diffraction

Comme le montre la figure A-3, la raie de diffraction est la distribution de l'intensité autour de la position 2θ de Bragg.

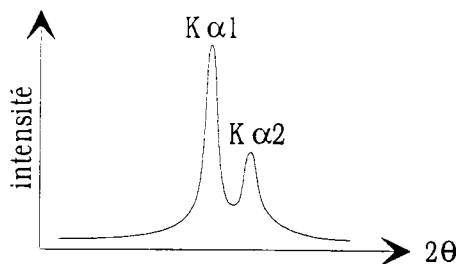


figure A-4 : Les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$

Le monochromateur graphite ne permet pas de séparer les rayonnements $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, la longueur d'onde moyenne est 0,1937nm. Pour un plan cristallographique, il y a donc deux raies de diffraction très proches l'une de l'autre. Leur écartement dépend de la position 2θ de la raie (figure A-4).

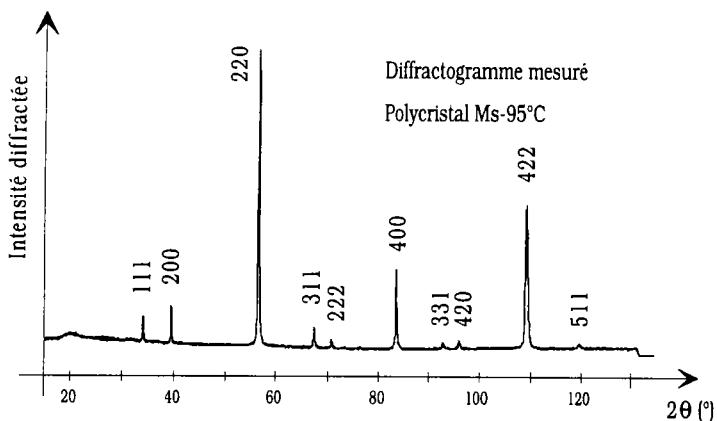


figure A-5 : Un diffractogramme

Le diffractogramme représente la mesure de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction. Mesuré sur une large plage angulaire, il peut comprendre plusieurs raies de diffraction. En raison de la loi de Bragg, qui relie la position angulaire aux dimensions du réseau cristallin, chaque matériau possède un diffractogramme qui lui est propre.

Contrairement aux montages utilisant un détecteur classique, dans notre cas, il n'y a pas de mouvement du détecteur car nous utilisons un détecteur à localisation courbe CPS120. Le principal intérêt de ce détecteur associé à l'anode tournante est de réaliser des mesures de très bonne qualité en un temps beaucoup plus faible que sur les goniomètres classiques. Par exemple, si on étudie un polycristal isotrope à petits grains ou mieux, une poudre, le compteur à localisation courbe permet d'obtenir le diffractogramme complet (figure A-5) en laissant l'échantillon en position fixe. Si notre échantillon s'écarte de ce cas idéal, il faut réaliser un diffractogramme intégré deux axes (cette technique est présentée §3 Annexe A). Mais dans ce cas également, le compteur courbe permet de gagner beaucoup de temps.

La figure A-6 décrit le schéma « optique » de l'installation du laboratoire. Sur cette figure, on peut constater que le goniomètre est de type non-focalisant et que deux zones bien distinctes apparaissent :

- zone 1 : le point de focalisation se trouve derrière le détecteur,
- zone 2 : le point de focalisation se trouve devant le détecteur.

Le principal problème associé à ce phénomène est la défocalisation du faisceau diffracté. Sauf en position de Bragg-Brentano, c'est à dire la position pour laquelle le faisceau diffracté focalise sur le détecteur, les raies du diffractogramme présentent un élargissement instrumental lié à la géométrie du montage goniométrique.

Il faut aussi prendre en considération, lors du choix de l'angle d'incidence, le fait que l'échantillon crée une zone d'ombre sur le détecteur en masquant le faisceau diffracté. Il est donc impossible de mesurer des intensités pour des angles 2θ inférieurs à l'angle d'incidence.

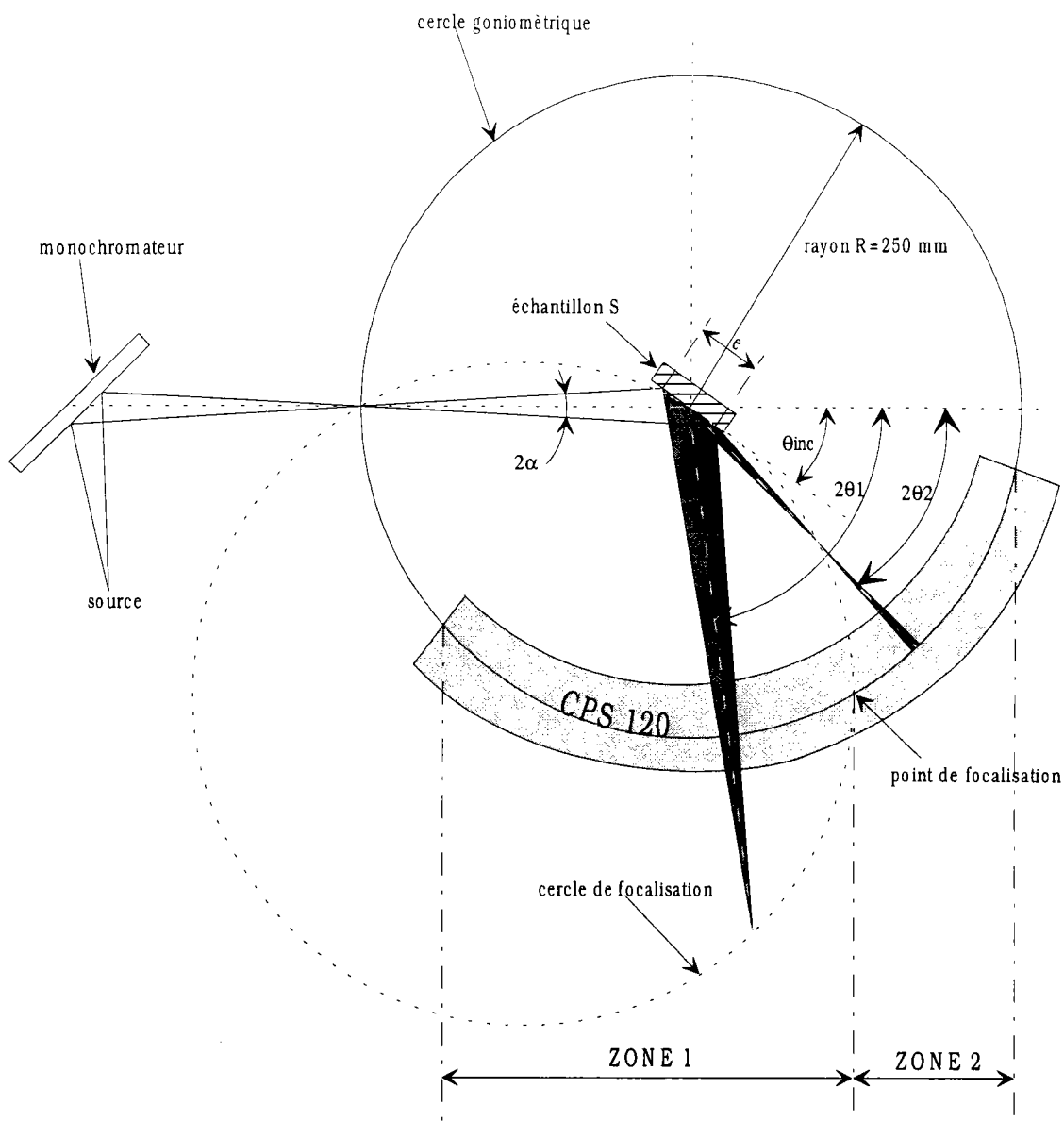


figure A-6 : Montage goniométrique

Le fait de mesurer des pics de diffraction hors des conditions de Bragg-Brentano provoque des variations du trajet des faisceaux diffractés dans l'échantillon. Les longueurs de trajet des rayons X dépendent des angles d'incidence et d'émergence (figure A-7). Une correction d'absorption est donc nécessaire si on souhaite comparer les intensités mesurées dans cette configuration à celles d'un diffractogramme obtenu par une technique $\theta-2\theta$.

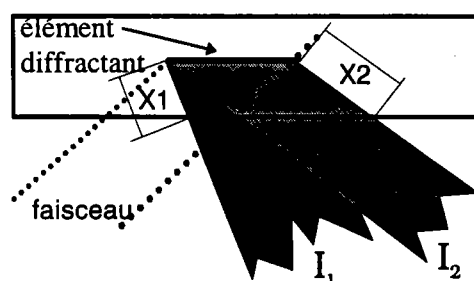


figure A-7 : Variation des trajets des faisceaux diffractés

La correction d'absorption est donnée par la formule :

$$A = \frac{I_{\omega}}{I_0} = 1 - \frac{\text{tg}\omega}{\text{tg}\theta}$$

avec :

- I_0 : intensité en Bragg-Brentano
- I_{ω} : intensité en dehors de Bragg-Brentano
- θ = angle de Bragg
- $\omega = \theta_{\text{incident}} - \theta_{\text{réel}}$.

On remarque qu'il s'agit d'une correction relative, indépendante du matériau.

1.3 Paramètres descriptifs d'une raie de diffraction

Dans le cas d'un monocristal parfait, la raie de diffraction est extrêmement fine, sa largeur vient essentiellement des effets instrumentaux. Par contre, dans le cas d'un matériau réel, le réseau cristallin n'est plus parfait. Il s'ensuit que la raie peut s'élargir, se déformer, se déplacer et, dans certains cas, se fractionner en plusieurs raies. Ces écarts au profil de raie du matériau idéal, lorsqu'ils sont mesurés avec grande précision, permettent d'obtenir un grand nombre d'information sur la micro-structure du matériau. L'étude de l'état micro-structural du matériau passe donc par une étude soignée et précise de ces profils de raie.

Les grandeurs descriptives d'un profil de raie sont les suivantes :

- position : elle peut être la position du point maximum d'intensité, le centroïde ou barycentre de la raie de diffraction,
- intensité / aire : elle peut être représentée par la valeur maximale ou l'aire de la raie de diffraction,
- largeur : elle peut être la largeur à mi-hauteur ou la largeur intégrée de la raie,
- paramètre de symétrie,
- facteur de forme : il détermine le type de fonction analytique qui pourrait représenter la raie de diffraction.

Pour déterminer avec précision ces grandeurs, on applique aux profils de raie diverses opérations. Elles sont nécessaires car la forme réelle des profils de raie ne permet pas, généralement, une mesure directe des grandeurs descriptives. Les techniques utilisées se classent en deux familles :

- les techniques de régulation : filtrage, lissage
- les techniques de décomposition : déconvolution, séparation ou désomation

L'utilisation des techniques de régulation dépend essentiellement des caractéristiques des diffractogrammes telles que rapport signal/bruit et intensité maximale.

Le filtrage permet de diminuer les effets liés à l'incertitude de comptage par une suppression des oscillations rapides des profils de raie. Généralement si le rapport signal/bruit est élevé, il n'y a pas lieu d'appliquer un filtrage.

L'utilisation des techniques de décomposition dépend également de la qualité des profils de raie et, surtout, de la destination des résultats.

L'opération de séparation consiste à se rapprocher aussi près que possible de l'ensemble du diffractogramme à l'aide d'une ou plusieurs fonctions analytiques paramétrables. Les plus courantes sont les fonctions de Gauss, de Pearson VII, de Voigt et de Lorentz-Cauchy. L'utilisation de l'une ou l'autre de ces fonctions permet d'obtenir directement les facteurs d'asymétrie et de forme.

Puisque le résultat de la mesure ou du calcul ne doit concerner que les seuls effets liés au matériau, il est nécessaire de supprimer les effets de convolution de l'appareillage. En effet, la raie mesurée résulte de la convolution de la fonction instrumentale et d'une fonction représentant les effets micro-structuraux du matériau. Une déconvolution de la raie mesurée par la fonction instrumentale permet donc d'obtenir la part due aux seuls effets micro-structuraux. Cette déconvolution peut être conduite de deux manières :

- par décomposition en série de Fourier : le résultat est un profil de raie décrit par ses coefficients de Fourier [Stokes (1)]

- par l'application de formules appliquées aux grandeurs mesurées (méthode de Gauss, Cauchy, Voigt,...): le résultat est alors une largeur intégrale et/ou une largeur à mi-hauteur du profil de raie déconvolué [Delhez (2)].

1.4 Localisation de l'information

Il est nécessaire, avant d'entreprendre l'étude des grandeurs mesurables par diffraction des rayons X, de rappeler qu'à chaque expérience de diffraction correspond un volume diffractant variable selon les conditions de l'expérience. Les grandeurs mesurées ne peuvent donc être associées qu'à ce seul volume diffractant. Il conviendra d'effectuer les mesures nécessaires ou de poser les hypothèses suffisantes, pour s'assurer de l'homogénéité des grandeurs mesurées.

Ce volume diffractant est directement lié à la profondeur de pénétration des rayons X. Rappelons la méthode de calcul de cette profondeur de pénétration. L'intensité recueillie, après la traversée de matière diffusante de longueur t , est donnée par la loi de Lambert :

$$I = I_0 e^{-\mu t}$$

où μ (cm^{-1}) représente le coefficient total d'absorption linéaire.

Le coefficient d'absorption massique μ/ρ en (cm^2/g) est défini par la relation :

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i g_i (\mu/\rho)_i$$

où g_i représente la fraction massique de l'élément i .

Considérons le cas de notre alliage CuAlBe contenant les proportions suivantes en éléments principaux : 90% Cu, 10%Al et 0%Be.

Pour le rayonnement $K\alpha$ du Fer (1,9373 Å), qui est l'anticathode utilisée dans le cadre de cette étude, nous avons obtenu les valeurs indiquées dans le tableau A-1 suivant :

Matériau	Aluminium	Cuivre	CuAlBe
μ/ρ (cm ² /g)	97,54	97,36	97,38
ρ (g/cm ³)	2,7	8,96	7,2

Tableau A-1 : Coefficient d'absorption de l'alliage

Habituellement, on considère qu'à 90% d'atténuation, la majeure partie de l'information est acquise. Avec la valeur de $\mu = 97,38 \times 7,2 = 705 \text{ cm}^{-1}$, calculée à partir des résultats précédents, nous obtenons :

$$t = -\frac{1}{705} \times \ln 0,1 = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

La valeur du plus grand trajet des rayons X dans l'échantillon est donc d'environ 0,03mm.

La profondeur de pénétration des rayons X dépend des conditions de mesure, c'est à dire de l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface et de l'angle 2θ . Le volume diffractant dépend de ces derniers paramètres, mais également de la conformation du faisceau de rayons X.

Par exemple, dans les deux cas particuliers suivants, nous avons :

- aux grands angles 2θ : la pénétration est d'environ 0,015 mm.
- aux petits angles 2θ : la pénétration est d'environ 0,005 mm.

2 Quelles informations peut-on obtenir grâce à l'analyse de profil de raie ?

Il n'est pas notre intention ici de développer toutes les techniques et mesures que l'on peut réaliser suite à l'analyse des profils de raie. Nous nous contenterons de présenter celles qui feront, dans ce mémoire, l'objet de mesures effectives.

2.1 Effets des contraintes sur les raies de diffraction

On parle de contrainte mais dans la pratique seul l'effet de la déformation est mesurable. La contrainte est ensuite obtenue par application de la loi de Hooke.

Une contrainte produit une déformation élastique dans le cristal si la limite d'élasticité n'est pas atteinte. Les paramètres de la maille du cristal sont donc modifiés.

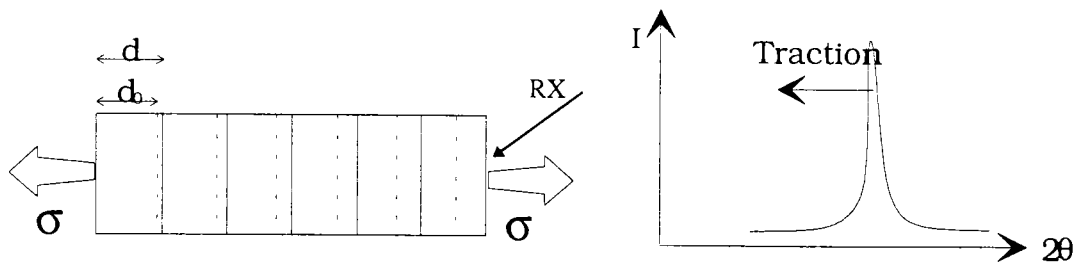


figure A-8 : Effet d'un écartement des plans sur la position de la raie

Une contrainte de traction écarte les plans atomiques perpendiculaires à la direction de la sollicitation, c'est-à-dire que la distance interréticulaire d est augmentée. Or la loi de Bragg nous dit que $\sin\theta = n\lambda/2d$, donc θ diminue. L'angle θ des raies de diffraction associé à ces plans diminue et les raies sont déplacées vers la gauche (cf. figure A-8) .

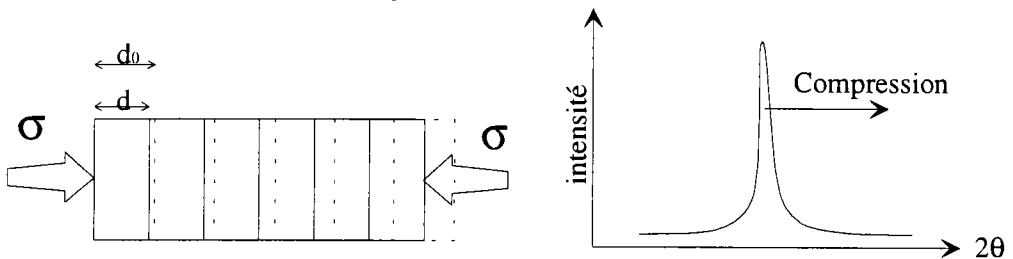


figure A-9 : Effet d'un rapprochement des plans sur la position de la raie

Une contrainte de compression rapproche les plans atomiques perpendiculaires à la direction de la sollicitation et déplace vers la droite les raies de diffraction associées à ces plans (cf. figure A-9) .

Le faisceau diffracté contient des informations d'une zone de l'échantillon où la répartition des contraintes n'est pas forcément homogène. C'est pour cette raison qu'en diffraction des rayons X, on distingue trois ordres de contraintes [Macherauch et al. (3)].

A l'ordre 1, on considère la contrainte à l'échelle de la zone observée, c'est-à-dire la contrainte moyenne de la zone irradiée par le faisceau RX. Les contraintes d'ordre 1 déplacent les raies de diffraction.

A l'ordre 2, on distingue deux cas. Pour les matériaux à petits grains, c'est la contrainte moyenne sur plusieurs grains qui provoque un élargissement des raies de diffraction. Et pour les matériaux à gros grains, c'est la contrainte à l'échelle d'un grain qui provoque un déplacement des raies de diffraction.

A l'ordre 3, la contrainte est considérée à l'échelle de quelques mailles, elle est due aux défauts dans le réseau cristallin (lacunes, dislocations...). Les contraintes d'ordre 3 élargissent les raies de diffraction.

L'état de contrainte résulte de la superposition des trois ordres de contrainte.

Nous n'utilisons pas, dans notre travail, les méthodes habituelles de calcul des contraintes après mesure des déformations. En effet, ces méthodes ne s'appliquent qu'aux polycristaux. Dans notre étude, ayant affaire à des monocristaux, elles ne sont plus applicables. C'est pourquoi, en raison de l'originalité de la méthode proposée, nous l'avons développée dans le corpus de ce mémoire (cf. chapitre 4 §1).

2.2 Effets des défauts sur les raies de diffraction :

2.2.1 Introduction :

Les défauts du réseau cristallin créent un champ de déformation et donc une modification des distances interréticulaires. De ce fait, les raies de diffraction sont affectées en forme et position. Tous les défauts n'ont pas les mêmes effets sur les raies, c'est pour cette raison que Krivoglaz (4) les sépare en deux classes (tableau A-2).

Classe	Première		Deuxième		
	Influence sur le pic de diffraction	Atténuation de l'intensité du pic Diffraction diffuse		Modification de la forme et de la position du pic (élargissement, dissymétrie ...) Diffraction diffuse	
Décroissance du champ de contrainte	$1/r^2$	plus vite que $1/r^{1.5}$	moins vite que $1/r^{1.5}$	$1/r$	1
Type de défaut	Ponctuel	Linéaire fini	Linéaire fini	Linéaire infini	Plan
Nature du défaut	Lacune Substitution Insertion	Boucle ou dipôle de dislocation.	Boucle ou dipôle de dislocation.	Dislocation	Faute

Tableau A-2 : Classe de défauts (selon Krivoglaz)

Les défauts de classe 1 sont ponctuels. Par exemple, lorsqu'une boucle de dislocation est suffisamment petite, elle peut être considérée comme ponctuelle. En effet, le champ de déformation décroît en $1/r^2$ si l'on est suffisamment loin du défaut. Dans ce cas, la boucle de dislocation n'élargit pas les raies de diffraction. Par contre, si elle est beaucoup plus grande, elle ne peut plus être considérée comme ponctuelle et dans ce cas, elle élargit les raies de diffraction.

Les défauts sont de classe 2 si le champ de contrainte diminue moins vite qu'en $1/r^{3/2}$. Ils modifient la forme du pic de diffraction qui dépend, entre autres, de l'arrangement de ces défauts (ordre ou désordre).

La figure A-10 présente les effets, sur un diffractogramme, des différentes classes de défauts.

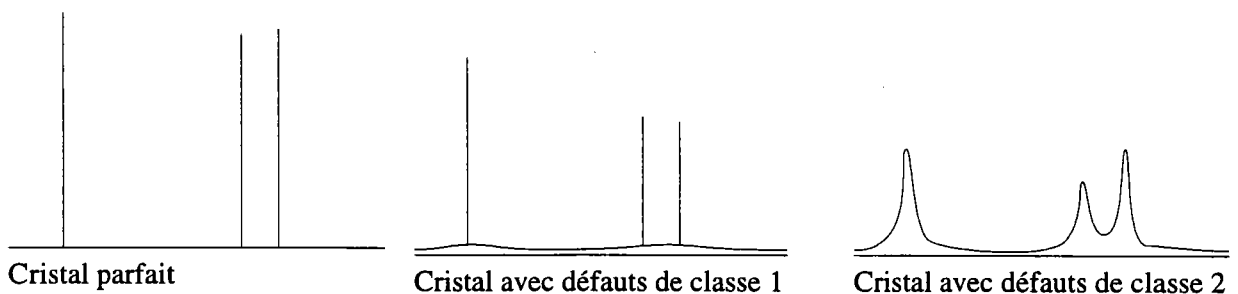


figure A-10 : Effet des défauts sur un diffractogramme

2.2.2 Approche de Krivoglaz-Wilkens :

L'étude de ces profils de raie permet donc, en particulier, de mesurer la densité des dislocations et le degré d'ordre de leur répartition. Nous présentons ici la méthode de Wilkens (5).

Par rapport à la méthode originale de Krivoglaz, Wilkens prend en compte le caractère non totalement aléatoire de la répartition des dislocations dans le matériau. Nous verrons, en effet, que l'ordre à longue distance du champ de déformation produit par les dislocations a une influence directe sur la forme du profil de diffraction.

Comme nous le précisons plus haut, les caractéristiques vectorielles des dislocations présentes et de l'expérience de diffraction doivent être connues : vecteurs de la ligne de dislocation et de Burgers et vecteur diffraction. Cette méthode s'applique aisément aux monocristaux et aux polycristaux, la mesure se faisant alors individuellement sur chaque grain.

Certains arrangements de dislocations ne sont pas pris en compte. En particulier, lorsque les arrangements de dislocations qui forment un sous joint (mur de dislocations). En effet les dislocations sont trop rapprochées et on a $D \ll 1/\sqrt{\rho}$ (D est la taille des domaines de diffraction cohérente). La méthode ne fonctionne alors pas correctement.

Cette technique n'est également pas applicable dans le cas de dipôles de dislocation lorsque les deux dislocations sont très rapprochées. En effet, loin du dipôle, le champ de déformation décroît en $1/r$. Or, un champ de déformation qui décroît en $1/r$ n'est pas visible aux rayons X. Il provoque, d'après la théorie de Krivoglaz, uniquement une légère atténuation de l'intensité et une redistribution de l'intensité sur le bruit de fond selon une fonction qui décroît lentement en fonction de S , variable de l'espace réciproque (phénomène analogue aux fluctuations de positions introduites dans la théorie développée par Debye et Waller pour la correction des effets de la température).

Les symboles utilisés dans la suite sont :

ρ	Densité de dislocations
R_e	Rayon extérieur du champ de déformation de la dislocation
r_0	Rayon de coeur de la dislocation (zone plastique)
M	$M=R_e\sqrt{\rho}$ paramètre d'arrangement lié à la distribution des dislocations : $0.5 < M < \infty$
ν	coefficient de poisson

Plus l'ordre à longue distance diminue, plus la valeur de M augmente, plus le profil tend vers une gaussienne, c'est à dire que l'intensité des queues de raie diminue (la diffraction est moins diffuse).

Considérons un échantillon cylindrique de section F_0 contenant N_0 dislocations parallèles à l'axe du cylindre. La section du cylindre est divisé en p^2 zones d'aires $F_p = F_0/p^2$ égales. Chaque zone intercepte le même nombre $N_p = N_0/p^2$ de dislocations. Dans chaque zone, la répartition des dislocations est aléatoire. Ce modèle est caractérisé par la densité de dislocations ρ et par le rayon R_p de chaque sous-aire. Dans ce modèle nous utilisons les notations suivantes :

γ	angle entre \vec{l} vecteur ligne de dislocation et \vec{b} vecteur de Burgers
\vec{g}	vecteur diffraction de module $g = 1/d$ où d est la distance interréticulaire

μ^2 avec $\mu = \bar{g} \cdot \bar{b}$ et b module du vecteur de Burgers

Φ défini par $(\bar{g} \wedge \bar{l} \cdot \bar{b}) = g l b \sin\psi \sin\Phi$

$\sigma = |\sin\psi|$ avec ψ angle entre \bar{g} et \bar{l}

$S = 2(\sin\theta - \sin\theta_0)/\lambda$ S en m^{-1} θ_0 est la position du milieu de la raie

L'influence du paramètre M sur le profil de raie est visible surtout sur les queues de raie. Avec Wilkens, nous définissons donc les "largeurs à q -hauteur" s_q du profil $I(s)$ telles que $I(s_q) = q \cdot I(0)$, $I(0)$ étant l'intensité maximale de la raie de diffraction. On choisit pour q les valeurs suivantes : 0,5; 0,2; 0,15; 0,1 et 0,05

On reporte ensuite les valeurs $S_q/S_{1/2}$ sur le graphique suivant (figure A-11) pour déterminer M^* .

$S_q/S_{1/2}$

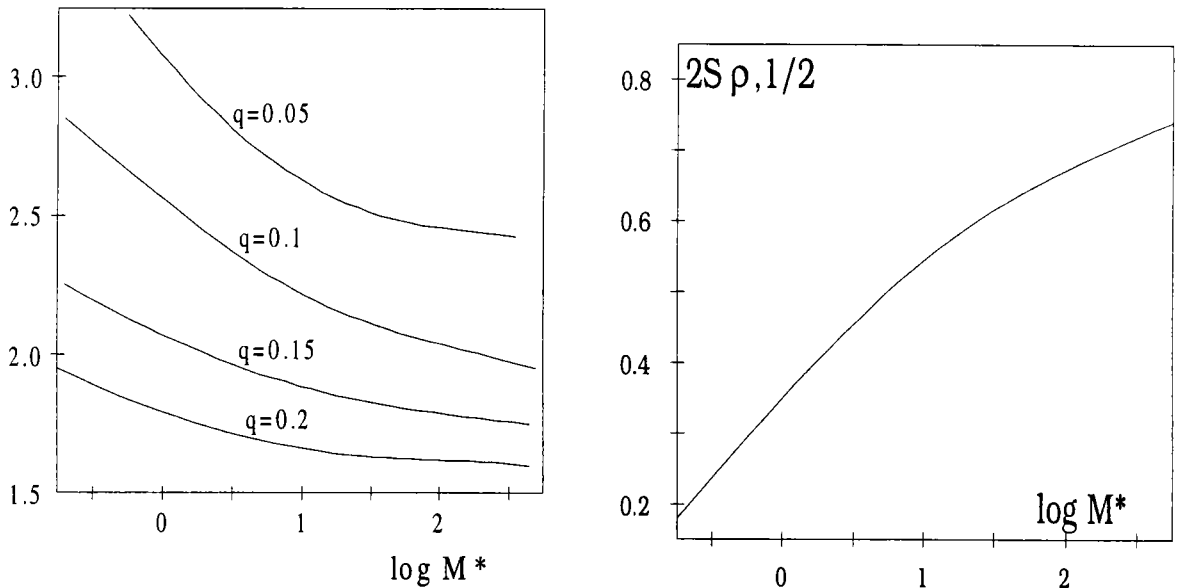


figure A-11 : Méthode graphique de détermination

A l'aide du deuxième graphique figure A-11, on détermine $S_{\rho,1/2}$.

ρ^* se calcule par la relation :

$$\rho^* = (S_{1/2}/S_{\rho,1/2})^2$$

$S_{1/2}$ est la moitié de la largeur à mi-hauteur de la raie mesurée

ρ^* et M^* sont des valeurs mesurées pour un plan particulier du cristal (défini par le vecteur diffraction \bar{g}), pour obtenir $\bar{\rho}$ et \bar{M} , il faut corriger ρ^* et M^* par un facteur d'orientation qui dépend de \bar{g} .

$$\bar{\rho} = \rho^* \frac{1}{3g^2 b^2 c} \quad \bar{M} = M^* \frac{\sigma \mu}{gb} \sqrt{\frac{2}{3c}}$$

Pour une dislocation quelconque :

$$C_\gamma = \cos^2 \gamma C_s + \sin^2 \gamma C_e + \sin \gamma \cos \gamma C_i$$

où les indices s et e indiquent, respectivement, les caractères des dislocations type vis ($\gamma=0,\pi$) et coin ($\gamma=\pm\pi/2$). Le terme C_i est un terme d'interaction.

Les termes C_s , C_e et C_i sont donnés par les relations :

$$C_e = \sin^4 \psi \frac{1}{8(1-\nu)^2} \left[(1-4\nu+8\nu^2) + 4(1-2\nu) \cos^2 \Phi \right]$$

$$C_i = \sin^3 \psi \cos \psi \cos \Phi \frac{3-7\nu+4\nu^2}{2(1-\nu)^2} \qquad C_s = \sin^2 \psi \cos^2 \psi$$

La détermination de $\bar{\rho}$ et M passe par le calcul de la valeur moyenne \bar{c} :

$$\bar{c} = \frac{1}{K} \sum c_k$$

où K indique le nombre de types de dislocations

Il faut connaître \bar{l} , \bar{b} et ρ pour calculer c_k pour chaque plan, la moyenne \bar{c} permettra de calculer ρ pour le plan observé défini par \bar{g} .

Considérons à présent le cas de notre alliage Cu-Al-Be.

D'après Pons (6), le cyclage des monocristaux de Cu-Zn-Al produit des dislocations mixtes de vecteur ligne $\bar{l}=[111]$ et de vecteur de Burgers $\bar{b}=[0\ 0\ 1/2]$. Le paramètre de maille est 5,825 Å.

Le plan de glissement est du type {110}.

La forme des raies mesurées nous donne en général un paramètre M^* tel que $\log(M^*)=0,8$, ce qui correspond à $2S_{\rho,1/2}=0,5$

Une densité de dislocations de 4.10^9cm/cm^3 et un paramètre d'arrangement $M=10$ donne :

– vecteur diffraction g :	440	044	404	-440	-404	0-44
– élargissement de la raie est :	0,11°	0,10°	0,10°	0,10°	0,14°	0,14°

On constate donc un élargissement variable de la raie de diffraction en fonction du plan de la famille (hkl) visé.

3.2.3. Effet des fautes d'empilement :

Suivant le type de réseau cristallin, les fautes d'empilement modifient les raies de diffraction :

- modification de la forme du pic (largeur, symétrie, fractionnement...)
- modification de la position du pic

La théorie de Warren-Averbach [Cohen et Schwarz(6)], basée sur des développements en série de Fourier des profils de raie de diffraction, permet, dans le cas particulier des matériaux cubiques, de calculer directement la densité de faute d'empilement. Malheureusement, ces techniques ne sont pas applicables dans le cadre de cette étude. Plutôt que de calculer la densité de faute, nous avons préféré observer l'effet des fautes d'empilement sur des diffractogrammes théoriques afin de les comparer aux diffractogrammes mesurés (cf. Chapitre 5 et §5 Annexe A).

3 Texture cristallographique - Figures de pôles

Souvent, dans les matériaux polycristallins, les grains ne sont pas orientés aléatoirement. Les procédés d'obtention et de mise en forme rendent le matériau anisotrope en orientant les grains dans des directions particulières. La mesure de la texture cristallographique est la détermination des orientations préférentielles de ces grains.

Dans le cas des polycristaux à gros grains, des méthodes d'orientations individuelles des grains permettent de mesurer la texture de l'échantillon. Par contre, dans le cas des polycristaux à petits grains, la texture peut être déterminée à l'aide de la mesure de figures de pôles (F.D.P.).

3.1 Figures de pôles FDP

Pour désigner les plans et directions dans le cristal, on utilise le système de notation des indices de Miller. Les rangées [100], [010] et [001] de la maille élémentaire définissent un repère lié au cristal, le repère cristallographique R_C .

L'orientation cristalline d'un grain dans un matériau sera alors définie par la position des plans cristallographiques (hkl) de son réseau cristallin dans un repère lié au matériau lui-même : le repère macroscopique R_E . Le repère R_E est choisi de préférence orthonormé direct en tenant compte de la symétrie du procédé d'élaboration. Un grain étant considéré comme un solide rigide immobile, trois paramètres suffisent à définir son orientation par rapport au repère R_E (par exemple les angles d'Euler (ψ, θ, φ)).

Dans un polycristal, plusieurs grains peuvent avoir la même orientation ou des orientations voisines. L'orientation préférentielle du polycristal est alors l'orientation $g(\psi, \theta, \varphi)$ que l'on retrouve le plus souvent parmi l'ensemble des grains qui le compose. La détermination de ces orientations préférentielles passe par la mesure de figures de pôles expérimentales, et le calcul de la fonction de distribution des orientations à partir des figures de pôles.

On appelle couramment figures de pôles (F.D.P.) la représentation stéréographique de la densité des normales à une famille donnée de plans réticulaires {hkl} de tous les grains d'un échantillon. Elle est rapportée, lors de la détermination expérimentale, au repère macroscopique R_E de l'échantillon. La projection stéréographique permet de représenter sur un plan des points situés sur un hémisphère. Sa particularité est de conserver les angles après projection. La projection stéréographique de l'ensemble des normales aux plans (hkl) considérés représente la figure de pôles {hkl}.

Nous remarquons que la figure de pôles donne la répartition dans l'espace des plans cristallographiques {hkl} mais n'indique pas directement comment sont orientés les cristaux individuels, d'où l'intérêt de la fonction de distribution des orientations. Une orientation cristalline étant parfaitement définie par trois directions non coplanaires, il est nécessaire alors d'utiliser plusieurs F.D.P. d'un même échantillon pour définir son orientation cristallographique. Cependant, compte tenu de la multiplicité des plans {hkl}, une seule F.D.P. même incomplète peut être suffisante pour déterminer l'orientation d'un matériau.

Les figures de pôles $\{hkl\}$ sont obtenues expérimentalement par diffraction des rayons X ou des neutrons sur les plans réticulaires.

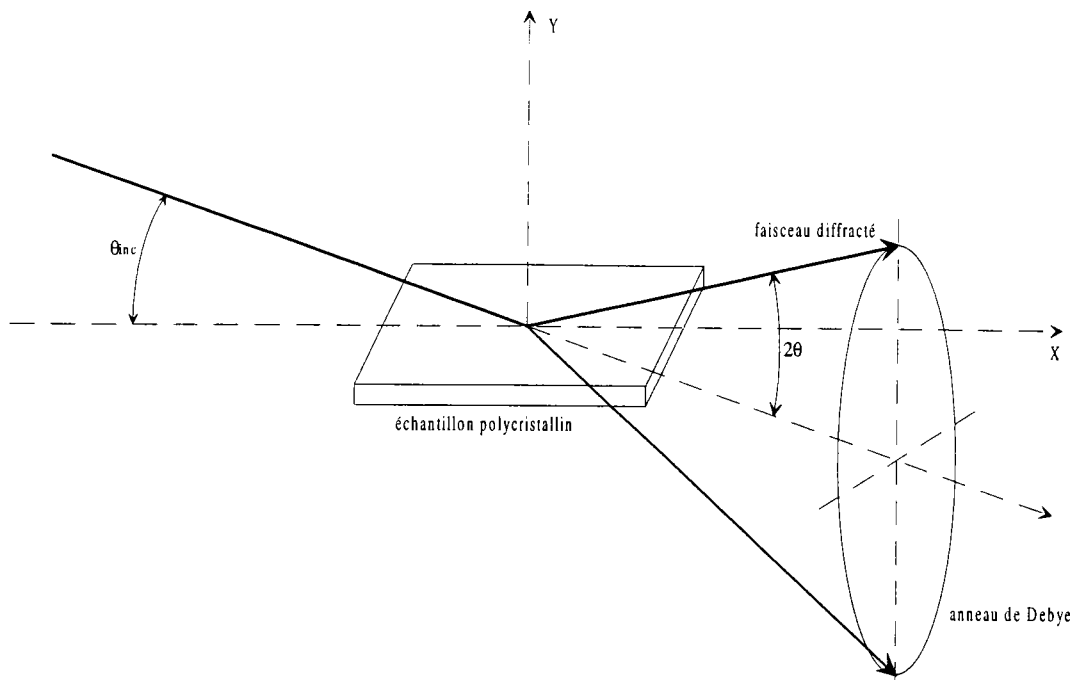


figure A-12 : géométrie de diffraction

En effet, quand un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ irradie un ensemble de grains, il est diffracté par les familles de plans cristallographiques $\{hkl\}$ de distance réticulaire d_{hkl} quand la loi de Bragg est satisfaite. Le faisceau diffracté décrit un cône d'angle au sommet 4θ appelé cône de Debye (figure A-12). L'intersection de ce cône avec un plan donne l'anneau de Debye. Quand la répartition des cristallites est isotrope, l'intensité le long de l'anneau est uniforme. Si la répartition des cristallites est anisotrope, l'intensité varie le long de l'anneau de Debye.

En un point $P_{(hkl)}$ (figure A-13), l'intensité est proportionnelle à la densité des normales aux plans (hkl) diffractant dans la direction de ce point. La normale au plan (hkl) est représentée par le vecteur $N_{[hkl]}$, bissectrice de l'angle $(\pi - 2\theta)$.

Soit P_i le plan d'incidence formé par le faisceau incident (R_{X_i}) et le faisceau diffracté (R_{X_d}) défini par le compteur (sur la figure $R_{X_d} = P$). $Oxyz$ est le repère R_E lié à l'échantillon et Oy est placé perpendiculairement à la surface de l'échantillon. Le repère R_E est fixe alors que P_i est animé de deux rotations :

- la déclinaison ψ autour de Ox ,
- la rotation azimutale φ autour de Oy .

Pour observer le point $P'_{(hkl)}$ de l'anneau de Debye, le plan P_i est amené en P' par une rotation ψ . Dans cette position, on observe les plans (hkl) dont les normales sont inclinées d'un angle ψ par rapport à Oy . La rotation φ autour de Oy permet d'observer toutes les normales de l'échantillon situées sur un cône d'axe Oy et d'ouverture ψ . Un balayage complet de la F.D.P. est obtenu par les rotations ψ et φ (dans notre cas, ψ varie de 0 à 90° et φ de 0 à 360°).

Dans la pratique, la source de rayons X ou de neutrons et le compteur sont fixes et les rotations orthogonales φ et ψ sont appliquées à l'échantillon.

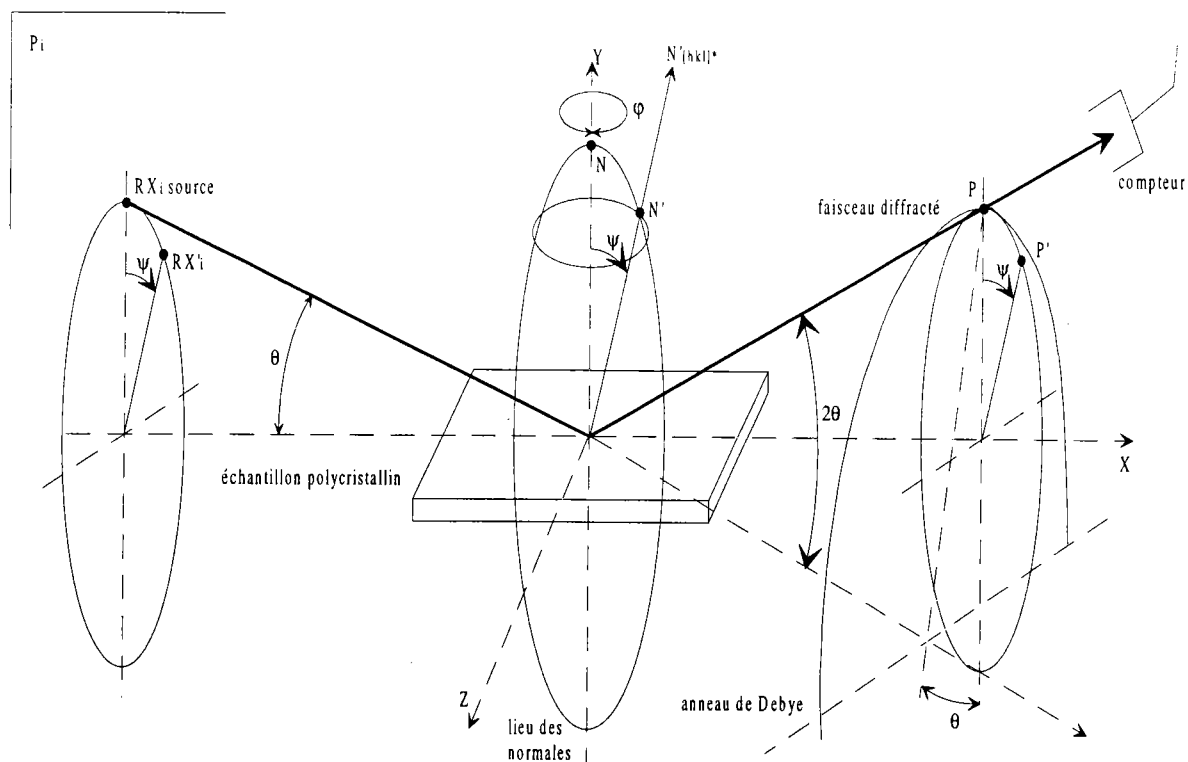


figure A-13 : Principe de la détermination de la figure de pôles par diffraction

3.2 Diffractogramme intégré deux axes

Le berceau goniométrique permet d'amener tous les plans en position de diffraction en faisant varier les angles d'azimut φ et de déclinaison ψ du goniomètre (cf. figure A-14)

Si on fait varier ces angles pendant la mesure, on prend en compte l'intensité provenant de pratiquement toutes les directions de la demi-sphère des pôles et on simule un diffractogramme de poudre en un temps réduit. Cette mesure nous donne un diffractogramme intégré 2 axes.

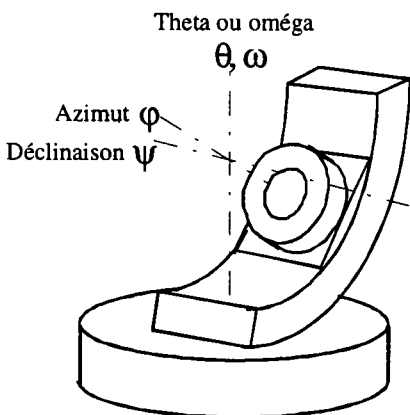


figure A-14 : Berceau goniométrique 3 axes

Un diffractogramme intégré 2 axes est donc comparable à celui qui serait obtenu pour une poudre (souvent trop difficile à obtenir). On rend ainsi, artificiellement, l'échantillon isotrope. Toutefois, cette méthode a ses limites. En effet, l'intensité provenant de certaines directions n'est pas prise en compte (en particulier, les zones aveugles et les bords de la figure de pôles). La mesure des diffractogrammes intégrés 2 axes est entachée de légères erreurs, en particulier pour les échantillons fortement texturés (anisotropes) ou pour des polycristaux à gros grains.

4 Dosage de phase

4.1 Théorie et méthode

L'analyse quantitative de phases est bien établie dans le cas d'un échantillon homogène [Wilson(7)]. Nous rappellerons les relations relatives à un échantillon homogène et d'épaisseur infinie (l'épaisseur de l'échantillon est supérieure à la profondeur de pénétration des rayons X).

L'analyse quantitative de phases par diffraction des rayons X s'effectue à partir de la mesure de l'intensité intégrée (aire) des raies de diffraction émises par chacune des phases. Pour chaque raie de diffraction, l'intensité intégrée diffractée $I_{(hkl)}$ par le plan (hkl) d'un échantillon monophasé polycristallin isotrope est :

$$I_{(hkl)} = \frac{K}{2\mu} R_{(hkl)} \quad \text{avec} \quad R_{(hkl)} = \frac{[F^2 P]}{v^2} [Lp.e^{-2M}]$$

où :

- K est une constante qui dépend des conditions expérimentales,
- μ est le coefficient d'absorption linéaire,
- v est le volume de la maille élémentaire,
- F est le facteur de structure pour la réflexion (hkl) et P sa multiplicité,
- Lp et e^{-2M} sont les facteurs de Lorentz-polarisation et de Debye-Waller.

Dans le cas d'un échantillon polyphasé homogène (contenant j phases), l'intensité du plan (hkl) de la i^{ème} phase est :

$$I_{(hkl)_i} = \frac{K}{2\mu_M} R_{(hkl)_i} C_i$$

où :

- μ_M coefficient d'absorption linéaire du mélange,
- C_i fraction volumique de la phase i.

Pour déterminer la fraction volumique de la phase i, la valeur de K doit être connue. On peut la mesurer grâce à des étalons, mais il est préférable de s'en affranchir en mesurant l'intensité émise par chacune des phases. Le calcul de la fraction volumique s'effectue alors de la manière suivante :

$$C_i = \frac{C_i}{\sum_j C_j} = \frac{\frac{I_i}{R_i}}{\sum_j \frac{I_j}{R_j}}$$

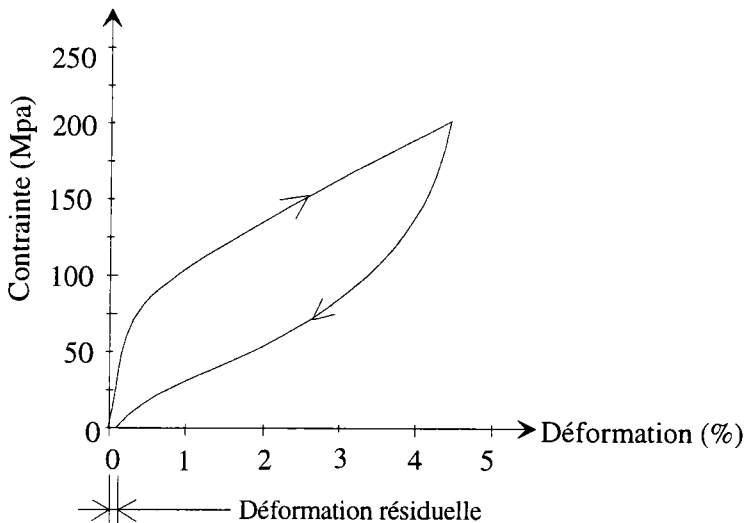
La fraction volumique est généralement calculée à partir de la raie intense de chacune des phases pour diminuer l'erreur due à la statistique de comptage.

4.2 Dosage de la martensite dans le Cu-Al-Be

Les polycristaux de Cu-Al-Be ont des propriétés thermoélastiques beaucoup moins bonnes que les monocristaux car l'effet superélastique est sensible à la présence de défauts. Les joints de grains

bloquent la croissance des plaquettes de martensite lors de la traction et ancrent ces mêmes plaquettes quand on relâche la contrainte. Il subsiste alors de la martensite qui produit une déformation résiduelle. Ceci est illustré par la courbe de traction de la figure A-15 .

La courbe de traction d'un polycristal commence par une partie linéaire très pentue qui correspond à la déformation élastique de l'austénite. Après, des plaquettes de martensite apparaissent et grossissent dans les grains. Cela correspond à la 2^{ème} partie de la courbe qui est un peu moins pentue.



Une traction à 4,5% de déformation (figure A-15) produit une déformation résiduelle. Les plaquettes de martensite ne disparaissent pas totalement quand on relâche l'échantillon, elles viennent s'ancrer sur les joints de grains.

figure A-15 : Polycristal $M_s=20^\circ\text{C}$, 4,5% de déformation

Si on effectue une traction à 10% de déformation, il y aura cette fois-ci 3,5% de déformation résiduelle (cf. figure A-16). Si on considère que la fraction volumique de martensite résiduelle est proportionnelle à la déformation, cela correspond environ à 35% de martensite piégée. La présence de martensite résiduelle est confirmée par le diffractogramme présenté sur la figure A-18 à comparer à la figure A-17. Nous pouvons observer des raies supplémentaires qui correspondent à cette martensite piégée.

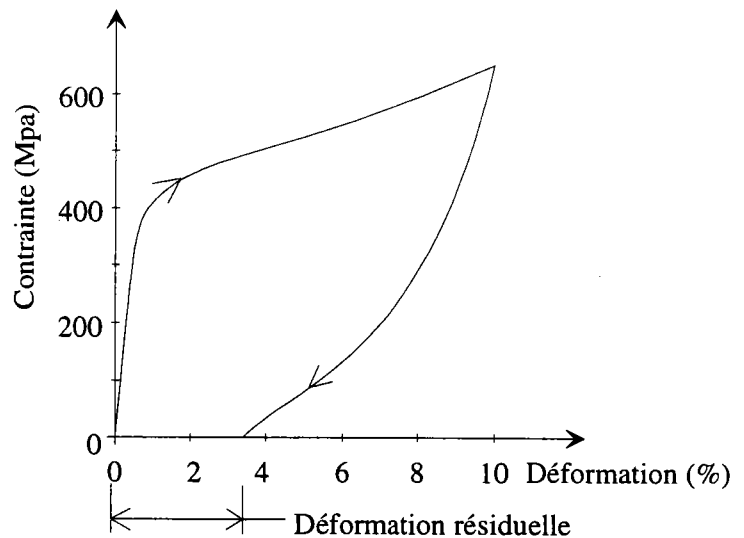


figure A-16 : Polycristal $M_s=95^\circ\text{C}$ 10% de déformation

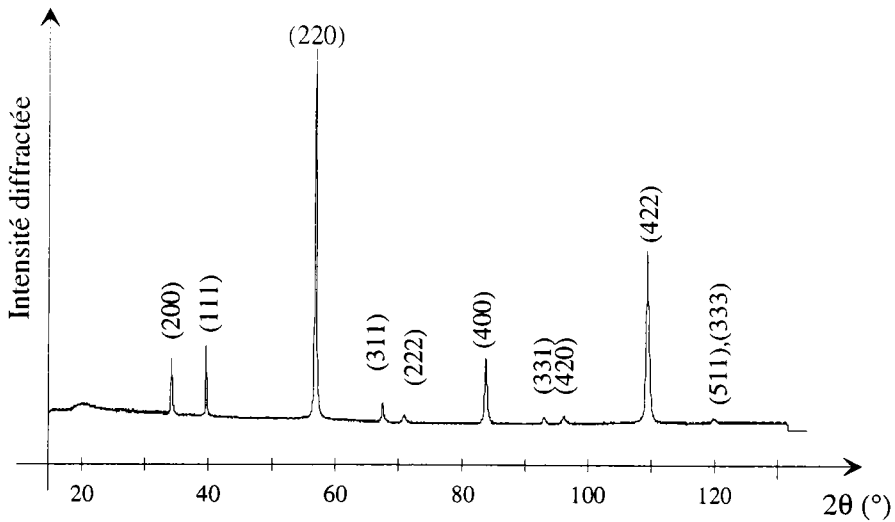


figure A-17 : Polycristal Ms-95°C avant traction

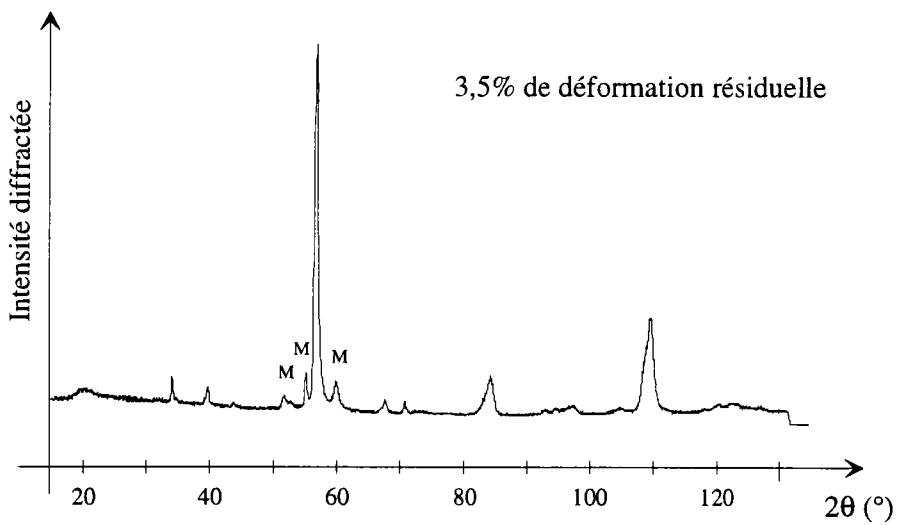


figure A-18 : Polycristal Ms-95°C après traction à 10%

Nous avons développé un procédé de mesure qui permet de déterminer la fraction volumique de martensite à partir d'un diffractogramme comme celui qui vient d'être présenté. Cette méthode est appliquée au dosage de la martensite résiduelle dans les polycristaux.

4.3 Détermination de la fraction volumique de martensite en fonction de la déformation

Nous avons effectué des tractions successives sur un polycristal. A chaque traction, on a bloqué l'échantillon sous contrainte avec un support qui a ensuite été placé sur le goniomètre (cf. figure A-19). Nous avons mesuré les diffractogrammes qui correspondent à 2, 4, 6, 8 et 9% de déformation pour connaître l'évolution du pourcentage de martensite formée en fonction de la déformation.

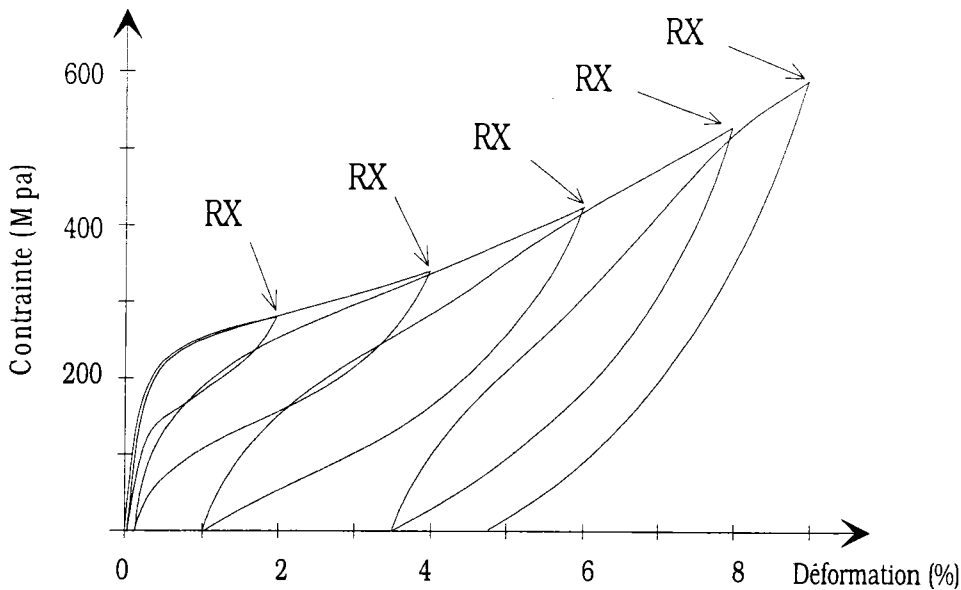


figure A-19 : Traction successive effectuées sur le polycristal

L'analyse quantitative de phase nécessite de connaître l'intensité des raies de diffraction de chaque phase. En utilisant le goniomètre de texture, le diffractogramme intègre les intensités d'une grande partie des orientations de la figure de pôles. La méthode est donc utilisable même si l'échantillon est texturé. Sur la partie du diffractogramme allant de $48,5^\circ$ à 64° (2θ), nous avons plusieurs raies de la phase martensitique (figure A-18). La raie d'austénite la plus intense est située à $56,2^\circ$ (figure A-17). Malheureusement, toutes ces raies sont superposées. Pour obtenir l'intensité des raies de chaque phase, nous effectuons une séparation des raies.

L'intensité intégrée théorique du massif de raies de $48,5^\circ$ à 64° de la phase martensitique est 172,81 et celle de la raie (220) de l'austénite est 182,81 (unité arbitraire). Expérimentalement, nous avons vérifié que les intensités de ces raies sont effectivement dans le même rapport.

La fraction volumique de martensite est obtenue en faisant un rapport des intensités corrigées :

$$X_m = \frac{\frac{I_m}{R_m}}{\frac{I_a}{R_a} + \frac{I_m}{R_m}} \Rightarrow X_m = \frac{I_m}{I_m + I_a \frac{R_m}{R_a}}$$

X_m : Fraction volumique de martensite

I_m : Intensité intégrée de la phase martensitique

I_a : Intensité intégrée de la raie d'austénite

$R_m = 172,81$: Intensité intégrée théorique de la phase martensitique

$R_a = 182,81$: Intensité intégrée théorique de la phase austénitique

Les figure A-20 a..c) montrent l'évolution du diffractogramme en fonction de la déformation.

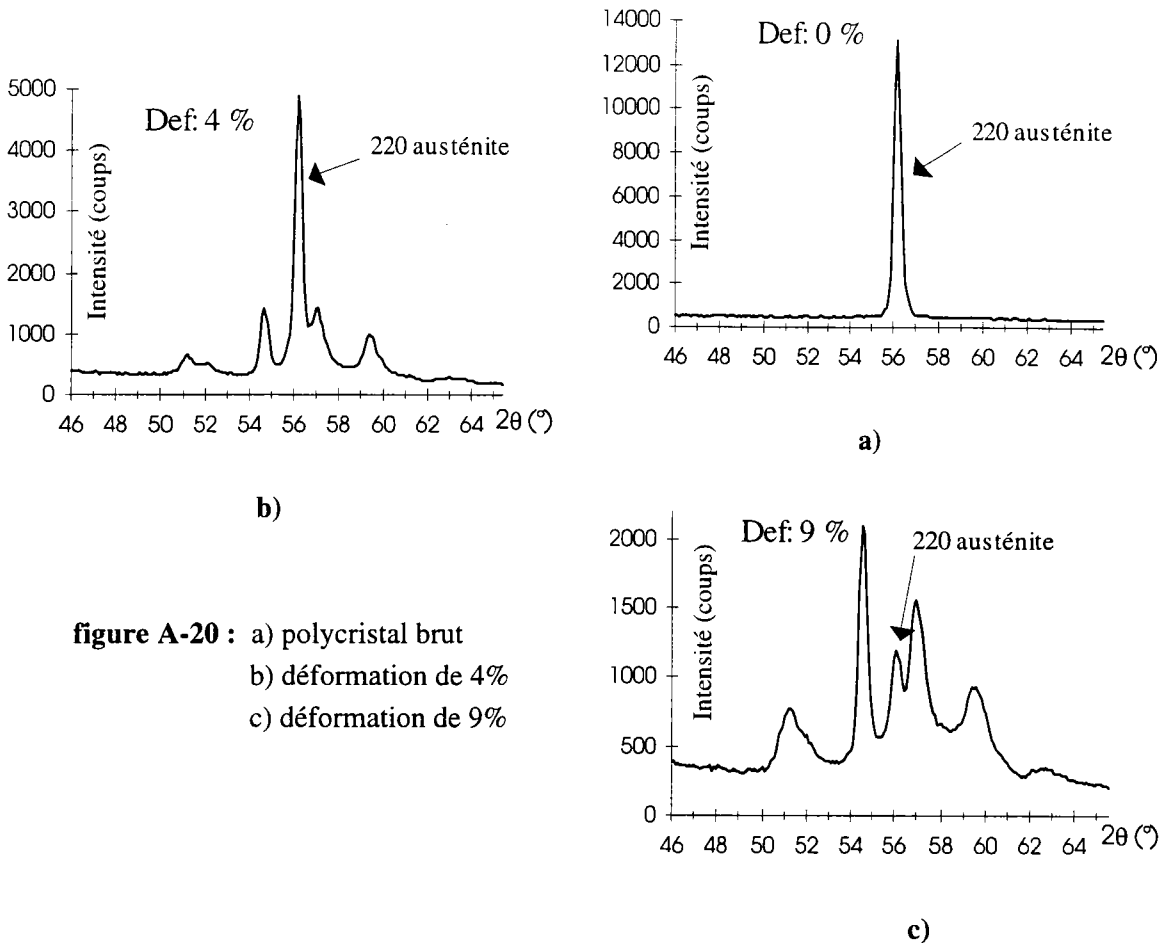


figure A-20 : a) polycristal brut
 b) déformation de 4%
 c) déformation de 9%

La figure A-20 a) présente le diffractogramme de l'échantillon non déformé. On ne distingue que la raie (220) de l'austénite. Lorsqu'une déformation de 4% est imposée (figure A-20 b), on constate que des raies apparaissent sur le diffractogramme : ce sont celles de la martensite 18R. A 9% de déformation (figure A-20 c), l'aire du massif de raies de la martensite est bien plus importante que l'aire de la raie de l'austénite : la martensite est prédominante.

La figure A-21 présente les résultats obtenus.

4.4 Discussion

Les résultats de l'évolution de la fraction volumique de martensite en fonction de la contrainte (cf. figure A-21) sont en accord avec ceux mesurés par résistivité électrique sur le CuZnAl par L'excellent (8). L'erreur moyenne sur la fraction volumique de martensite est d'environ 5%, cette erreur est due à l'incertitude de mesure des intensités de raies.

La courbe figure A-21 a une forte pente au début de la déformation, ensuite elle diminue. Cela indique qu'on forme beaucoup de martensite au début de la déformation et beaucoup moins vers la fin de l'essai de traction. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'en fin de déformation, certaines variantes de martensite se réorientent et produisent une déformation macroscopique supplémentaire. Une déformation plastique pourrait également intervenir à partir du milieu de la courbe.

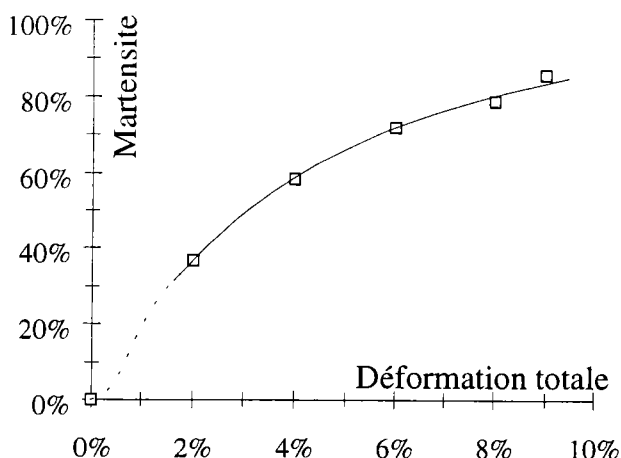


figure A-21 : Fraction volumique de martensite en fonction de la déformation

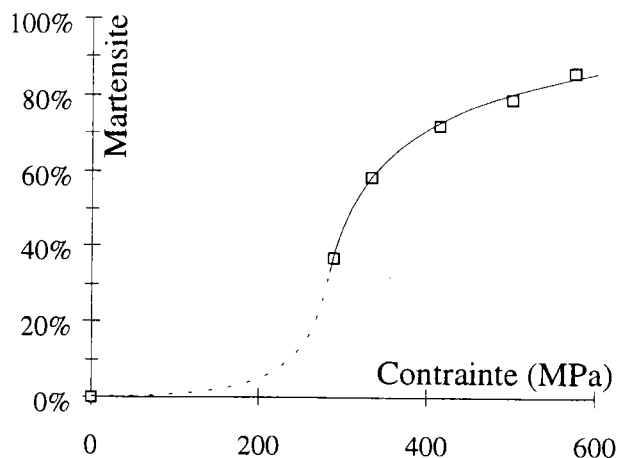


figure A-22 : Fraction volumique de martensite en fonction de la contrainte

Toutefois, les variantes qui se forment au début de la traction sont les mieux orientées pour provoquer une déformation dans la direction de traction. Les variantes qui se forment à la fin sont moins bien orientées pour provoquer une telle déformation puisqu'elles servent en partie à relaxer les contraintes internes. La courbe présentée sur la figure A-22 devrait être plus proche d'une droite. La formation d'une nouvelle martensite (6R), qui n'a pas encore été observée par diffraction X sur ce type d'échantillon polycristallin, peut être la cause de l'augmentation de la déformation macroscopique de l'échantillon.

5 Calcul de diffractogrammes

L'analyse de phase par diffraction X nécessite de connaître les diffractogrammes des différentes phases. Les phases les plus courantes sont répertoriées dans des ouvrages. On compare alors le diffractogramme mesuré avec les diffractogrammes de référence de la littérature. Par contre si la phase mesurée est nouvelle ou si sa composition s'éloigne de la composition de référence, cela peut intervenir sur ses paramètres de maille ou son paramètre d'ordre. Dans ce cas un diffractogramme théorique peut permettre de mieux identifier et caractériser la phase mesurée.

5.1 Cas des matériaux non fautés :

Il existe plusieurs logiciels, commerciaux ou non, qui permettent de calculer ces diffractogrammes. Mais nous avons préféré écrire notre propre code afin de pouvoir répondre à nos besoins spécifiques. Ce calcul nécessite des données qui sont, dans le cas général le plus complexe :

- paramètres de maille a , b , c et les angles α , β , γ
- pour chaque atome de la maille : type, position x , y , z et le taux d'occupation du site
- facteurs de diffusion atomique

L'algorithme utilisé est de type « tri à bulles ». On établit la liste de tous les plans hkl dont les distances interréticulaires d_{hkl} correspondent à un angle 2θ inférieur à 180° . Les plans hkl sont ensuite triés par ordre 2θ croissant. Les valeurs de d_{hkl} et de l'angle 2θ se calculent à l'aide des indices h, k, l et des paramètres de maille a, b, c, α , β , γ .

Nous présentons ce calcul pour le cas le plus général, c'est-à-dire une maille triclinique :

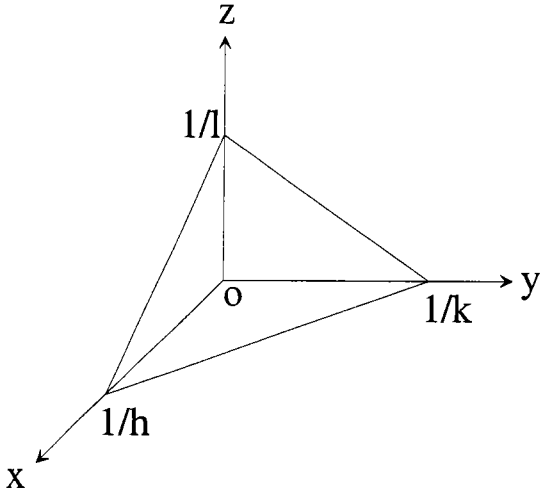


figure A-23 : Repère du réseau cristallin

Les plans cristallographiques sont notés avec les indices de Miller (hkl).

Le plan d'indices hkl coupe les axes x, y et z respectivement en $1/h$, $1/k$ et $1/l$ (figure A-23).

Les paramètres d'une maille triclinique sont les

dimensions a, b, c et les angles α , β , γ .

$$V_c = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

$$S_{11} = (bc \sin \alpha)^2$$

$$S_{22} = (ac \sin \beta)^2$$

$$S_{33} = (ab \sin \gamma)^2$$

$$S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$$

$$S_{23} = bca^2 (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$$

$$S_{31} = acb^2 (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)$$

On calcule la valeur de Q_{hkl} qui est le carré de la longueur du vecteur du réseau réciproque [hkl].

$$Q_{hkl} = (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl) / V_c^2$$

$$\sqrt{Q_{hkl}} = \frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

Ensuite, pour chaque plan il faut calculer le facteur de structure de la maille. Ce facteur doit être recalculé pour chaque famille de plan. En effet, il dépend, entre autres, des facteurs de diffusion des atomes qui dépendent eux-mêmes de l'angle 2θ . Ces valeurs sont renseignées dans les Tables Internationales de Cristallographie (10) en fonction de la variable $\frac{\sin \theta}{\lambda}$.

Le facteur de structure permet de calculer l'intensité diffractée. Cette intensité brute peut ensuite être corrigée par plusieurs facteurs, en particulier, les facteurs de Lorentz-Polarisation et de Debye-Waller. La première correction est fonction de l'angle de Bragg θ et prend en compte des effets géométriques propres à l'expérience. La seconde prend en compte l'atténuation de l'intensité due à l'agitation thermique des atomes. Dans notre cas, nous n'avons pas corrigé de ce dernier effet, car l'atténuation est faible à température ambiante.

5.2 Cas des matériaux fautés

Comme nous l'avons précisé au §3.2.3, plutôt que de calculer la densité de faute d'empilement, nous avons préféré observer l'effet des fautes d'empilement sur des diffractogrammes théoriques afin de les comparer aux diffractogrammes mesurés.

Quelques logiciels permettent de calculer des diffractogrammes de matériaux fautés. Ces logiciels étant assez gourmands en temps de calcul, ils ne se sont développés que depuis très récemment. Pour leur utilisation, il est nécessaire de connaître les paramètres exacts des fautes d'empilement.

Ces paramètres sont :

- plan cristallographique
- nature de la faute (cubique, hexagonale, simple, double...)
- densité
- arrangement des fautes (régulièrement ou irrégulièrement réparties)

Nous utilisons deux logiciels :

- le logiciel commercialisé DIFFAX(9) développé par Treacy, Deem et Newsam.
- le logiciel développé par Berliner(10) (le code source de ce logiciel, non commercialisé, nous a été fourni par son auteur).

Nous avons fait intervenir la forme et la composition de la maille plane élémentaire pour calculer l'intensité diffractée en fonction du vecteur diffraction. Les fautes d'empilement sont introduites de manière aléatoire dans le cristallite. Dans le cas d'un polycristal, il serait possible d'imposer une loi de répartition autre qu'aléatoire des fautes d'empilement, mais le problème est complexe et n'est pas nécessaire dans notre cas. Cette méthode n'est applicable, de façon simple, que dans le cas des monocristaux (c'est la méthode utilisée dans le Chapitre 5 §).

Les deux méthodes sont proches dans leur principe, nous n'exposons ici que la méthode originale de Berliner.

5.2.1 Méthode de Berliner

On suppose un cristallite formé de N_c couches identiques régulièrement espacées.

Chaque couche est un réseau à deux dimensions de vecteurs a et b . On introduit des fautes d'empilement sur l'axe c dans la direction a .

Pour ce type de cristallite, la section efficace de diffusion a pour expression:

$$d\sigma/d\Omega = \sum_{nn'} \sum_{\gamma\gamma'} \sum_{\rho\rho'} b_{\rho} \exp(-iQ r_{n\gamma\rho}) b_{\rho'}^* \exp(iQ r_{n'\gamma'\rho'})$$

$r_{n\gamma\rho} = R_n + r_{\gamma} + r_{\rho}$ position du ρ^e atome de la γ^e maille élémentaire de la n^e couche

$Q = 2\pi(ha^* + kb^* + lc^*)$: vecteur diffraction

C'est une triple somme, et chaque somme est une somme double, le résultat serait bien trop long à calculer, il est donc nécessaire de faire quelques simplifications (c'est le travail réalisé par Berliner).

$d\sigma/d\Omega$ est le rapport entre l'intensité diffractée dans une direction donnée par le vecteur diffraction Q et l'intensité du faisceau incident.

La somme sur ρ et ρ' donne le facteur de structure $f(Q)$ de la maille plane élémentaire.

$$d\sigma/d\Omega = \sum_{nn'} \sum_{\gamma\gamma'} f(Q) \exp(-iQ r_{n\gamma}) f(Q)^* \exp(iQ r_{n'\gamma'})$$

Si on suppose que chaque couche a des dimensions très grandes:

$$d\sigma/d\Omega = |f(Q)|^2 N_a N_b \sum_{nn'} \exp[iQ (R_{n'} - R_n)]$$

N_a, N_b : dimensions de la couche (en nombre de mailles).

Après quelques simplifications, on obtient :

$$d\sigma/d\rho = b^2 N_a N_b \left[N_c + \sum_{\delta=1}^{N_c-1} \left(2N_s(\delta) \cos(2\pi l) + 2[(N_c - \delta) - N_s(\delta)] \cos(2\pi\delta l) \right) \right. \\ \left. \cos\left\{ 2\pi \frac{h-k}{3} \right\} - N_d(\delta) \sin(2\pi\delta l) \sin\left\{ 2\pi \frac{h-k}{3} \right\} \right]$$

$N_s(\delta) = N_{AA}(\delta) + N_{BB}(\delta) + N_{CC}(\delta)$

$N_d(\delta) = [N_{BA}(\delta) - N_{AB}(\delta)] + [N_{AC}(\delta) - N_{CA}(\delta)] + [N_{CB}(\delta) - N_{BC}(\delta)]$

$N_{AA}(\delta)$: nombre de paires AA séparées par δ couches

Ce résultat est une somme simple, bien plus rapide à calculer.

Le programme original de R.Berliner calcule un diffractogramme particulier, il représente l'intensité diffractée en fonction de l , h et k étant fixés.

Nous avons modifié le programme pour obtenir un diffractogramme complet correspondant à un matériau non texturé. Pour cela, il suffit de faire balayer toutes les positions possibles au vecteur diffraction Q , pour chaque position, on calcule l'angle 2θ .

Nous avons fait intervenir la forme et la composition de la maille plane élémentaire pour calculer l'intensité diffractée en fonction du vecteur diffraction.

Les fautes d'empilement sont introduites de manière aléatoire dans le cristallite.

Il serait possible d'imposer une loi de répartition (autre qu'aléatoire) des fautes d'empilement, cette loi intervient sur la forme des pics de diffraction. Ceci serait applicable pour des monocristaux.

Les paramètres d'entrée du programme sont :

- Densité de chaque type de faute.
- Taille du cristallite (en nombre de couches atomiques).
- Nombre de cristallites.
- Paramètres de maille, position et type d'atome.

Annexe B : LE PLAN D'HABITAT

1 Mesure des indices du plan d'habitat

1.1 Méthode

L'échantillon analysé est un fil monocristallin de diamètre 1,2mm élaboré au LPMM, son point Ms est à -20°C , il est donc austénitique à température ambiante. Le chauffage a provoqué une évaporation du béryllium et donc une remontée du point Ms aux environs de 0°C (mesuré au LPMM par DSC).

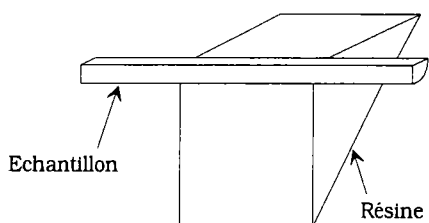


figure B-24 : Echantillon sur le bloc de résine

Le fil est enrobé de résine. Par polissage, nous avons fait deux faces perpendiculaires qui sont utilisées pour le positionnement de l'échantillon sur le goniomètre.

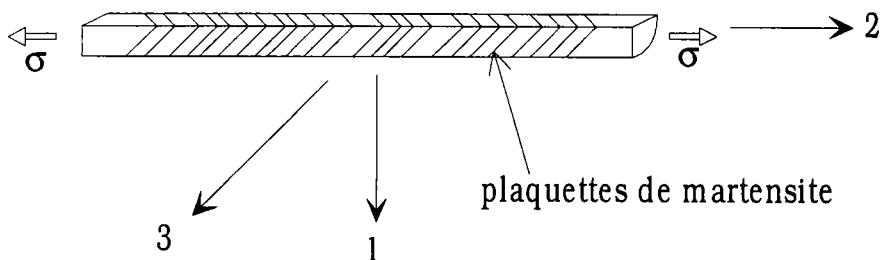


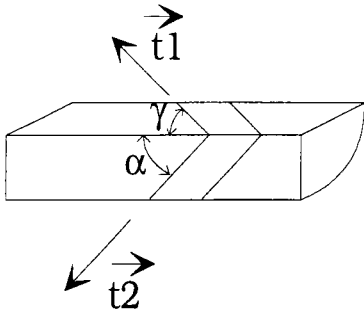
figure B-25 : Echantillon sous contrainte

Nous avons déterminé l'orientation du cristal à l'aide de deux figures de pôles du monocristal. En fait il est possible de se contenter d'une seule puisque deux directions suffisent pour orienter le cube. Mais nous avons mesuré deux figures de pôles des plans $\{200\}$ et $\{220\}$ pour augmenter la précision. En effet, l'orientation du cristal a été déterminée par moyenne vectorielle à l'aide de l'ensemble des directions données par les taches des deux figures de pôles.

Cette orientation est déterminée dans le repère défini par les deux faces planes de l'échantillon (figure B-25).

L'échantillon est ensuite retiré du bloc de résine et mis sous contrainte avec une petite machine de traction pour faire apparaître quelques plateaux de martensite.

En principe, une seule variante apparaît pendant le chargement mais il est possible d'en avoir deux pour certaines orientations particulières du cristal par rapport à la direction de traction.



Les plaquettes de martensite laissent une trace visible sur les faces de l'échantillon. Pour plus de précision, l'orientation du plan d'habitat est déterminée à partir d'une moyenne de mesures effectuées sur différentes plaquettes de martensite.

figure B-26 : Traces des plaquettes sur les faces du cristal

Le produit vectoriel des deux traces nous donne la normale au plan d'habitat dans le repère de l'échantillon. L'orientation de cette normale est ensuite calculée dans le repère du système cristallin. Les indices du plan d'habitat sont donc donnés dans le repère de l'austénite.

1.2 Résultats et discussion

Trois mesures ont été effectuées sur trois échantillons provenant d'un même monocristal, les résultats sont les suivants : (1 4,0 4,1) (1 4,2 4,3) (1 3,9 4,5).
L'orientation moyenne est (1 4,1 4,2).

L'erreur de mesure de l'orientation du plan d'habitat est due à :

- l'erreur de perpendicularité des faces du cristal ⇒ elle est inférieure à 0,5°
- l'erreur de mesure des angles α et γ des traces du plan d'habitat ⇒ inférieure à 1°
- l'erreur de positionnement de l'échantillon sur le goniomètre ⇒ inférieure à 0,5°
- l'erreur d'orientation du cristal due à la figure de pôles ⇒ inférieure à 1°

L'angle entre les deux normales mesurées les plus éloignées est inférieure à 1°, ce qui est un très bon résultat compte tenu de la taille de l'échantillon.

2 Méthode numérique de De Vos:

Nous présentons et appliquons la méthode développée par De Vos(13) pour le calcul du plan d'habitat dans les transformations martensitiques.

Voici la transformation martensitique représentée dans le repère cubique centré.

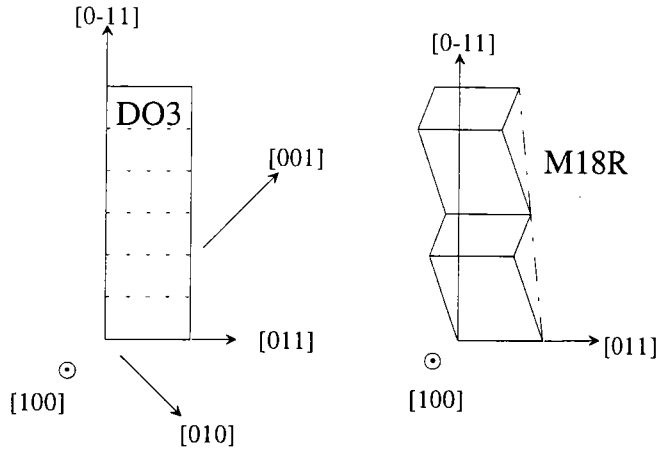


figure B-1 : [100] [010] [001] repère de la maille cubique centrée

Pour simplifier l'écriture des matrices de transformation, De Vos travaille dans le repère x_1, x_2, x_3 . Ce repère est obtenu par une rotation de 45° du repère cubique centré.

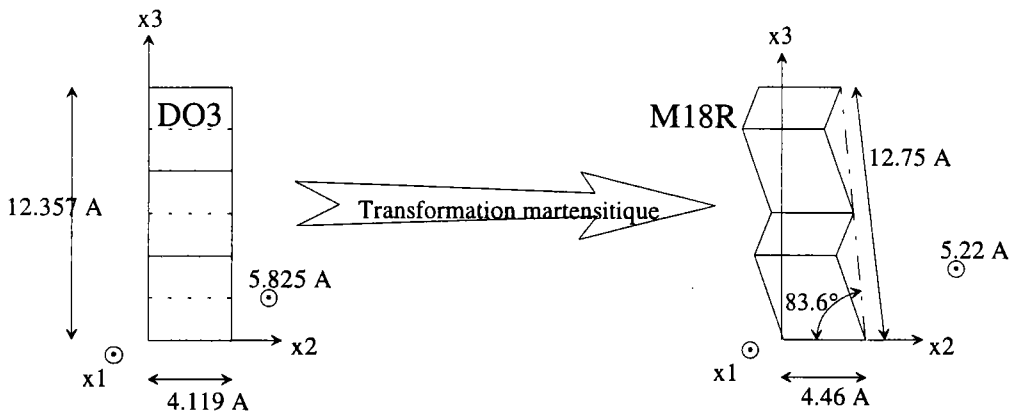


figure B-2 : (x_1, x_2, x_3) repère orthonormé R2 (repère de la maille orthorhombique)

Calculons les indices du plan d'habitat pour un cisaillement dans le plan (0-11) et la direction $\langle 0-1-1 \rangle$ (R1). Il faut tout d'abord déterminer F , la matrice de transformation qui permet de passer de la maille d'austénite à la maille de martensite dans le repère R2. La transformation martensitique peut être considérée comme le résultat d'un cisaillement et de légers changements de paramètres de maille.

Soit G la matrice de cisaillement cristallographique de la transformation martensitique. Le cisaillement est parallèle au plan $(001)_{R2}$ dans la direction $[100]_{R2}$.

$$g = 1/\tan(\gamma) \quad \gamma_{\beta'} = 83,6^\circ$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & g \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \underline{\underline{G}} \quad \text{où } g \text{ est l'amplitude du cisaillement. } \quad g' = ga/c \sin \beta$$

pour des vecteurs : $x'_m = G x_m$

pour des plans : $n'_m = n_m G^{-1}$

pour des vecteurs : $x'_m = GC^{-1} x_a$

pour des plans : $n'_m = n_a CG^{-1}$

Soit D la matrice de dilatation qui exprime les légers changements de paramètres de maille de la transformation martensitique.

$$a_{\beta)R2} = 5,825 \text{ \AA} \quad b_{\beta)R2} = a_{\beta)DO3} \sqrt{2} = 4,119 \text{ \AA}$$

$$a_{\beta'2} = 4,46 \text{ \AA} \quad b_{\beta'2} = 5,22 \text{ \AA} \quad c_{\beta'2} = 12,75 \text{ \AA}$$

$$\underline{\underline{D}} = \begin{bmatrix} b_{\beta'}/b_{\beta} & 0 & 0 \\ 0 & a_{\beta'}/a_{\beta} & 0 \\ 0 & 0 & c_{\beta'} \cos \alpha / 3b_{\beta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \eta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \eta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \eta_3 \end{bmatrix}$$

La matrice de transformation martensitique est le produit de G et D.

$$\underline{\underline{F}} = \underline{\underline{G}} \underline{\underline{D}} = \begin{bmatrix} \eta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \eta_2 & g\eta_3 \\ 0 & 0 & \eta_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,8961 & 0 & 0 \\ 0 & 1,0828 & -0,1150 \\ 0 & 0 & 1,0254 \end{bmatrix}$$

F est un **tenseur de transformation** : si le vecteur \vec{r} désigne un point du réseau cristallin avant la transformation martensitique, $\underline{\underline{F}}$ permet de déterminer le vecteur \vec{r}' qui désigne le même point du réseau après transformation $\vec{r}' = \underline{\underline{F}} \vec{r}$.

Un tenseur de transformation permet de déterminer la position d'un point du réseau après transformation alors qu'un tenseur de déformation exprime la déformation en un point du réseau.

Le **tenseur de déformation** de la transformation martensitique est obtenu par la relation suivante :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \frac{1}{2} (\underline{\underline{F}}^T \underline{\underline{F}} - \underline{\underline{I}}) \quad \underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{bmatrix} -0,0985 & 0 & 0 \\ & 0,0862 & -0,0623 \\ & & 0,0323 \end{bmatrix}$$

La matrice F est calculée à partir des paramètres des mailles de l'austénite et de la martensite.

La transformation martensitique est une transformation à plan invariant. Cette condition s'exprime par la relation :

$$\text{Det}(F^T F - I) = 0 \quad (13)$$

Or, la matrice F ne respecte pas exactement cette condition (ceci est dû aux erreurs expérimentales de la mesure des paramètres de maille). Il faut donc ajuster le paramètre g pour respecter cette condition :

$$g = \pm \frac{1}{\eta_3} \sqrt{(\eta_2^2 - 1)(\eta_3^2 - 1)} \quad \text{ce qui donne : } \underline{\underline{F}} = \begin{bmatrix} 0,8961 & 0 & 0 \\ 0 & 1,0828 & -0,094 \\ 0 & 0 & 1,0254 \end{bmatrix}$$

La transformation exprimée par la matrice F laisse un plan non distordu, c'est la plan d'habitat dont l'orientation est à déterminer.

Si on se place dans le repère principal de la transformation, c'est-à-dire dans le plan d'habitat, la matrice de transformation est plus simple :

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & \eta g \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \eta \end{bmatrix} = \underline{\underline{R}} \underline{\underline{F}} \quad \text{R : Matrice de rotation}$$

Cette matrice s'obtient par décomposition polaire et diagonalisation par transformation orthogonale. La matrice de rotation R donne l'orientation du plan d'habitat. Le résultat du calcul est donné par De Vos (13).

$$\text{Les composantes du plan d'habitat sont : } H_1 = \begin{bmatrix} u \\ v \\ -w \end{bmatrix}$$

$$u = \frac{\sqrt{1 - \eta_1^2}}{n} \quad v = \frac{\sqrt{\eta_2^2 - 1}}{n} \quad w = \eta_2 \frac{\sqrt{\eta_3^2 - 1}}{n} \quad n = \sqrt{\eta_2^2 \eta_3^2 - \eta_1^2}$$

$$u=0.6771 \quad v=0.6334 \quad w=0.3746$$

La matrice de passage **pour des vecteurs** du repère R2 au repère CC de la maille DO₃ (matrice de changement de repère) est la suivante :

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}_{\beta DO_3} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}_{\beta \text{orthorombique}}$$

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}_{\beta\text{orthorombique}} = x_a \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}_{\beta\text{orthorombique}} = x_m \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{bmatrix} = C$$

$$\text{soit } x_{CC} = C x_{R2}$$

$$\Rightarrow x_{R2} = C^{-1} x_{CC}$$

La relation correspondante **pour des plans** est : $n_{R2} = n_{CC} C$, n_{R2} et n_{CC} étant des vecteurs lignes.

Les indices du plan d'habitat du CuAlBe dans le repère de l'austénite sont :

$$H_1 = \begin{bmatrix} 3.70 \\ 3.89 \\ 1.00 \end{bmatrix} \quad (\text{repère CC R1})$$

$$H_1 = \begin{bmatrix} 0,4439 \\ 0,4153 \\ -0,2456 \end{bmatrix} \quad (\text{repère R2 maille orthorhombique})$$

$$R = \begin{bmatrix} 1 + \eta_1 \eta_2 \eta_3 & -\eta_3 A & C \\ A & \eta_1 \eta_2 - \eta_3 & B \\ -\eta_1 C & -\eta_2 B & \eta_1 + \eta_2 \eta_3 \end{bmatrix}$$

$$\text{avec } A = (1 - \eta_1^2)(\eta_2^2 - 1) \quad B = (\eta_2^2 - 1)(\eta_3^2 - 1) \quad C = (\eta_3^2 - 1)(1 - \eta_1^2)$$

La matrice de déformation pour la variante fondamentale est : $K = RF$

Pour calculer $[K]$ pour une autre variante (parmi 24), il suffit de calculer $[C]$ pour le plan et la direction choisis.

Dans le repère du plan d'habitat :

$$\text{L'amplitude du cisaillement est : } S = \sqrt{\eta_2^2 \eta_3^2 + \eta_1^2 - 1 - \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_3^2}$$

$$S = 0,214$$

(S=g)

La déformation macroscopique maximale due à la transformation martensitique est $S/2=10,7\%$

Le vecteur cisaillement de la transformation martensitique du CuAlBe est :

$$\vec{m} = \begin{bmatrix} 0.720 \\ -0.672 \\ -0.173 \end{bmatrix} \quad (\text{repère CC R1})$$

$$\vec{m} = \begin{bmatrix} 0,47 \\ -0,39 \\ 0,23 \end{bmatrix} \quad (\text{repère R2 maille orthorhombique})$$

La variante active est celle qui a la plus grande scission calculée de la façon suivante : $\sum_{ij} R_{ij}^n$ avec

$$R_{ij}^n = \frac{1}{2} (n_i m_j + n_j m_i)$$

A titre de comparaison, dans le cas de l'alliage CuZnAl, ces calculs donnent :

$$H_1 = \begin{bmatrix} -0,182 \\ 0,721 \\ 0,669 \end{bmatrix} \quad (\text{repère CC}) \quad \vec{m} = \begin{bmatrix} -0,165 \\ 0,655 \\ -0,737 \end{bmatrix} \quad (\text{repère CC}) \quad g=0,23$$

$$\epsilon_{ij} = gR = 1/2 g.(n.m) = g/2 = 0,115 \quad \text{soit une déformation de } 11,5\%$$

Annexe C : POSITIONS DES ATOMES DANS LA MAILLE DE LA MARTENSITE 18R

Les paramètres de maille sont : $a=4,46 \text{ \AA}$ $b=12,75 \text{ \AA}$ $c=5,22 \text{ \AA}$ $\gamma=83,6^\circ$

Nous présentons les positions d'atomes qui correspondent à un ordre hérité de celui de l'austénite.

x	y	z	occ.	type
0.000	0.000	0.000	1.000	1.000
0.000	0.000	0.500	1.000	1.000
0.500	0.000	0.750	0.868	1.000
0.500	0.000	0.750	0.132	3.000
0.500	0.000	0.250	1.000	2.000
0.611	0.167	0.000	1.000	1.000
0.611	0.167	0.500	1.000	1.000
0.111	0.167	0.250	0.868	1.000
0.111	0.167	0.250	0.132	3.000
0.111	0.167	0.750	1.000	2.000
0.222	0.333	0.000	1.000	1.000
0.222	0.333	0.500	1.000	1.000
0.722	0.333	0.750	0.868	1.000
0.722	0.333	0.750	0.132	3.000
0.722	0.333	0.250	1.000	2.000
0.500	0.500	0.000	1.000	1.000
0.500	0.500	0.500	1.000	1.000
0.000	0.500	0.250	0.868	1.000
0.000	0.500	0.250	0.132	3.000
0.000	0.500	0.750	1.000	2.000
0.111	0.667	0.000	1.000	1.000
0.111	0.667	0.500	1.000	1.000
0.611	0.667	0.750	0.868	1.000
0.611	0.667	0.750	0.132	3.000
0.611	0.667	0.250	1.000	2.000
0.722	0.833	0.000	1.000	1.000
0.722	0.833	0.500	1.000	1.000
0.222	0.833	0.250	0.868	1.000
0.222	0.833	0.250	0.132	3.000
0.222	0.833	0.750	1.000	2.000

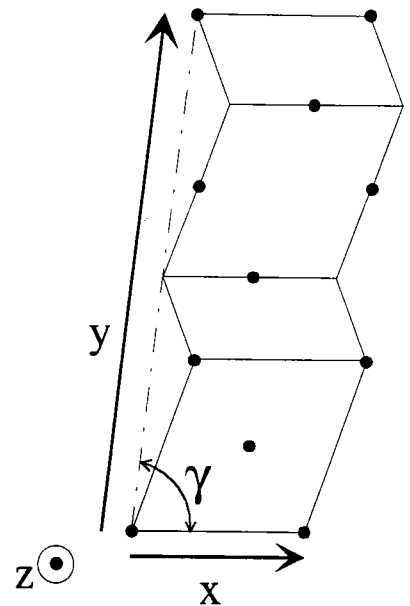


figure C-3 : Repère de la maille de martensite

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES des annexes

- (1) A.R. Stokes, *Proc. Phys. Soc., London*, 1948, **B61**, 382
- (2) R. Delhez, E. J. Mittermeijer, *J. Appl. Cryst.*, 1975, **8**, 609-611
- (3) E. Macherauch, H. Wohlfart, V. Volfsteig, *HTM*, **28**, 1973, p201
- (4) M. A. Krivoglaz , "Theory of X-ray and thermal neutron scattering by real crystals", Plenum Press New-York (1969)
- (5) M. Wilkens, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **2** , 359, (1970)
- (6) J. H. Schwarz, J. B. Cohen, *Academic Press*, New York, 1977
- (7) A. J. C. Wilson, *Acta. Cryst.*, 1985, **18**, 888-898
- (8) C. Lexcellent, P. Vacher, *Proceeding of plasticity*, 1991, p508
- (9) M. M. J. Treacy, M. W. Deem, J. m. Newsam Diffax v1.76 19 June 1990
- (10) R. Berliner , *Acta. Cryst.*, **A50**, 98-106, (1994)
- (11) J. De Vos, E. Aernoudt, L. Delaey « The Crystallography of the Martensitic Transformation of B.C.C. into 9R : a Generalized Mathematical Model » *Z. Metallkde.*