

CARACTERISATION PAR DSC DES SEQUENCES DE TRANSFORMATION AU COURS D'UN CHAUFFAGE LENT DES ALLIAGES AMF A BASE DE Cu–Al–Ni

M. Bouabdallah¹ and G. Cizeron²

¹Laboratoire de Structure des Matériaux Métalliques, Département de Métallurgie, Ecole Nationale Polytechnique, 10 Avenue Hassen Badi, Alger, Algérie

²Laboratoire de Structure des Matériaux Métalliques, Université de Paris-Sud, bâtiment 465, 91940 Orsay Cedex, France

(Reçu le 15 Mai 2001; la forme révisée le 28 Novembre 2001)

Abstract

Quenching of the eutectoidal composition of the shape memory alloys (SMA's) allowed us to display the gradual transition of the martensitic structure as a function of the composition. Indeed, we have verified that for low Al and Ni percentages, the martensite structure obtained is β' , while, for high Al and Ni (Al < 13.3 mass%) contents, the martensite structure is essentially of β'_1 type. Elsewhere, we have observed that a nickel addition (< 4.3 mass%) operates simultaneously on the composition of the eutectoidal point and the domain of the different martensitic structures types. During reheating of the quenched structure, the transformation sequences of the martensite to the parent phase (β_1), then the decomposition of the later phase into the equilibrium phases, and finally, the redissolution of all phases to form the β phase at high temperature, are rather similar.

Keywords: martensitic structure, shape memory alloys

Introduction

Les alliages à mémoire de forme (AMF) à base de Cu–Al–Ni, comparés aux autres types d'alliages AMF, présentent des températures de transformation assez élevées (AMF haute température); la température M_s peut atteindre 200°C en gardant des propriétés de thermoélasticité appréciables [1]. Les meilleures caractéristiques thermoélastiques sont obtenues lorsque la teneur en Al et en Ni est ajustée de sorte que la composition finale soit aussi proche que possible de la composition eutectoïde [2–5]. Une telle composition conduirait à la formation d'une structure monophasée β à haute température, ce qui restreint quelque peu le choix de la composition, ceci en raison du fait que d'après le diagramme d'équilibre, une telle composition éviterait la formation de phase γ_2 (composition hypereutectoïde) et de la phase NiAl (composition hypoeutectoïde) [6]. Généralement, le choix de la teneur en Al est conditionné par la température du point M_s recherchée, par contre, le nickel sert à ajuster la composition de sorte qu'elle soit proche de celle de l'eutectoïde.

La structure de trempe subit lors d'un chauffage lent ($V_c \leq 5^\circ\text{C min}^{-1}$), diverses transformations avant de redonner la phase stable à haute température [6]. Plusieurs études ont été menées pour caractériser les phase d'équilibre ou de pseudo-équilibre qui se forment aux températures comprises entre 250 et 350°C [7–10]. La composition chimique est voisine de Cu_9Al_4 (phase γ_2), mais la transformation est souvent incomplète. Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des différentes transformations structurales se manifestant durant le chauffage de la structure de trempe en fonction de la composition, ceci dans le but de déterminer les intervalles de température et de composition permettant leur apparition.

Préparation des alliages

Les alliages étudiés ont été préparés par frittage des poudres d'éléments de haute pureté. Cette technique, bien que très peu utilisée [11–13] nous a permis de mieux contrôler la composition. Plusieurs nuances d'alliages AMF (Cu–Al–Ni) ont été ainsi réalisées : tout d'abord nous avons élaboré des alliages de compositions eutectoïdes où les teneurs en Al et en Ni varient simultanément (groupe **A**). Du fait qu'une addition de Ni déplace la composition de l'eutectoïde Cu–Al vers des teneurs plus élevées en Al, la combinaison optimale des teneurs respectives en Al et en Ni, conduisant à un eutectoïde ternaire, est donnée par la relation de Alexander [14]:

$$(\text{at}\% \text{Al}) = 23,7 + 0,73 (\text{at}\% \text{Ni})$$

Nous avons réalisé également, une série d'alliages en maintenant une teneur en Ni fixe (groupe **B**), sans trop s'éloigner de la composition eutectoïde (Tableau 1).

Tableau 1 Les différentes compositions d'alliages AMF élaborés par métallurgie des poudres; Groupe A: alliages de composition eutectoïde; Groupe B: Alliages à différentes teneurs en Al, la teneur en Ni étant maintenue constante et égale à 4,3 mass%

	Alliages de composition eutectoïde					Alliages à teneurs en aluminium variable				
	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5
Cu	86,69	85,66	84,63	83,66	82,40	83,2	82,9	82,4	81,7	81,2
Al	12,13	12,42	12,70	13,00	13,30	12,5	12,8	13,3	14,0	14,5
Ni	1,18	1,92	2,67	3,40	4,30	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3

Les échantillons élaborés subissent une homogénéisation à 950°C pendant 1 h suivie d'une trempe à l'eau. Les échantillons prélevés pour un traitement de réchauffage lent sont revenus à 220°C. Le traitement est effectué dans l'appareil de DSC depuis la température ambiante jusqu'à 640°C (température du domaine monophasé β).

Sequences de transformation dans les alliages de compositions eutectoïdes

Les différentes évolutions (notées respectivement A, B, C, D et E) enregistrées au cours du traitement de chauffage lent ($2^{\circ}\text{C min}^{-1}$) sont présentées dans la Fig. 1. On observe un premier pic (évolution A) relatif à la transformation de la martensite au chauffage ($\beta'_1 \rightarrow \beta_1$), suivi d'une évolution exothermique très étalée (B) qui se développe dans un intervalle de température compris entre 220 et 350°C environ. Cette évolution correspond à un début de formation de précipités d'équilibre dont la composition est proche de Cu_9Al_4 . De ce fait, cette évolution est responsable des phénomènes de vieillissement dans ce type d'alliage. L'évolution suivante (C), correspond à la redissolution partielle de précipités cohérents avec la matrice. Toutefois, en portant l'échantillon à des températures supérieures, on observe une décomposition rapide de la phase β_1 (évolution D) redonnant ainsi les constituants d'équilibre ($\alpha + \gamma_2 + \text{NiAl}$). En poursuivant le chauffage, le mélange obtenu ($\alpha + \gamma_2$) se redissout (E) pour donner la phase β stable à haute température. D'après Singh *et al.* [15], la phase γ_2 encore stable au dessus de 620°C , se décompose en phase α du cuivre et NiAl.

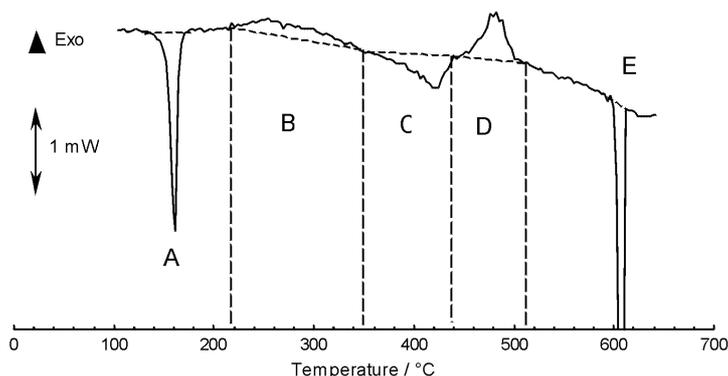


Fig. 1 Exemple typique de diagramme DSC obtenu au cours d'un chauffage lent ($2^{\circ}\text{C min}^{-1}$) d'un échantillon AMF du type Cu-Al-Ni préalablement trempé et revenu [15]

De manière générale, les différentes évolutions décrites précédemment sont toutes présentes dans les alliages étudiés (Fig. 2). Toutefois, la position du pic relatif à l'évolution A (transformation martensitique inverse) varie beaucoup avec la composition; dans la courbe de l'alliage A5 la cinétique maximale de transformation correspondant au sommet du pic est centrée sur la température de 165°C , le sommet du même pic est centré sur la température de 243°C dans le cas de l'alliage A5.

Pour les teneurs en Al et en Ni plus basses (alliages A1, A2 et A3), le pic relatif à la transformation inverse de la martensite est déplacé vers des températures encore plus élevées et peut chevaucher avec celui de l'évolution B (alliage A4), ou même avec celui de l'évolution C comme c'est le cas de l'alliage A2. Par contre, les autres évolutions structurales (évolutions B, C, D et E) sont sensiblement similaires pour

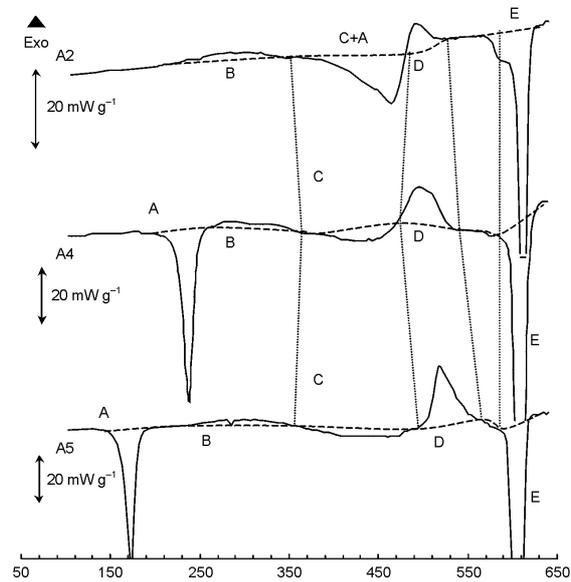


Fig. 2 Diagrammes DSC représentant les différentes séquences de transformation au cours du réchauffage à $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de la structure trempée de différents alliages de compositions eutectoïdes

tous les alliages. Il y a lieu de remarquer que l'évolution B, bien que peut être énergétique, apparaît toujours que se soit lorsque l'alliage se trouve dans l'état martensitique (cas des alliages A1 A2 et A3), ou lorsque l'alliage se trouve à l'état austénitique (phase β) comme c'est le cas des alliages A4 et A5.

Sequences de transformation dans les alliages à teneur en aluminium variable

Au premier chauffage au-dessus de A_p , les températures de transformation martensite – phase mère augmentent lorsque la teneur en Al décroît. En effet, on constate (Fig. 3) qu'une variation de 1,2% d'aluminium déplace le point A_s de plus de 150°C au chauffage et déplace la température du point M_s d'environ 130°C au refroidissement.

L'hystérésis mesurée entre la transformation martensitique directe et la transformation inverse évolue aussi. Dans ce cas, la plus faible hystérésis (15°C) est enregistrée lorsque la teneur en Al est fixée à 13,3%. Une teneur en Al plus faible ou plus élevée élargit l'hystérésis qui passe à environ 50°C pour un alliage contenant 12,8% Al. Notons que pour cette dernière composition, la transformation au chauffage s'effectue par saccades '*burst*'. De ce fait, que se soit au chauffage ou au-dessous refroidissement, elle se caractérise par un pic très étalé en température.

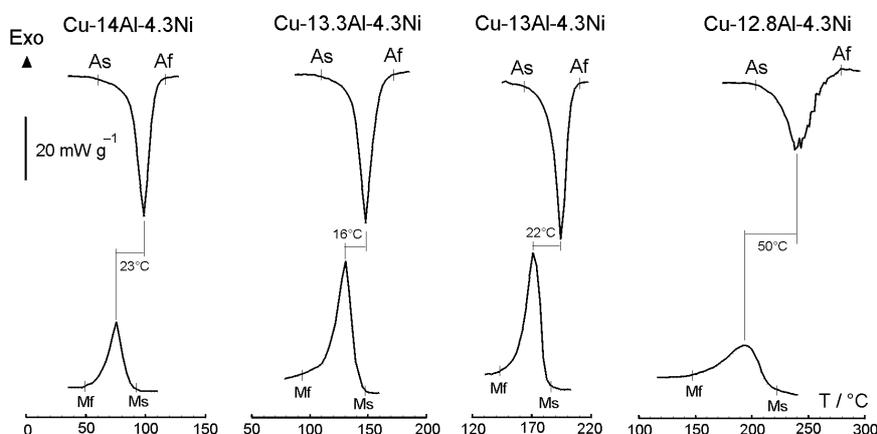


Fig. 3 Diagrammes DSC représentant l'évolution des caractéristiques de la transformation martensitique et ceux de la transformation inverse dans des alliages AMF à différentes teneurs en Al [15]

Le comportement de la structure trempée lors d'un chauffage lent ($5^{\circ}\text{C min}^{-1}$) jusqu'à la température de 640°C est assez similaire à celui des alliages eutectoïde (Fig. 1). Cependant, lorsque le point Ms est au-dessous de l'ambiante (alliage B5), l'alliage subit un vieillissement en phase mère à la température ambiante. Mais au cours du chauffage, on enregistre toujours un début de précipitation (transformation exothermique B) entre 210 et 315°C semblable à celui observé dans les autres alliages. Sur le diagramme de la Fig. 4 nous présentons la variation de l'ensemble des évolutions mises en évidence par DSC en fonction de la teneur en Al.

On montre clairement que lorsque la teneur en Al est inférieure à 13%, la transformation de la martensite au chauffage chevauche avec l'évolution B et même avec l'évolution C. Ceci montre bien que les transformations se manifestant aux températures inférieures à 400°C ne sont pas complètes lorsque le chauffage n'est pas interrompu par un traitement isotherme. Mieux encore, l'évolution B semble débuter à des

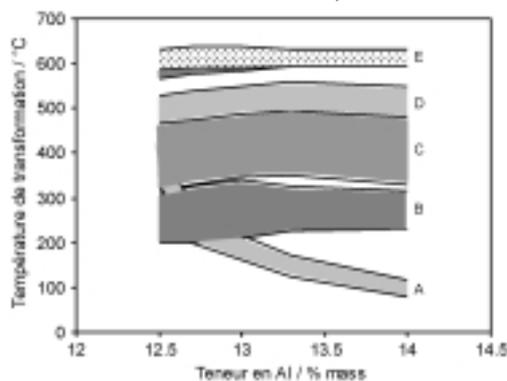


Fig. 4 Diagramme des séquences de transformation en fonction de la teneur en Al, durant un chauffage lent ($5^{\circ}\text{C min}^{-1}$) d'alliages AMF trempés

températures plus basses lorsque la teneur en Al décroît (200°C pour une teneur en Al de 12,5% contre 220°C quand cette teneur est supérieure à 13,3%)

Conclusions

A l'issue des divers résultats obtenus en analysant les séquences de transformation se manifestant au sein d'une matrice préalablement trempée et revenue, les conclusions peuvent se résumer comme suit :

- Les cinq évolutions structurales observées durant le chauffage lent ($V_c \leq 5^\circ\text{C min}^{-1}$) sont présentes dans l'ensemble des alliages élaborés.
- La transformation de la martensite au chauffage (évolution A) est très sensible à la teneur en Al dans l'alliage. De plus, elle devient plus étalée et présente un caractère de saccades lorsque la teneur en Al est inférieure à 13%.
- Bien que peu énergétique, l'évolution B apparaît toujours, que se soit au sein de la phase martensitique ou au sein de la phase mère β_1 . Lorsque la teneur en Al est inférieure à 13%, l'évolution B débute à des températures légèrement plus basses.
- Dans le cas des alliages hypoeutectoïdes et des alliages à faible teneur en Al (<13 mass%), l'évolution E conduisant à la formation de la phase β se produit en deux étapes successives, la première étant très faiblement énergétique.
- Les domaines d'apparition des évolutions C, D et E, sont peu sensibles à la composition de l'alliage.

Références

- 1 G. Guenin, Rev. Traitement thermique, 234 (1990) 21.
- 2 J. Ye, M. Tokonami and K. Otsuka, Metal. Trans. A, 21A (1990) 2669.
- 3 K. Mukunthan and L. C. Brown, Metal. Trans., 19A (1988) 2921.
- 4 J. W. Kim, D. W. Roh, E. S. Lee and Y. G. Kim, Metal. Trans. A, 21A (1990) 741.
- 5 K. Sugimoto, K. Kamei, H. Matsumoto, S. Komatsu, K. Akamatsu and T. Sugimoto, Journal de Physique, colloque C4, supplément au n° 12, T 43, 1982, p. C4-761.
- 6 M. Bouabdallah et G. Cizeron, Eur. Phys. J., AP 1., (1998) 163.
- 7 W. H. Zou, H. Y. Peng, R. Wang, J. Gui and D. Z. Hang, Acta. Metall. Mater., 43 (1995) 3009.
- 8 J. Singh, H. Chen and C. M. Wayman, Metal. Trans. A, 17A (1986) 66.
- 9 N. Zarubora, A. Gemperle and V. Novak, Mat. Sci. Eng., A222 (1997) 166.
- 10 V. Pelosin and A. Rivière, Phil. Mag., A, 79 (1999) 1643.
- 11 T. W. Duerig, J. Albrecht and G. H. Gessinger, J. Metals, 34 (1982) p. 14-20.
- 12 R. D. Jean, T. Y. Wu and S. S. Leu, Scripta Metall. Mater., 25 (1991) 883.
- 13 M. Bouabdallah et G. Cizeron, SFMM, Paris 1992, p. 32.
- 14 W. O. Alexander, Inst. of Met., 1938, p. 163.
- 15 M. Bouabdallah and G. Cizeron, Ann. Chim. Sci. Mat., 22 (1997) 177.
- 16 J. Singh, H. Chen and C. M. Wayman, Scripta Met., 19 (1985) 887.