

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE BATNA

MEMOIRE

Présenté devant

La Faculté des Sciences

Département de Physique

Pour l'obtention du Diplôme de

Magister en Physique

Option :

PHYSIQUE DES MATERIAUX METALLIQUES

ET SEMI-CONDUCTEURS

Par :

Salim Baidi

Thème

ETUDE THERMODYNAMIQUE D'ALLIAGES
BINAIRES A MEMOIRE DE FORME

Soutenu le/..../2009, devant le jury:

El-djemai Belbabcha	Pr.	Président	U. Batna
Aïssa Belgacem-Bouzida	Pr.	Rapporteur	U. Batna
Fouzia Adjadj-Bouharkat	MC	Examineur	U. Batna
Hakim Baaziz	MC	Examineur	U. M'sila
Yacine Djaballah	MC.B	Examineur	U. Batna

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------	---

Chapitre I

Généralités sur les transitions à l'état solide

<i>1.1. Introduction</i>	5
<i>1.2. Transformations de phases</i>	6
<i>1.2.1. Transformation de phases en phase solide</i>	6
<i>1.2.1.a. Transformation par diffusion</i>	6
<i>1.2.1.b. Transformations sans diffusion (displasies)</i>	6
<i>1.3. Transformation martensitique</i>	8
<i>1.3.1. Définition</i>	8
<i>1.3.2. Les caractéristiques générales</i>	9
<i>1.3.3. Caractères géométriques et la théorie phénoménologique</i>	11
<i>1.3.4. La théorie phénoménologique</i>	14
<i>1.4. Transformations martensitiques thermoélastiques et non-thermoélastiques</i>	16
<i>1.5. Aspect thermodynamique de la transformation martensitique</i>	17
<i>1.5.a. Température de transformation</i>	17
<i>1.5.b. L'hystérésis de la transformation</i>	18
<i>1.5.c. L'étalement de la transformation</i>	19
<i>1.6. Les différentes classes de transformation martensitique</i>	20
<i>1.7. Thermodynamique de la transformation martensitiques thermo-élastique</i>	20
<i>1.7.a. L'enthalpie libre de la transformation $\Delta G_{A \rightarrow M}$</i>	22
<i>1.8. L'effet de l'application d'une contrainte</i>	25
<i>1.8.a. Contrainte de restauration</i>	27
<i>1.9. Effet d'auto-accommodation</i>	28
<i>1.10. Aspect cinétique de la transformation martensitique</i>	29
<i>1.10.a. Germination</i>	29
<i>1.10.b. Croissance</i>	30

Chapitre II

Présentation des alliages à mémoire de forme

<i>II.1. Introduction</i>	32
<i>II.2. Propriétés thermomécaniques des alliages à mémoire de forme</i>	32
<i>II.2.1. Les effets mémoire de forme</i>	32
<i>II.2.1.1. Effet de mémoire de forme simple sens</i>	33
<i>II.2.1.2. Effet de mémoire de forme double sens</i>	34
<i>a. Effet mémoire double sens non assisté(EMDS)</i>	35
<i>b. Effet mémoire de forme double sens assisté (EMDSA)</i>	36
<i>II.2.2. Effet superélastique</i>	36
<i>II.2.3. Effet caoutchoutique</i>	38
<i>II.2.4. Effet d'amortissement</i>	39
<i>II.3. Evolution des propriétés des alliages à mémoire de forme</i>	41
<i>II.3.1. Fatigue thermomécanique</i>	41
<i>II.3.2. Vieillessement</i>	42
<i>II.4. Méthodes d'élaborations des alliages à mémoire de forme</i>	43
<i>II.5. Les familles des alliages à mémoire de forme</i>	43
<i>II.5.1. Les alliages à base de Ti-Ni</i>	44
<i>II.5.1.1. Aspect métallurgique</i>	46
<i>II.5.1.1.a. Mode d'élaboration</i>	46
<i>II.5.1.1.b. Le Diagramme d'équilibre de Ti-Ni</i>	47
<i>II.5.1.2. Cristallographie de l'alliage NiTi</i>	49
<i>II.5.1.2.a. La phase austénite</i>	49
<i>II.5.1.2.b. La phase martensitique</i>	50
<i>II.5.1.2.c. La phase R</i>	50
<i>II.5.1.3. L'influence des éléments additionnées</i>	51
<i>a. L'influence du fer en substitution au nickel (1 à 3% en poids, $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$)</i>	51
<i>b. L'influence du cuivre en substitution au nickel (5 à 15% en poids, $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$)</i>	52
<i>c. L'influence d'autres éléments</i>	53
<i>II.5.1.4. L'influence du traitement</i>	53

<i>II.5.2. Les alliages à base de fer</i>	54
<i>II.5.2.a. L'alliage Fe-Mn-Si-(Ni-Cr)</i>	54
<i>II.5.3. Les alliages à base de cuivre</i>	56
<i>II.5.3.1. Les phases d'équilibre</i>	59
<i>II.5.3.1.1. Structure haute température (phase austénitique)</i>	60
<i>II.5.3.1.2. Structure basse température (phase martensitique)</i>	61
<i>II.5.3.2. L'alliage CU-Zn-Al</i>	63
<i>II.5.4. Les autres alliages à mémoire de forme</i>	65
<i>II.5.4.1. Nickel-aluminium</i>	65
<i>II.5.4.2. Titane β</i>	66
<i>II.5.4.3. Les alliages à transformation martensitique induite par un champ magnétique</i>	66
<i>II.5.4.4. Céramiques</i>	67

Chapitre III

Les notions thermodynamiques

<i>III.1. Quelques définitions</i>	69
<i>III.1.1. Variables thermodynamiques</i>	69
<i>III.1.2. Fonction thermodynamique</i>	69
<i>III.1.3. Eta d'une substance</i>	69
<i>III.1.4. Le système thermodynamique</i>	69
<i>III.1.5. Une phase.</i>	69
<i>III.1.6. L'entropie</i>	69
<i>III.1.7. L'enthalpie</i>	70
<i>III.2. Les équations fondamentales thermodynamiques</i>	70
<i>III.3. Les grandeurs molaires partielles</i>	72
<i>III.4. Les potentiels thermodynamiques</i>	73
<i>III.4.1. Fonction de Gibbs</i>	73
<i>III.4.2. L'enthalpie libre partielle (potentiel chimique)</i>	74
<i>III.5. Les différents types de solutions solides</i>	75
1. <i>Solution solide de substitution</i>	76
2. <i>Solution solide d'insertion</i>	76

<i>III.5.1. Variation de l'entropie d'une solution solide</i>	76
<i>III.5.1.a. La variation de l'enthalpie d'une solution solide</i>	79
<i>III.5.1.b. La variation de l'enthalpie libre</i>	81
<i>III.5.2. L'expression de l'enthalpie libre dans des différents types de solutions</i>	82
<i>III.5.2.a. La fonction d'enthalpie libre dans les différents phases</i>	82
<i>III.5.2.b. L'état d'équilibre</i>	83
<i>III.6. Conditions de stabilité</i>	84
<i>III.7. L'activité</i>	85
<i>III.8. Relations entre les courbes d'enthalpie libre et les diagrammes</i>	86
<i>III.8.1. Les alliages présentant une miscibilité totale (cas d'un seul fuseau)</i>	86
<i>III.8.2. Diagramme des alliages présentant une miscibilité limitée à l'état solide et total à l'état liquide (eutectique ou péritectique)</i>	88

Chapitre IV

Modélisation et calcul des diagrammes de phases

<i>IV.1. Introduction</i>	92
<i>IV.2. L'enthalpie libre dans des différents phases</i>	92
<i>IV.3. La détermination des limites des phases</i>	93
<i>IV.4. Approximation de l'enthalpie libre</i>	95
<i>IV.5. L'expression des grandeurs thermodynamiques de chaque type de solutions</i>	96
<i>IV.5.a. La phase liquide</i>	96
<i>IV.5.b. La phase solide non stœchiométrique</i>	97
<i>IV.6. Mise en équation des données</i>	97
<i>IV.6.1. Nature d'inconnus à déterminer</i>	97
<i>IV.6.2. Types des données</i>	98
<i>IV.6.2.a. Données relatives aux corps purs</i>	98
<i>IV.6.2.b. Données relatives aux composés définis</i>	98
<i>IV.6.2.c. Données thermodynamiques relatives aux phases</i>	98
<i>IV.6.2.d. Données relatives aux diagrammes d'équilibres expérimentaux</i>	98

<i>IV.7. Les différentes équations déterminant les cas d'équilibre</i>	98
<i>IV.7.1. Cas de deux types non stœchiométriques</i>	99
<i>IV.7.2. Cas d'équilibre entre une phase stœchiométrique et une phase non stœchiométrique</i>	100
<i>IV.7.2.1. Cas où β est un composé défini</i>	100
<i>IV.7.2.1. Cas où β est un constituant pur</i>	101
<i>IV.8. Résolution du système d'équations sur déterminé</i>	101
<i>IV.8.1. Méthode de résolution</i>	101
<i>IV.8.2. La résolution du système avec des équations pondérées</i>	103
<i>IV.9. La restitution du diagrammes de phases</i>	104
<i>IV.9.1. Calcul des points d'équilibre stables et métastables</i>	104
<i>IV.9.1.1. L'équilibre entre deux phases non stœchiométrique</i>	104
<i>IV.9.1.2. Equilibre entre une phase stœchiométrique et une autre non stœchiométrique</i>	105
<i>IV.9.2. Sélection des points d'équilibre stables</i>	106
<i>IV.9.3. Détermination des coordonnées des paliers d'invariances</i>	106
<i>IV.9.3.1. Trois phases stœchiométriques</i>	106
<i>IV.9.3.2. Une phase non stœchiométrique (α) et deux phases stœchiométriques (β et γ)</i>	107
<i>IV.9.3.3. Deux phases non stœchiométriques (α et β) et une phase stœchiométrique (γ)</i>	109
<i>IV.9.3.4. Trois phases non stœchiométriques</i>	110

Chapitre V

Etablissement des diagrammes de phases des AFM par calcul

<i>V.1. Introduction</i>	112
<i>V.2. Présentation des systèmes binaires étudiés pris come un exemples d'essai</i>	112
<i>V.2.1. Etude du système Al-Sb</i>	112
<i>V.2.1.1. Informations relatives au système Al-Sb introduites au programme</i>	114

V.2.1.2. Résultats obtenus	116
V.2.1.3. Discussions des résultats	116
V.2.2. Etude du système Si-W	117
V.2.2.1. Informations relatives au système Si-W introduites au programme	118
V.2.2.2. Résultats obtenus	120
V.2.2.3. Discussions des résultats	120
V.3. Etude du système Ti-Ni	121
V.3.1. Les information introduites au programme	122
V.3.2 Résultats obtenus	125
V.3.3. Discussions des résultats	126
Conclusion générale	128
Références Bibliographique	

Remerciement

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné courage, patience et force durant toutes ces années d'étude.

Mes premiers remerciements vont à Monsieur Aïssa BELGACEM BOUZIDA, Professeur à l'Université de Batna, qui a dirigé mon travail et m'a accordé toute sa confiance. Sa gentillesse, sa rigueur scientifique ainsi que ses connaissances dans le domaine des diagrammes de phases ont été d'une grande importance dans la réussite de ce mémoire. Plus qu'un encadreur je tiens à lui exprimer mon entière gratitude.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur El-Djemaï BELBACHA, Professeur à l'Université de Batna, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury et juger mon travail ainsi que pour sa contribution à ma formation.

Je souhaite exprimer ma grande reconnaissance à Madame Fouzia BOUHARKAT pour l'aide efficace qu'elle m'a apporté et pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et de participer à mon jury.

Je remercie sincèrement Monsieur, Hakim BAAZIZ, Maître de Conférences à l'université de M'sila. Je suis très sensible au fait qu'il ait consacré une partie de son temps à examiner mon travail à la lumière de son expérience, à rédiger un rapport et à faire partie de mon jury.

Je tiens à témoigner ma grande reconnaissance à Monsieur Yacine DJABALLAH, Maître de Conférences B à l'Université de Batna, pour avoir accepté de participer à ce jury. Je tiens également à le remercier, tout particulièrement, pour son suivi assidu de mon travail, malgré son emploi du temps très chargé.

Je ne saurais oublier ma famille ainsi que tous mes enseignants et collègues et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Introduction générale

Les alliages à mémoire de forme présentent un comportement tout à fait différent des matériaux usuels. Quand un alliage ordinaire est soumis à une contrainte supérieure à sa limite élastique une déformation permanente persiste après cessation de la contrainte. Cette déformation dite plastique n'évoluera pas quelque soit le traitement thermique ultérieur auquel on soumettra l'alliage, car elle est due à des mouvements irréversibles de défauts linéaires (dislocations).

Les alliages à mémoire de forme semblent échapper à ces lois couramment admises : dans une certaine gamme de température, un échantillon d'un tel alliage peut subir une déformation apparemment plastique de plusieurs pour cent, et cependant retrouver intégralement sa forme initiale par réchauffage. Cet effet, qui s'appelle effet de mémoire de forme (EMF), illustre l'une des propriétés thermomécaniques étonnantes des alliages à mémoire de forme (AMF) ; il est associé à une transformation structurale réversible de type martensitique qui se produit entre la température de déformation et la température à laquelle on a chauffé l'échantillon [1].

La recouvrance de forme peut s'obtenir en élevant la température et c'est ce qu'on appelle effet mémoire simple sens (EMSS), comme elle peut également se réaliser à la température de déformation pendant la décharge mécanique où on parle, alors, de super-élasticité (SE) [2,3].

Le matériau peut être éduqué pour posséder une forme à froid et une différente à chaud, c'est l'effet mémoire double sens (EMDS). Cette éducation peut être remplacée par une force de rappel extérieure qui ramène le matériau déformé à chaud dans sa forme à froid. On dit, alors, que l'état mémoire double sens est assisté (EMDSA) [2,3].

Malgré le fait que l'utilisation des alliages à mémoire de forme semble difficile à envisager dans le cadre de gros systèmes pour les quels des solutions moins coûteuses existent déjà, il existe un vaste domaine d'applications potentielles dans le cadre des microsystèmes où ces alliages peuvent fonctionner comme des actionneurs. Ils apportent alors de nombreuses qualités, comme une puissance élevée par unité de volume, de grandes amplitudes de déformation et de forces qu'ils peuvent produire ainsi que la simplicité du mécanisme qui dès lors se prête bien à la miniaturisation [4].

Le but de ce travail est d'étudier ce phénomène particulier dans les systèmes binaires en s'intéressant plus particulièrement au calcul de leurs diagrammes de phases.

Ce mémoire regroupe en plus d'une introduction générale, cinq parties rédigées sous forme de chapitres :

Dans le premier chapitre nous avons présenté des généralités sur les transitions de phases à l'état solide en se basant sur les transitions martensitiques.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des alliages à mémoire de forme en abordant leurs propriétés thermomécaniques ainsi que l'évolution de leurs propriétés. Les familles des alliages à mémoire de forme et leur aspect métallurgique figurent, également, dans ce chapitre.

Dans le troisième chapitre, les notions thermodynamiques de base concernant les diagrammes de phases ont été exposées.

Le quatrième chapitre est consacré à la modélisation et le calcul des diagrammes de phases pour les alliages binaire.

Enfin dans le dernier chapitre, nous avons essayé d'appliquer notre modélisation sur quelques systèmes métalliques binaires.

Nous terminons par exposer les principaux résultats auxquels ce travail a abouti dans la conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur les transitions à l'état solide

I.1. Introduction

Les alliages à mémoire de forme ont des propriétés différentes des autres alliages. Ce sont des alliages qui présentent des propriétés thermomécaniques singulières telles que l'effet pseudo-élastique, l'effet mémoire de forme simple sens et l'effet mémoire de forme double sens. Ces propriétés permettent aux alliages à mémoire de forme de récupérer leurs formes initiales par un simple chauffage après être déformé " plastiquement " à basse température. Ces propriétés sont dues à une transformation de phase thermo-élastique dans les états solides des matériaux au cours de laquelle, une phase mère (austénite) donne naissance, de façon réversible, à une phase martensitique sous l'effet d'une variation de température et/ou sous l'application d'une contrainte mécanique. Le tableau I.1 contient quelques exemples d'alliages à mémoire de forme [5].

Alliages binaires	Alliages ternaires
Cu-Zn	Cu-Al-Ni
Cu-Sn	Cu-Au-Zn
Ag-Cd	Cu-Zn-Si
Au-Cd	Cu-Zn-Sn
Fe-Pt	Cu-Zn-Ga
Fe-Pd	Cu-Zn-Al
Ti-Pd	Cu-Al-Mn
Ti-Ni	Fe-Mn-Si
Ti-In	Ni-Ti-Zr
Ni-Al	
Mn-Cu	

Tableau I.1 : Quelques exemples des alliages à mémoire de forme [5].

Dans ce chapitre on va essayer d'expliquer quelques phénomènes liés aux alliages à mémoire de forme en donnant une définition de transformation martensitique. Malgré les nombreux travaux qui étudient ses caractéristiques, certains processus restent mal connus (par exemple : nucléation).

I.2. Transformation de phase

La transformation de phase est un changement des propriétés du système étudié, provoquée par la variation d'un paramètre extérieur particulier (température,...) ou par l'application d'une contrainte [6].

Cette transformation a lieu lorsque ces paramètres atteignent une valeur seuil. La présence ou non de la transformation de phases est réglée par la thermodynamique et le << comment >> de cette transformation est largement imposé par la cinétique [6].

I.2.1. Transformation de phase en phase solide

Elle est soumise aux mêmes règles que la transformation du liquide en solide "la solidification ", elle nécessite une surfusion pour former des germes stables, et la croissance de la phase est, à une exception importante près, dépendante de la diffusion.

La présence des surfaces internes et imperfection facilite beaucoup la germination, par contre la diffusion dans les corps solides est plus lente que dans les liquides mais elle a une grande importance.

La transformation de phase en états solides peut se diviser en deux groupes [5]:

I.2.1.a. Transformations par diffusion

Ce sont des transformations qui permettent à une nouvelle phase de se former par la rupture des liaisons atomiques de la phase mère et de la redistribution anarchique des atomes à l'intérieur du solide après qu'elles se déplacent aléatoirement sur des longues distances. Dans ce type de transformation, la diffusion joue un rôle important ce qui explique leur indépendance de la température et le temps.

I.2.1.b. Transformations sans diffusion (displasives)

On les appelle aussi, transformations athermiques, ne nécessitent pas une diffusion d'atomes sur une longue distance mais des déplacements d'un grand nombre de ces dernières, à faible amplitude (10^{-1} distance inter-atomique). Dans ces transformations il n'y a pas de modification de composition chimique et elles se propagent généralement de façon indépendante du temps et la quantité de la phase formée ne dépend que du niveau de la température. On note que, les transformations displasives peuvent exister à toute température lors de chauffage ou refroidissement très rapides.

Les déplacements atomiques qui se produisent pendant la transformation displacive peuvent être classés en deux catégories :

- les déplacements par déformation homogène du réseau
- les transformations par chuffles [5].

Il existe de multiples types de transformation sans diffusion (figure 1.1) parmi lesquelles les transformations de type martensitiques [4] :

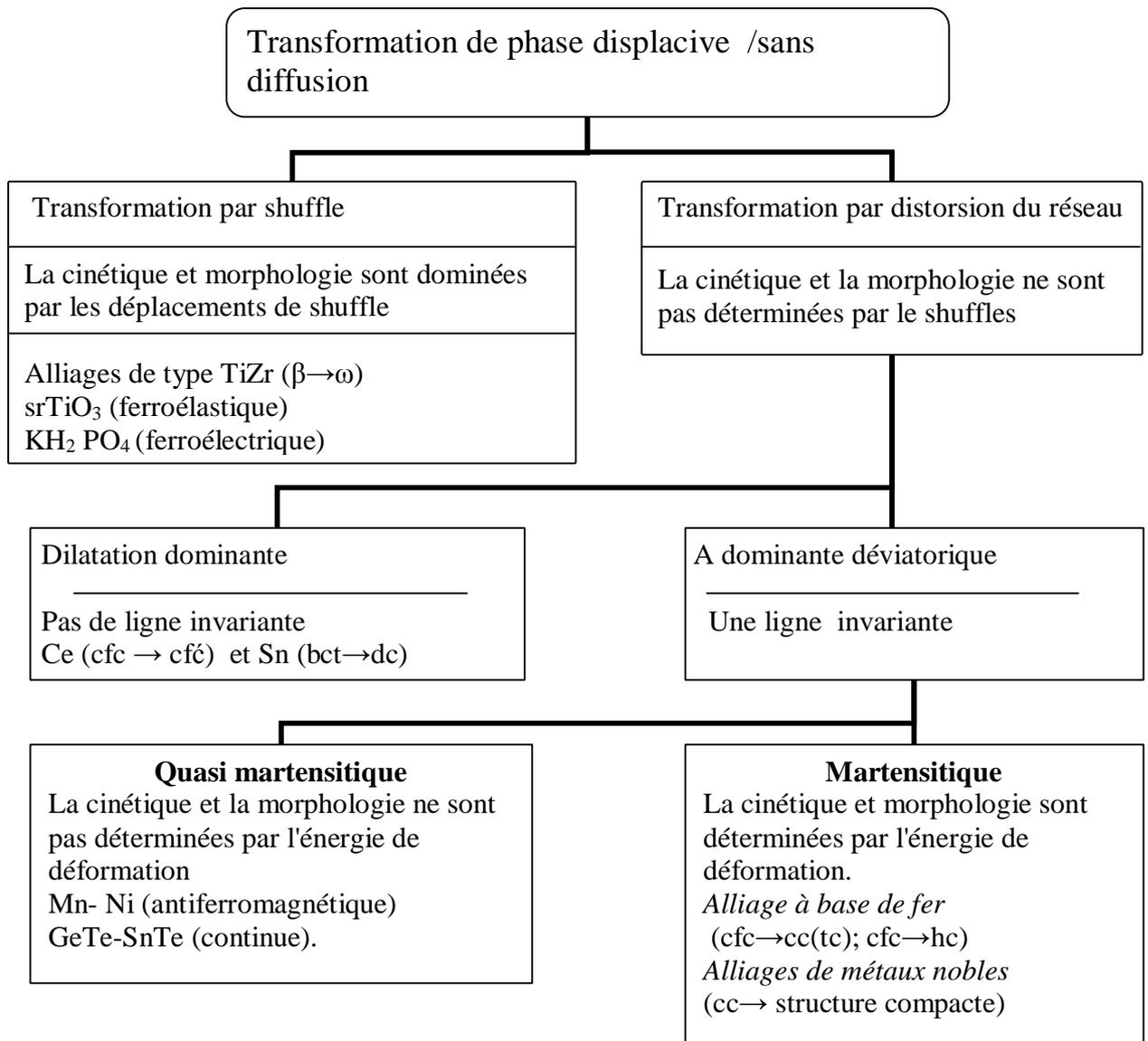


Figure I.1: Classification des transformations des phases displacives ou sans diffusion, selon Cohen 1976 [3]

I.3. Transformation martensitique

Le terme de martensite, du nom de son inventeur le physicien A. Martens, désigne le produit issu de la trempe de l'acier au carbone à partir de la haute température appelé "austénite" [7]. Par la suite le terme s'étendu aux produits obtenus par des mécanismes similaires, même si ces produits ont des structures très différents de celle des aciers (certains alliages métalliques, certains matériaux non métalliques). La structure de la phase martensite résulte d'une transformation du réseau cristallographique se produisant en absence de diffusion atomique. Cette transformation est appelée transformation martensitique. Le tableau I.2 donne quelques exemples de matériaux présentant une transformation martensitique.

Exemple d'alliages possédant une transformation martensitique	Structure de phase mère de la phase formée
Bases Cu (CuZnAl, CuAlNi)	$\beta(cc) \rightarrow 3R, \beta' (9R), \gamma' (2H)$, structure compacte
Base TiNi	$\beta(cc) \rightarrow 9R, AB$ empilements compacts
FeMnSi	$\gamma (cfc) \rightarrow \epsilon(HC)$
FeC	$\gamma (cfc) \rightarrow \alpha'(cc \text{ ou } \text{tétraogonale centrée})$
MnCu	CFC \rightarrow tétraogonale faces centrées
AuCd	$B_2 (CsCi) \rightarrow \beta' (\text{orthorhombique})$
PSZ	Tétraogonale \rightarrow monoclinique
ZrO ₂	Tétraogonale \rightarrow monoclinique

Tableau I.2: Quelques exemples d'alliages présentant une transformation martensitique

I.3.1. Définition

Parmi les définitions qui ont été données à la transformation martensitique on a choisi les suivantes :

- En 1979, à l'occasion d'une conférence internationale sur les transformations martensitiques, Cohen, Olson et Clapp ont proposé une définition qui les distingue des autres transformations displasives :

« Une transformation martensitique change la structure d'un cristal virtuellement sans diffusion par une déformation du réseau essentiellement déviatrice, ce qui signifie que les transformations où la dilatation est dominante n'est pas considérée. La

cinétique de la transformation et la morphologie de la nouvelle phase sont déterminées par l'énergie de déformation » [4].

○ En 1995, Clapp a donné une autre définition plus simple à vérifier expérimentalement et il proposa alors la définition suivante :

« Une transformation à travers une interface, en produisant un changement martensitique entraîne un mouvement coopératif d'atomes de forme et un son » [1].

○ Guenin (1986) a donné la définition suivante :

« C'est une transformation structurale displative du premier ordre présentant une déformation du réseau cristallographique homogène. Principalement constituée par un cisaillement. » [8].

D'après ces trois définitions, la transformation martensitique est une transformation de premier ordre qui se déroule sans diffusion par un processus de cisaillement de groupes entiers d'atomes, qui se manifeste extérieurement par l'apparition à la surface d'une coupe métallique d'un microrelief aciculaire [9].

Donc, la transformation martensitique fait partie des transformations de phases displacives à l'état solide. Dans ces transformations les atomes gardent leur places respectives tel que chaque atome a toujours les mêmes voisins, il ne se déplace pas sur une distance supérieure à une distance inter-atomique (10^{-1} distances inter-atomiques). De plus, elles sont indépendantes du temps et s'effectuent dans un intervalle de température pour lequel il y a coexistence de deux phases séparées par une interface. La progression de la transformation se fait par le déplacement des interfaces entre les phases concernées, avec une vitesse uniquement limitée par celle du son dans ce matériau.

Dans les transformations martensitiques, la distorsion (déformation) du réseau est prédominante par rapport au réarrangement atomique souvent appelé "shuffle " (voire la figure 1.2), et aussi, la nucléation et croissance sont des phénomènes essentiels à ce genre de transformations (Christian, al, 1995) [10].

I.3.2. Les caractéristiques générales

La transformation martensitique possède cinq caractéristiques principales [8] :

1. C'est un changement de phase à l'état solide dû à une déformation homogène de réseau cristallin; cette déformation n'est pas due à un mouvement de diffusion d'atomes mais à un déplacement collectif et coopératif des atomes sur des distances relativement faibles par rapport aux paramètres de maille.

2. La transformation est quasiment instantanée (10^3 m.s), avec des vitesses comparables à celle du son dans un solide.

3. La transformation martensitique entraîne un changement de la forme (cisaillement) et du volume de l'éprouvette. Pour les alliages à mémoire de forme la variation de volume est faible et le cisaillement est important (figure I.3).

4. Afin de minimiser l'énergie entre la martensite formée et l'austénite encore présente, les domaines de martensite formée ont la forme de plaquettes aplaties. La germination de la martensite a toujours lieu sur un plan cristallographique particulier et les plans équivalents (24 au maximum, par exemple (1, 2,3), (-1, 2,3) ...etc.) qu'on appelle plan limite ou plan accolement ou encore plan habitat. Ce plan est celui du cisaillement de la martensite. Les domaines constitués ont la forme de plaquettes aplaties.

5. Les variables thermodynamiques externes qui ont une action sur la transformation martensitique sont la température et la contrainte. C'est la déformation associée à la transformation martensitique des AMF qui permet, en jouant sur la contrainte et la température, de conférer une forme haute et basse température à un matériau et de le déformer de façon réversible de plusieurs pour cent (5 à 10%).

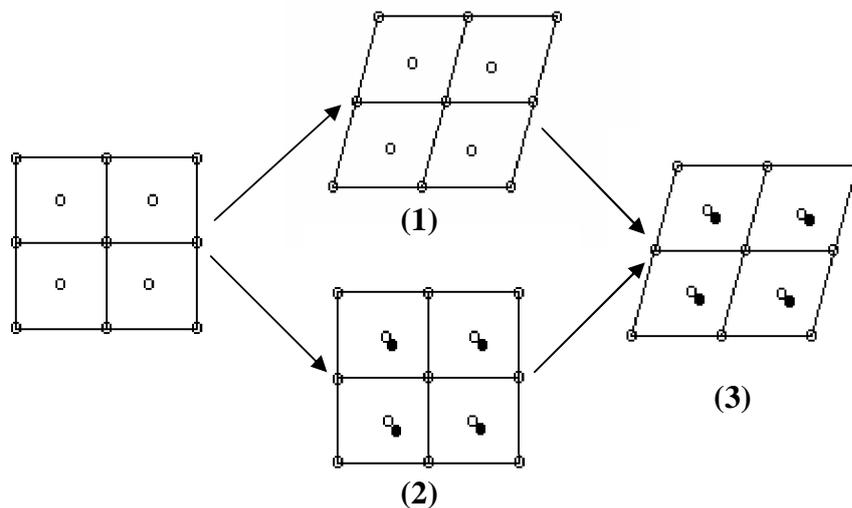


Figure 1.2: Représentation schématique d'une transformation :-1) par distorsion simple (déformation homogène) -2) par "Shuffle -3) déformation par "Shuffle" plus la déformation homogène [4]

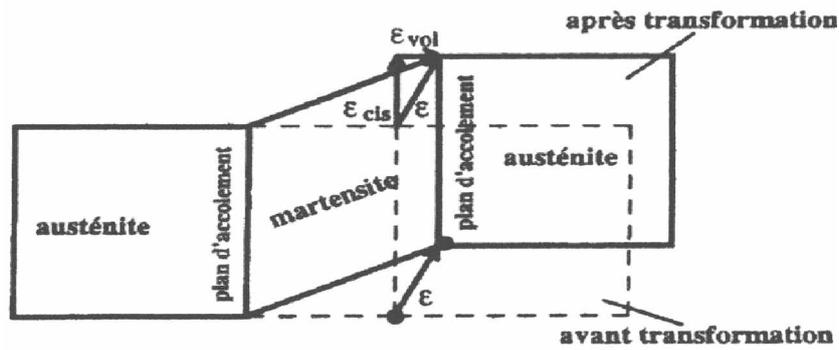


Figure I.3 : La formation d'une plaque de martensite est accompagnée d'un cisaillement ϵ_{cis} et d'une dilatation volumique ϵ_{vol} [8]

Le caractère displacif ne peut pas décrire à lui seul la transformation martensitique. Par exemple, la transformation para-ferroélectrique à 393K du $BaTiO_3$ décrite par la figure I.4, correspond à une transformation displacive engendrant une modification du motif et de la symétrie du cristal, mais d'après la définition, puisque la déformation de la maille ne se fait pas d'une façon homogène, la transformation n'est pas martensitique.

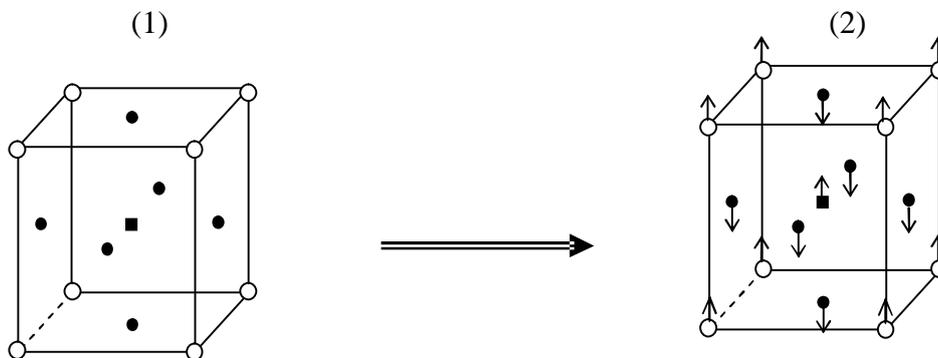


Figure I.4: Cellule élémentaire de $BaTiO_3$ (1) au dessus de la température de curie, (2) les déplacements des ions au dessous de température de curie (393°K), montrant un mouvement de "schuffle" [4]

I.3.3. Caractères géométriques et la théorie phénoménologique

Nous avons vu que la transformation martensitique correspond à une déformation homogène de réseau par cisaillement, mettant en jeu deux phases séparées par une interface (*plan d'accolement* ou *plan d'habitat*) figure I.3 [7]. Cette interface,

commune aux deux phases, est un plan invariant en dimension et en orientation à l'échelle microscopique. La martensite formée croît dans l'austénite sous forme de plaquettes aplaties, appelées *variante*. Chacune de ces variantes est caractérisée par un plan d'habitat et une orientation différente mais équivalente aux autres, du point de vue cristallographique. On note qu'il y'a d'autres interfaces de type martensite- martensite appelées plans inter-variantes.

Dans un monocristal d'austénite, il y a 24 possibilités d'orientations de ces variantes. Au cours du refroidissement, les variantes se forment de façon à compenser la déformation des autres variantes [7] (Figure 1.5), ce qui nous permet d'avoir une transformation sans déformation macroscopique (changement de volume), ce phénomène est connu sous le nom de (auto accommodation).

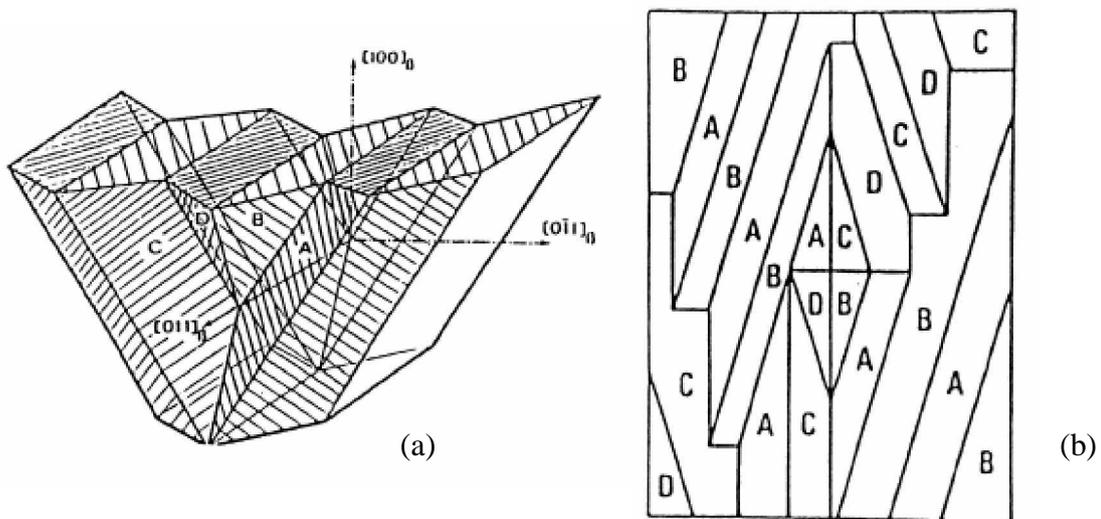


Figure I.5 : Variante auto-accommodante, à trois (a) et à deux dimensions (b) [3]

D'après la théorie phénoménologique qui a été développée par Wechsler, Liebermann et Read en 1953 [11] et indépendamment par Bowles et Mackenzie en 1954 [7], la déformation macroscopique observée peut être géométriquement décrite par trois opérations successives (figure I.4) :

1. **Une déformation homogène du réseau (déformation de Bain) :** à l'échelle microscopique, la déformation se traduit par un déplacement atomique. Les mailles cristallographiques de la phase mère et de la phase martensitique sont différentes. Pour passer de l'une à l'autre, on déforme le réseau de façon homogène.

2. Une déformation hétérogène à réseau invariant: cette déformation additionnelle essentiellement due à un glissement ou à du maillage, ne modifie pas la structure de la martensite mais intervient pour minimiser l'énergie de déformation et assure la compatibilité de l'interface.

3. Une rotation rigide: qui conduit à l'existence d'un plan commun aux deux phases.

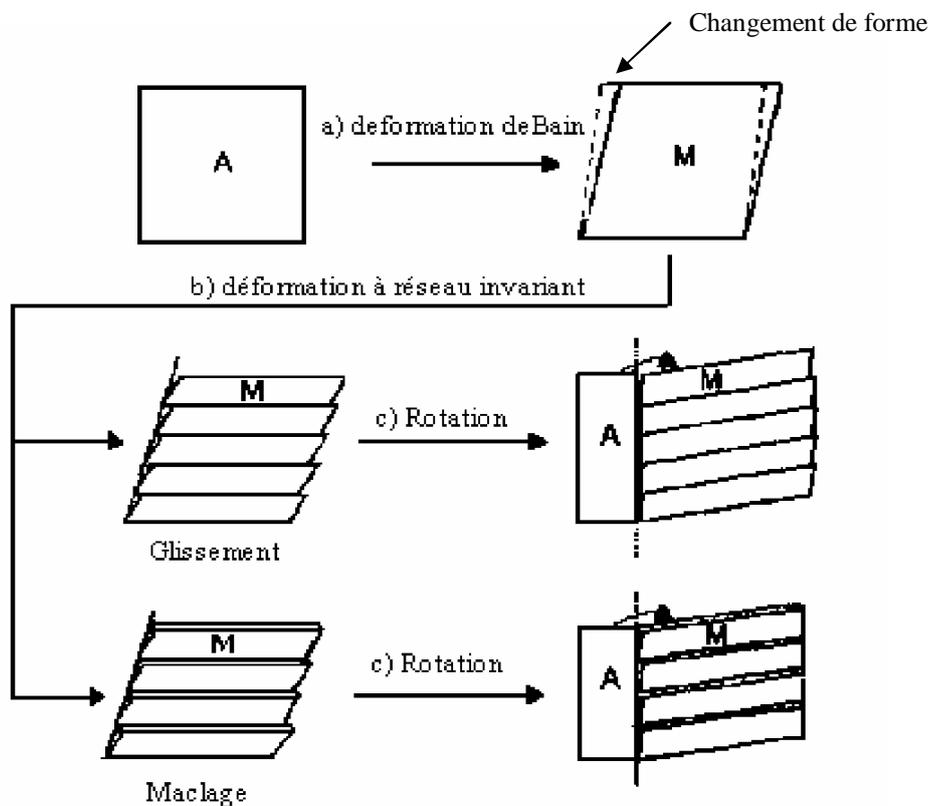


Figure I.6: Transformation à plan invariant : déformation (B) du réseau. Déformation (P) par glissement ou par introduction de macles. Création d'un plan d'habitat par rotation rigide (R) [7]

I.3.4. La théorie phénoménologique

La théorie phénoménologique est une formulation matricielle des déformations qu'il est nécessaire d'appliquer à la phase mère pour obtenir la phase martensitique. A partir des structures et des paramètres de maille des deux phases, cette théorie permet de prédire l'orientation cristallographique relative aux deux structures, l'orientation du plan d'habitat ainsi que la déformation macroscopique [4].

Partant de l'hypothèse de l'existence d'un plan d'habitat, les auteurs introduisent une transformation à plan invariant, composée d'un cisaillement parallèle au plan d'habitat et une déformation normale à celui-ci (figure I.3) [12].

Cette théorie, sous sa forme matricielle décrit la variation de forme macroscopique du matériau associée à une transformation à plan invariant par une matrice S qui est la combinaison de trois matrices (B , P , R), qui représentent respectivement, une déformation du réseau, une déformation inhomogène laissant le réseau invariant et une rotation rigide du réseau. La matrice de la transformation complète peut donc s'écrire de la façon suivante [4]:

$$S = RPB$$

Telle que:

$$Y = SX$$

Où

X : vecteur colonne de la phase mère.

Y : vecteur correspondant après transformation en martensite.

S : matrice représentant une transformation à plan invariant.

Ces différentes contributions à la déformation sont illustrées par la figure (1.6). La conséquence d'une telle opération S est l'apparition d'un relief à la surface du métal préalablement poli.

On peut, par des études de diffusion des rayons X ou des électrons, déterminer avec une très bonne précision les structures cristallographiques de la phase mère et de la martensite. Cette connaissance nous permet de relier (du fait qu'il n'y a pas de diffusion) une maille de la matrice à une cellule de même multiplicité de la martensite [1,13], ce qui nous permet de définir la déformation homogène représentée par la matrice B .

En 1924, Bain [15] avait proposé un mécanisme simple qui nous permet de passer d'une structure CFC à une structure cubique à corps centré (CC). Il suffit d'appliquer une compression sur les cellules élémentaires en direction du bord de cube (l'axe X_3) et en suite les dilatant en direction de la diagonale de la face qui est perpendiculaire à la direction de compression (les axes X'_1, X'_2) (figure I.7).

Ce mécanisme implique des relations d'orientation particulière entre les deux réseaux. Ces relations peuvent être établies expérimentalement à l'aide des techniques de rayons X. Elles dépendent du métal ou de l'alliage considéré. Parfois, de la composition de l'alliage, ou de température à laquelle s'est effectuée la transformation [14]. Parmi ces relations on donne la Relation de *Kurdjmov-Sachs (K.S)* pour un alliage de Fe-C [16].

$$\begin{array}{ccc} \{111\}_{fcc} \parallel \{011\}_{bcc} & & \\ \text{Austénite} & & \text{martensite} \\ [10\bar{1}]_{fcc} \parallel [\bar{1}11]_{bcc} & & \end{array}$$

Cette théorie connaît un grand succès car elle est en général en très bon accord avec l'expérience, mais elle ne peut prédire les mouvements des atomes pendant la transformation. En particulier, l'ordre RPB est arbitraire et le choix différent conduit aux mêmes résultats [1, 15, 17]

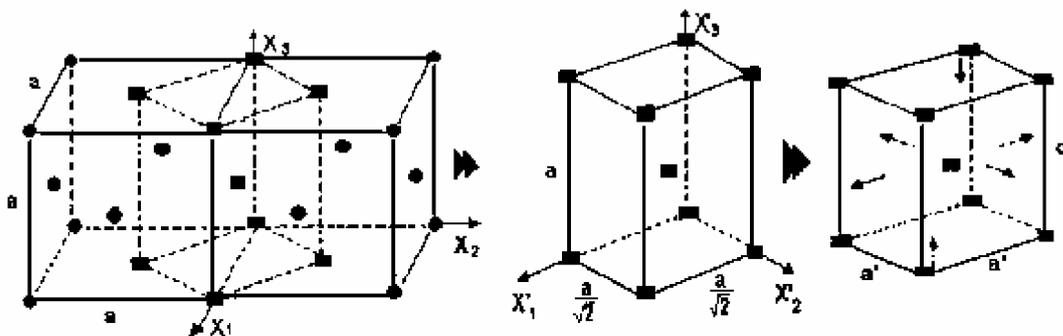


Figure I.7: Correspondance de bain pour la transformation CFC → CC [15]

I.4. Transformations martensitiques thermo-élastiques et non-thermo-élastique

La différence entre les transformations martensitiques thermo-élastiques et non thermo-élastiques se situe au niveau des mécanismes de croissance de la martensite. Dans les transformations non thermo-élastiques qui correspond au cas des aciers et de la plupart des alliages à base de fer, la transformation a souvent un caractère explosif et s'accompagne d'un changement de volume important, ce qui engendre une déformation plastique de l'austénite [18]. Aussitôt qu'une plaquette s'est développée jusqu'à une certaine taille suite au refroidissement, elle cesse alors de croître, même si le refroidissement est poursuivi, l'interface est devenue immobile. La transformation inverse ne se produit pas par mouvement de retour de l'interface, mais plutôt par germination de l'austénite au sein des plaquettes de martensite. Finalement la phase mère ne retrouve pas son orientation [3,18].

Par contre, dans le cas de martensite thermo-élastique, la transformation se produit par une croissance continue de la phase martensitique pendant le refroidissement. Si le refroidissement cesse, la transformation et la croissance des plaquettes s'arrêtent également, dès que l'on continue de refroidir, la croissance de la martensite reprend [3]. Lors de l'augmentation de température, les interfaces austénite – martensite se déplacent en sens inverse, en suivant le même chemin lors du refroidissement, mais avec une certaine hystérèse en température. Ce comportement, appelé thermo-élastique, est possible à condition qu'il y ait, à tout instant, un équilibre local entre les forces chimiques et non chimiques à l'interface entre les deux structures [4].

La transformation thermo-élastique met en jeu uniquement des déformations élastiques et sont la base de l'effet mémoire de forme dans de nombreux alliages non ferreux. Cependant, la thermoélectricité n'est pas une condition obligatoire pour obtenir l'effet mémoire de forme, mais une complète réversibilité cristallographique [4, 19].

I.5. Aspect thermodynamique de la transformation martensitique

Avant d'entrer dans les détails de la transformation martensitique, côté thermodynamique, on définira les caractéristiques communes les plus importantes c'est-à-dire les températures de transformation, hystérésis et l'étalement de la transformation.

I.5.a. Température de transformation

Le passage de la phase mère à la phase martensitique et inversement dépend de la température. On définit ainsi quatre températures critiques caractérisant le processus de transformation (figure I.8) [20]:

M_s : Température de début de la transformation directe (austénite → martensite)

M_f : Température de fin de la transformation directe.

A_s : Température de début de la transformation inverse (martensite → austénite)

A_f : Température de fin de la transformation inverse.

La transformation martensitique directe au refroidissement (austénite → martensite) débute à la température M_s (martensite start), elle devient complète à la température M_f (martensite finish). La transformation inverse au chauffage (martensite → austénite) débute à température A_s (austénite start), par la réversion du mouvement des interfaces. A température A_f , l'alliage est totalement austénite, les différences de température ($M_s - M_f$ et $A_s - A_f$) qui caractérisent les intervalles de transformation sont dues à l'existence d'une énergie élastique stockée au cours de la transformation, tandis que les différences entre les température de début et fin de transformation au cours du refroidissement et au cours du réchauffement ($A_s - M_f$ et $A_f - M_s$) sont dues à l'existence d'une certaine énergie dissipée, qui est à l'origine de l'hystérésis de transformation [21,10]. A une température constante comprise entre M_s et M_f , les interfaces martensite / austénite sont immobiles; une modification de la température dans un sens ou dans l'autre provoque un déplacement réversible des interfaces.

I.5.a.1. Mesure des températures de transformation

Lors de transformations martensitiques, de nombreuses propriétés physiques sont modifiées. Ces modifications permettent de mesurer les points de transformation. On utilise principalement la résistivité électrique et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), mais également le pouvoir thermoélectrique (PTE), les RX, l'émission acoustique (EA), le frottement intérieur et la mesure du module de Young. La transformation austénite → martensite s'accompagne d'un dégagement de chaleur

correspondant à l'enthalpie de la transformation. Pour une température donnée, la quantité de chaleur dégagée est proportionnelle à la fraction volumique transformée. Cette grandeur est également accessible par calorimétrie différentielle [22].

Par convention, ces températures sont mesurées à 10% de la transformation pour M_s et A_f et à 90% de la transformation pour M_f et A_s [7]. On note, aussi que ces points de transformation dépendent d'un grand nombre de paramètres liés au métal: son passé thermodynamique, la taille des grains, la teneur en éléments constituant l'alliage, mais ils dépendent rarement de la vitesse de refroidissement.

La transformation réversible de la martensite est également bien connue par deux principales caractéristiques: l'hystérésis et étalements [1].

I.5.b. L'hystérésis de la transformation

L'hystérésis de transformation H_T : est généralement défini comme la différence entre les températures aux quelles le matériel est 50 % transformé en l'austénite lors du chauffage et 50 % transformé en martensite lors du refroidissement. Elle est due essentiellement à l'énergie dissipée par friction.

Les travaux d'Ortin et Planes [5.23] suggèrent que cette énergie serait dissipée sous forme d'ondes mécaniques (ondes ultrasonores).

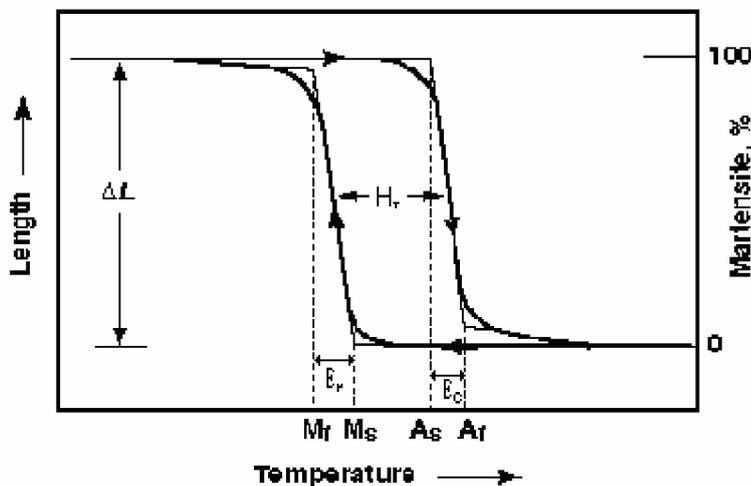


Figure 1.8: Description schématique des paramètres thermiques de la transformation martensitique.

I.5.c. L'étalement de la transformation

L'étalement de la transformation est la différence, exprimée en Kelvin, entre la température de début de transformation et température de la fin de la transformation.

- $E_c = A_f - A_s$ (étalement au chauffage).
- $E_r = M_s - M_f$ (étalement au refroidissement)

L'énergie élastique emmagasinée pendant la transformation est responsable de l'étalement en température. Salzbrenner et Cohen [1. 24] ont montré que :

- pour un monocristal d'austénite qui se transforme en un monocristal de martensite sans énergie élastique emmagasinée, l'étalement en température est nul ($M_s = M_f$ et $A_f = A_s$).

- alors que si l'on forme une martensite poly-variante, l'énergie élastique emmagasinée augmente avec la fraction de martensite formée. On constate alors un étalement en température.

I.6. Les différentes classes de transformation martensitique

Suivant leurs propriétés fondamentales, les transformations martensitiques peuvent être classées en trois grandes catégories figurant dans le tableau ci-dessous.

Groupes de transformation	Relation entre les points de transformation	Exemples d'alliages AMF	Observation
Transformation par saccade "burst"	$M_f < M_s < A_s < A_f$	Fe-Ni	- variation importante de volume. - Forte hystérésis. Thermoélasticité médiocre.
Transformation type I	$M_f < M_s < A_s < A_f$	Au-Cd	Très faible étalement. Très faible hystérésis.
Transformation type II	$M_f < A_s < M_s < A_f$	Cu-Zn-Al	Très faible hystérésis. Étalement plus important.

Tableau I.3: caractéristiques des transformations martensitiques thermo-élastiques [25]

I.7. Thermodynamique de la transformation martensitique thermo-élastique

Comme la transformation est sans diffusion, c'est-à-dire la phase mère et la phase martensitique, n'étant différentes que par leur structure cristallographique, on considère donc un système constitué de deux phases solides de structures cristallographiques différentes mais de composition chimique identique. L'étude de la variation des enthalpies libres des ces deux phases, en absence des énergies de déformation et celle de surface, schématisées par la figure I.9, peut s'énoncer par la relation suivante [1].

$$\Delta G_{A \rightarrow M} = G_A - G_M \quad (\text{I.1})$$

Dans la figure I.9 qui présente l'énergie de Gibbs en fonction de la température, on constate que la transformation martensitique se produit quand l'énergie libre de martensite (G_M) est inférieure de l'énergie libre de l'austénite (G_A), c'est-à-dire pour des températures inférieures à la température critique T_0 . À T_0 l'écart de l'énergie libre chimique $\Delta G_{A \rightarrow M}$ des deux phases devient nul et un équilibre thermodynamique s'établit [18] tel que :

$$- \quad \Delta G_{A \rightarrow M} = G_A - G_M = 0 \quad \text{à } T=T_0. \quad (\text{I.2})$$

Pour une première estimation de T_0 , Kaufman et Cohen [26] ont proposé la relation suivante:

$$- \quad T_0 = \frac{1}{2}(M_s + A_f) \quad (\text{I.3}).$$

Mais cette considération reste valable que pour les transformations thermo-élastiques de type I et les transformations par saccade" burst".

Pour les transformations thermo-élastique de type II. Tong et Wayman [5,27] ont définisses deux température d'équilibre

$$- \text{ Pour la première aiguille de martensite. } \quad T_0 = 1/2(M_s + A_f) \quad (\text{I.4})$$

$$- \text{ Pour la dernière aiguille de martensite } \quad T'_0 = 1/2(M_f + A_s) \quad (\text{I.5})$$

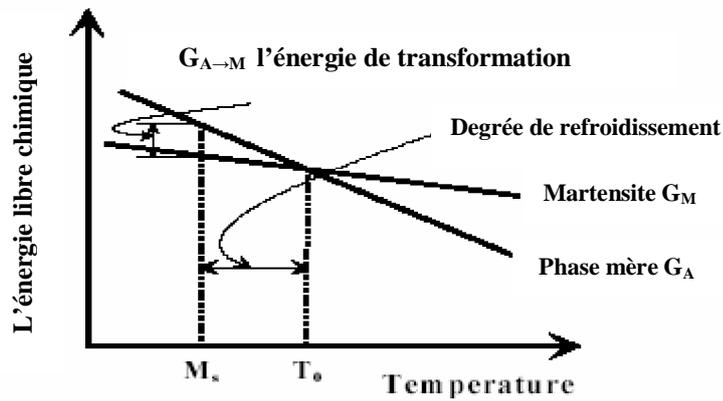


Figure I.9: Corrélation entre la température et les énergies libres chimiques de la phase martensitique et de la phase austénitique et leur relation avec la transformation martensitique d'après Funakubo, 1987 [10. 28].

I.7.a. L'enthalpie libre de la transformation $\Delta G_{A \rightarrow M}$

Pour examiner la thermodynamique de la transformation. Prenons le cas d'un monocristal.

Des équations simples de la thermodynamique montrent qu'il existe un comportement linéaire entre les énergies libres de la phase mère et la martensite.

Nous avons alors :

- Le cas de la phase mère $G_A = H_A - TS_A$ (I.6).

- Le cas de la phase martensitique $G_M = H_M - TS_M$ (I.7)

Avec :

G: l'énergie libre.

H: l'enthalpie.

S: l'entropie.

L'énergie libre de transformation s'écrit alors:

$$\Delta G_{A \rightarrow M} = G_A - G_M \quad (I.8)$$

$$\Delta G_{A \rightarrow M} = \Delta H_{A \rightarrow M} - T \Delta S_{A \rightarrow M} \quad (I.9)$$

Où:

$$\Delta H_{A \rightarrow M} = H_A - H_M \quad (\text{I.10})$$

Et

$$\Delta S = S_A - S_M \quad (\text{I.11})$$

Dans le cas théorique où les deux phases sont considérées comme étant indépendantes l'un de l'autre, l'enthalpie libre $\Delta G_{A \rightarrow M}$ s'annule à T_0 et à cette température, la transformation s'effectue figure (I.8) :

Donc :

$$\Delta G_{A \rightarrow M} = \Delta H_{A \rightarrow M} - T \Delta S_{A \rightarrow M} = 0 \quad (\text{I.12})$$

Et

$$\Delta S_{A \rightarrow M} = \frac{\Delta H_{A \rightarrow M}}{T_0} \quad (\text{I.13})$$

$$\Delta G_{A \rightarrow M} = \Delta H_{A \rightarrow M} \left(\frac{T_0 - T}{T} \right) \quad (\text{I.14})$$

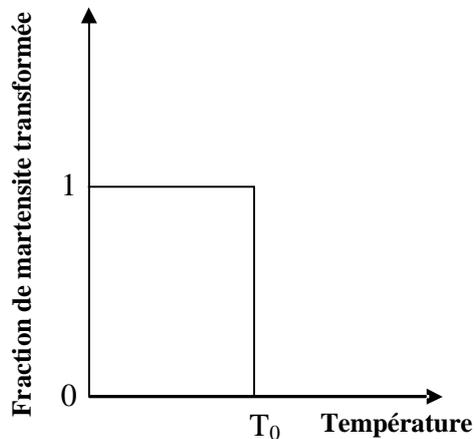


Figure I.10: Fraction volumique de la martensite en fonction de la température dans le cas de deux phases indépendantes [7]

Mais ce cas idéal ne correspond nullement à la réalité, en effet, la transformation martensitique s'effectue par un processus de nucléation et de croissance. Les deux phases ne sont donc pas indépendantes l'un de l'autre, une interface les sépare et l'énergie nécessaire au déplacement de cette interface s'ajoute au bilan énergétique. Elle

constitue une barrière énergétique conduisant à l'étalement de la transformation. En plus, la formation des variantes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie de déformation [7].

Donc l'énergie libre totale est la somme de l'énergie chimique (motrice) et l'énergie non chimique (réversibles et non réversibles), autrement dit, la condition d'équilibre pour une transformation martensitique thermo-élastique est écrite comme :

$$\Delta G_{tot} = \Delta G_{chim} + \Delta G_{nchim-réve} + \Delta G_{nchim-irreve} \quad (I.15)$$

Où :

- ΔG_{chimi} : représente la force motrice chimique

$$\Delta G_{chimi} = \Delta G_{A \rightarrow M} = \Delta H_{A \rightarrow M} - T \Delta S_{A \rightarrow M} = 0 \quad (I.16)$$

$$\Delta G_{chimi} = \Delta H_{A \rightarrow M} \left(\frac{T_0 - T}{T} \right)$$

- $\Delta H_{A \rightarrow M}$: représente la chaleur échangée au cours de la transformation, ce terme est négatif (endothermique) lors de la transformation directe et positif (exothermique) lors de la transformation inverse.

- $\Delta G_{nchim-réve}$: est l'énergie non chimique réversible qui comprend l'énergie de déformation élastique et l'énergie interfaciale.

$$\Delta G_{nchim-réve} = \Delta E_{élastique} + \Delta E_{int\ ef} \quad (I.17)$$

$\Delta G_{nchim-irreve}$: est l'énergie dissipée.

$$\Delta G_{nchim-irreve} = \delta E_{dissip} \quad (I.18)$$

Donc :

$$\Delta G_{total} = \Delta H_{A \rightarrow M} - T \Delta S_{A \rightarrow M} + \Delta E_{élastique} + \Delta E_{int\ ef} + \delta E_{dissip} = 0 \quad (I.19)$$

Dans le cas des transformations non thermo-élastiques, l'accommodation des deux contributions (thermique et mécanique) se produit avec une déformation plastique sensible de la phase mère impliquant une force motrice élevée pendant la transformation. Cet effet engendre des obstacles au voisinage de l'interface et par conséquent la perte de sa mobilité. Lorsque la température est abaissée, la

transformation se fait plus difficilement, les interfaces étant bloquées, la poursuite de la transformation s'effectue par nucléation de nouvelles plaquettes et non par progression des plaquettes précédentes. Au chauffage, le retour à la phase mère se fait par le même mécanisme c'est-à-dire, par nucléation de l'austénite dans la martensite, l'austénite ne retrouve pas nécessairement son orientation d'origine.

Donc, effectivement, dans les deux transformations la réversibilité chimique existe et pour les transformations thermo-élastiques, une réversibilité cristallographique existe également [10].

I.8. L'effet de l'application d'une contrainte

L'application d'une contrainte a deux effets, suivant qu'on est initialement à l'état austénite ($T > M_s$) ou à l'état martensite.

Lorsque l'on applique une contrainte sur la martensite, certaines variantes seront favorisées, produisant une déformation dans le sens de la contrainte. Cela au détriment des variantes défavorisées, produisant une déformation en sens opposé, car les interfaces variante-phase mère et variante-variante sont très mobiles. L'échantillon subira alors une déformation macroscopique importante (ϵ), comme l'illustre la (figure I.11). Dans ce cas, la variante V1 devient dominante lorsque la contrainte (σ) est appliquée. De ce fait, une déformation apparemment plastique persiste, si on chauffe cette martensite déformée au dessus de A_f , on retrouve l'état initial austénitique restauré, par conséquent la forme initiale, c'est l'effet mémoire de forme qui sera approfondi plus tard.

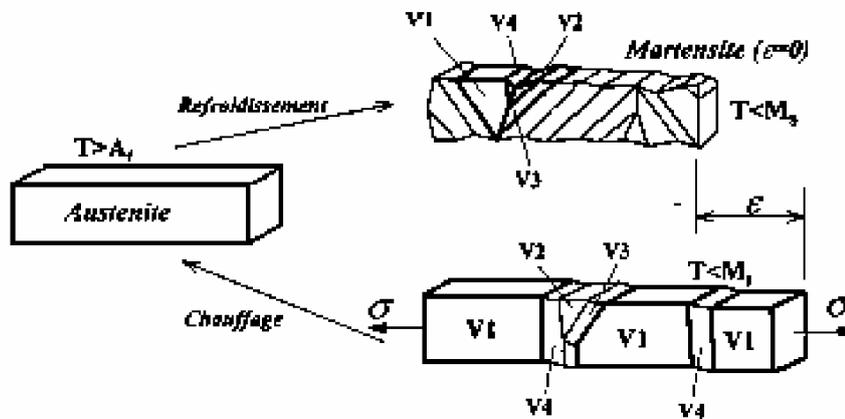


Figure I.11: Effet d'une contrainte appliquée sur la martensite auto-accommodation [18]

L'application d'une contrainte sur un échantillon qui se trouve initialement dans l'état austénitique, juste au-dessus de la température M_s (la température de début de la martensite induite thermiquement), peut provoquer une transformation martensitique et induire la formation des variantes les plus favorablement orientées (Hsu et Wechsler 1981 [10, 29]). Il en résulte alors une déformation macroscopique. Ceci s'explique en considérant que la transformation martensitique est analogue à un cisaillement, les efforts externes agissent donc de façon à favoriser cette déformation. On note que Cette déformation est complètement recouverte lors du déchargement compte tenus de la nature thermo-élastique de la transformation.

D'un point de vue thermodynamique, cette contrainte modifie l'équilibre par l'introduction de l'énergie mécanique dans la composante de l'énergie libre, qui accompagne la transformation martensitique et permet à celle-ci de se poursuivre. Cela veut dire que la contrainte augmente la température M_s . Ainsi, la transformation se manifeste à une température $M_s(\sigma) > M_s$. Ce comportement est illustré dans la figure (I.12).

Cependant, si la température est trop élevée, il peut y avoir une compétition entre le processus de la transformation martensitique et celui de la déformation plastique de phase mère. Cette température est désignée par M_d au-dessus de la quelle et même en présence de la contrainte, la transformation martensitique ne peut se produire et la déformation plastique de la phase austénitique peut avoir lieu [30].

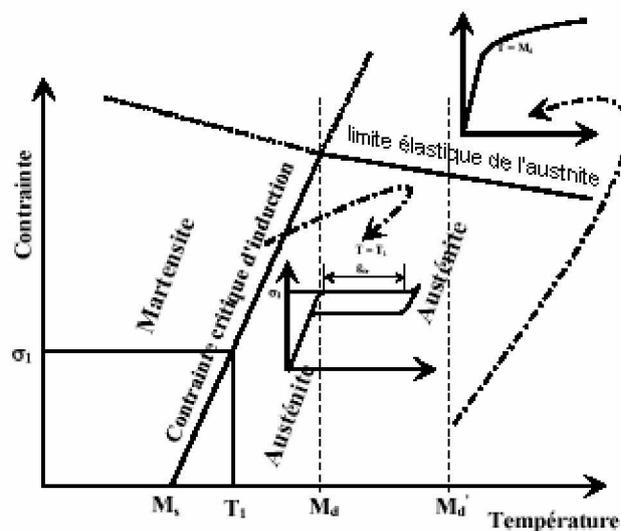


Figure I.12: Représentation schématique du diagramme traduisant la relation Contrainte –Température [10]

La relation mutuelle entre la température et la contrainte peut être exprimée par une loi de type Clausius-Clayperon et se traduit par une relation linéaire entre la contrainte et la température à l'équilibre de la transformation par l'équation suivante :

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\Delta H^{A \rightarrow M}(\sigma) \times \rho}{T(\sigma) \times \varepsilon} \quad (I.20)$$

Où:

$\Delta H^{A \rightarrow M}(\sigma)$: Est l'enthalpie de la transformation.

$T(\sigma)$: est la température à l'équilibre de la transformation.

ε : est la déformation macroscopique associée à la transformation.

ρ : est la masse volumique.

Cette relation est vérifiée expérimentalement en traction uniaxiale pour la quasi-totalité des alliages à mémoire de forme.

On note que Les variantes les plus favorisées sont les variantes qui possédant le facteur de schmid le plus grand.

Le facteur de schmid est donné par le terme: $\cos \chi \sin \lambda$.

Ou:

χ : Est l'angle entre l'axe de l'échantillon et la normale au plan d'habitat.

λ : Est l'angle entre l'axe de l'échantillon et la direction de cisaillement.

I.8.a. Contrainte de restauration

La contrainte de restauration apparaît lorsqu'on élève la température d'un AMF initialement en phase martensitique orientée, en maintenant constante sa déformation (figure I.13).

Une forte élévation de la température de l'AMF est nécessaire car les températures de transformation augmentent avec l'accroissement de la contrainte. Cependant ce phénomène peut entraîner la détérioration du matériau. La contrainte de restauration

peut ainsi trouver des applications pour des systèmes de génération d'efforts importants à déformation constante [31].

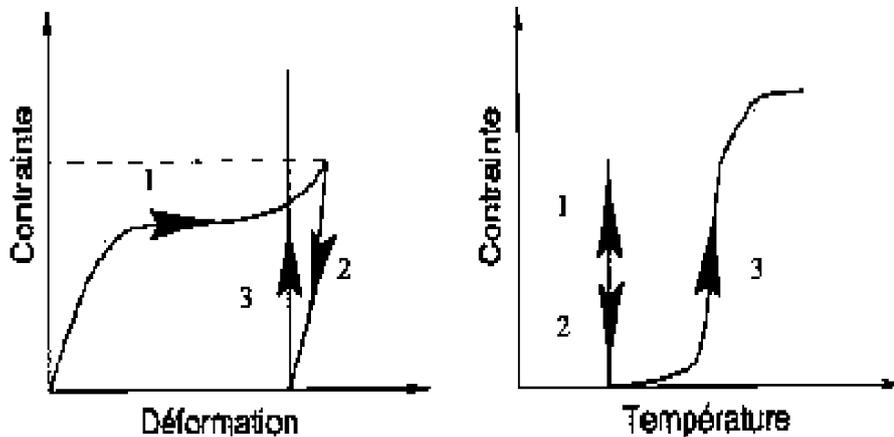


Figure I.13 : Illustration de la contrainte de restauration [31]

I.9. Effet d'auto – accommodation :

Les transformations martensitiques possèdent la propriété particulière d'associer un changement de forme au changement de structure cristalline. Ce phénomène est provoqué par une déformation par cisaillement le long du plan d'habitat, illustré dans la figure 1.3. Lors du refroidissement d'un monocristal d'austénite, un certain nombre de domaines martensitiques se produiront, possédant chacun des indices de plans d'habitat et de cisaillement différents. Ces domaines martensitiques différents sont appelés variantes. Les variantes sont strictement de la même structure et sont seulement différentes par leurs orientations et leurs plans d'habitat. Pendant la transformation, en l'absence des contraintes extérieures, ces variantes sont équiprobables et leurs déformation se compensent de telle sorte que le changement de forme est nul. Cela est appelé « phénomène d'auto – accommodation » (figure I.14), l'apparition de variantes induit la présence des nouvelles interfaces entre ces mêmes variantes [3, 32]

La structure granulaire des poly-cristaux est responsable de l'existence d'un champ de contraintes internes qui provoque l'apparition de plusieurs groupes auto-accommodants même à l'intérieur d'un même grain.

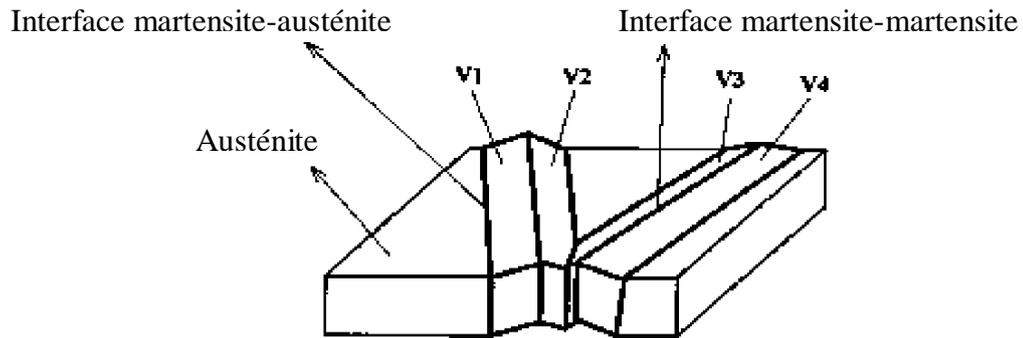


Figure I.14 : Présentation des variantes auto- accommodation [18]

I.10. Aspect cinétique de la transformation martensitique

Une transformation martensitique se manifeste au refroidissement par l'apparition brutale de la nouvelle phase, à partir d'une certaine température. Toute la phase martensitique qui peut se former à une température donnée apparaît de façon pratiquement instantanée dès que cette température est atteinte, et la transformation ne se poursuit pas en condition isotherme, au moins en première approximation [14].

L'apparition d'une plaquette ou d'une aiguille de martensite s'effectue habituellement en deux étapes successives : la germination et la croissance.

I.10.a. Germination

La théorie classique de germination reste inapplicable car elle conduit à une énergie libre de nucléation beaucoup trop grande [5, 33]. De nombreuses théories essaient d'expliquer cette étape complexe de la formation de la martensite.

Ü La théorie d'Olson et Cohen [5, 34] considère que la germination de la martensite se fait par des étapes successives, par exemple pour la transition de CFC → HC, cette théorie suppose l'existence de dislocation très rapprochées et de même vecteur de bergers, qui se dissocient pour former un embryon.

Ü La théorie d'Easterling et Tholen [5,35] est basée sur l'interaction élastique entre un germe de martensite et une dislocation dont le rôle est de relaxer le champ de contraintes élastiques qui les entoure.

Ü La théorie de Guenin [33] propose un modèle de nucléation de martensite à l'intérieur des zones mécaniquement instables situées à proximité de défauts de cisaillement du réseau, telles que les dislocations.

L'ensemble de ces théories montre que le phénomène de germination n'est pas totalement compris, même si les défauts cristallographiques semblent jouer un rôle majeur dans cette nucléation.

I.10.b. Croissance

Le premier stade concerne la formation d'une plaquette très mince ayant une énergie interfaciale faible.

Lors du second stade, la plaquette devient plus épaisse jusqu'à sa taille finale qui est conditionnée par rencontre d'un obstacle (joints de grain, précipité, inclusion) [5, 36].

L'augmentation de l'épaisseur a lieu par déplacement de l'interface dont la vitesse varie selon le type de transformation martensitique (type I, type II, ou par saccade).

Lors de transformation par saccades, la cinétique est si rapide et elle est semblable à celle de la propagation d'une onde élastique; les temps de croissance sont de l'ordre de 10^{-4} secondes. La transformation inverse s'effectue par nucléation de l'austénite dans les grains martensite.

Pour la transformation martensitique thermo-élastique, une première aiguille très fine de martensite se forme, puis tout autour apparaît de nouvelles variantes auto accommodation sous forme d'autres aiguilles fines qui permettent de relaxer les déformations élastiques créées par la première aiguille au sein de la phase mère. La transformation inverse s'établit par déplacement des interfaces dans le sens opposé.

Tong et Wayman [5, 27] ont remarqué que :

La première plaquette de martensite qui se transforme à $T = M_s$ est la dernière à disparaître à $T = A_f$.

La dernière plaquette de martensite qui se forme à $T = M_f$ est la première à se transformer en austénite à $T = A_s$.

Chapitre II

Propriétés des alliages à mémoire de forme

II.1. Introduction

Les alliages à mémoire de forme, de part leur comportement remarquable, constituent une famille à part dans les métaux et alliages. Si les critères de choix d'un alliage classique pour une application industrielle sont basés sur les propriétés mécaniques ou les propriétés de résistance à la corrosion, les critères pour choisir un alliage à mémoire de forme vont au-delà de ces critères classiques. Il est par exemple nécessaire de contrôler rigoureusement les températures de transformation martensitique ainsi que les propriétés qui en découlent (effet de mémoire, effet caoutchoutique, effet superélastique...). La stabilité de leurs propriétés au cours du temps est un facteur primordial. Ces alliages sont en fait sujets à une dégradation par vieillissement. Cet aspect limite en quelque sorte la durée de vie de la pièce maîtresse dans un assemblage mécanique [15, 18, 37]

II.2. Propriétés thermomécaniques des alliages à mémoire de forme

Le caractère principal de ces alliages réside dans le fait qu'ils possèdent une mémoire de forme, mais ce n'est pas leur seule spécificité. Toutes les propriétés de AMF sont dues ou transformation de phase thermo-élastique dite transformation martensitique, au cours de laquelle, une phase mère (austénite) donne naissance, de façon réversible, à une phase martensitique sous l'effet d'une variation de température et/ ou sous l'application d'une contrainte mécanique.

Cette transformation confère cinq propriétés exceptionnelles [8] :

- § Effet de mémoire de forme simple
- § Effet de mémoire de forme double
- § Effet super-élastique
- § Effet caoutchoutique
- § Effet d'amortissement

II.2.1. Les effets mémoire de forme

L'effet mémoire de forme est observé dans de nombreux systèmes, métalliques, céramiques et polymères [38]. Dans les alliages le phénomène métalliques est connu

depuis 1930. Ce phénomène résulte d'une transformation martensitique thermo-élastique réversible obtenue par une trempe assez rapide à partir de la phase mère austénitique dans des différents types d'alliages. On peut distinguer deux types d'effet de mémoire de forme.

II.2.1.1. Effet de mémoire de forme simple sens

Il est décrit par Muller [39] en 1988 comme étant : «le recouvrement de forme d'un objet au chauffage après déformation en phase martensitique "phase basse température" ».

Cet effet s'effectue en quatre étapes (figure II.1 et figure II.2) :

- § On refroidit l'échantillon à une température T_1 inférieure à M_f , la transformation martensitique est réalisée par auto-accommodation des variantes, sans changement de forme par rapport à la phase de haute température.
- § L'échantillon est déformé à basse température ($T < M_f$). L'effet d'une contrainte sur l'échantillon martensitique donne lieu à un processus de réorientation des variantes de martensite. Dans ce mécanisme, la déformation observée est le résultat du déplacement des interfaces martensite/martensite. La croissance de certaines variantes favorables à la déformation dans le sens de la contrainte s'effectuée au détriment d'autres variantes.
- § Le retrait de la contrainte laisse une déformation permanente.
- § Quand on chauffe l'échantillon à une température $T > A_f$, il retrouve sa forme haute température.

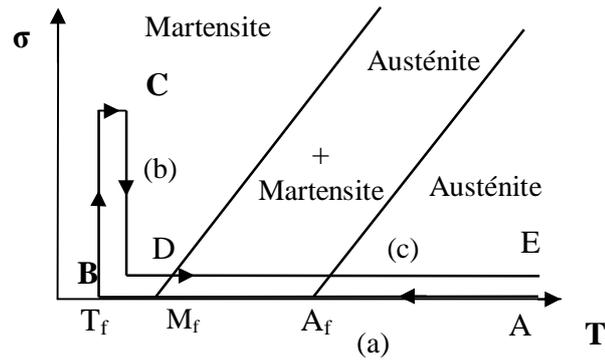


Figure II.1 : Chargement thermomécanique séquentiel permettant d'obtenir l'effet mémoire de forme simple sens [3]

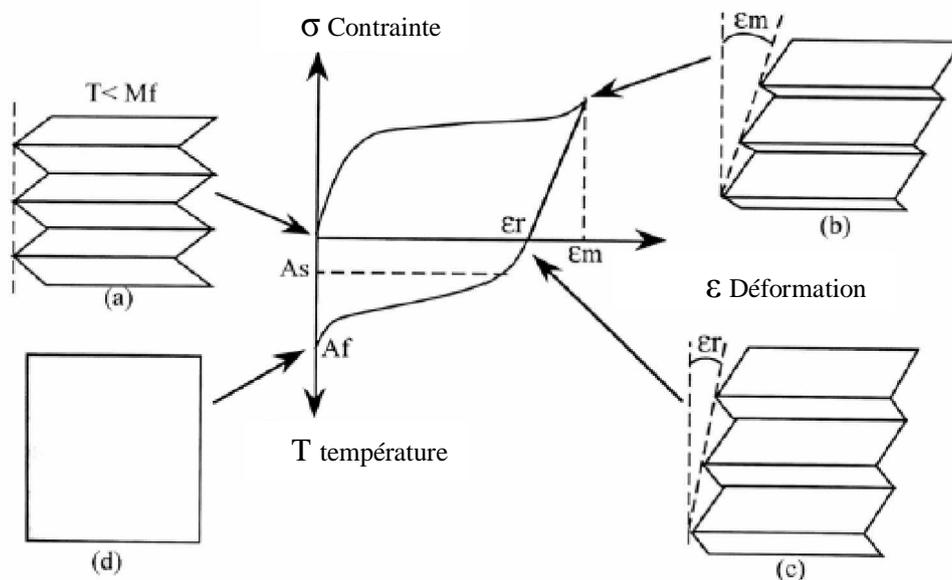


Figure II.2: Effet mémoire de forme simple sens [40]

II.2.1.2. Effet de mémoire de forme double sens

L'effet de mémoire double sens correspond à l'aptitude du matériau de posséder deux formes stables, une forme haute température (dans l'état austénitique) et une forme basse température (dans l'état martensitique). Le passage de l'état haute température à l'état basse température (et inversement) entraîne un changement de forme qui est réversible. Il existe deux types de mémoire de forme double sens [8] :

II.2.1.2.a. Effet mémoire de forme double sens (EMDS)

L'effet de mémoire de forme double sens est observé lorsque l'échantillon AMF change de forme de façon spontanée et en absence de sollicitation mécanique extérieure, soit au cours du chauffage ou accours du refroidissement. En effet, par suite d'une application d'un traitement thermomécanique particulier dit « éducation », l'échantillon mémorise une forme basse température (état martensitique) et une forme haute température (état austénite), c'est-à-dire qu'elle a deux formes stables, une à haute température et l'autre à basse température, le passage d'une forme à l'autre est obtenu par un simple changement de température [5].

Ce phénomène est à l'origine de la nucléation et de la croissance préférentielle de certaines variantes, ce qui entraîne le changement spontané de la forme macroscopique lors du refroidissement [12]. Le traitement « éducation » introduit une source d'anisotropie dans la structure austénite, tel que, des défauts cristallins avec une orientation préférentielle ou de précipités cohérents associés a des champs de contraintes internes qui ont des actions sur la nucléation et /ou la croissance de variantes particulières de martensite. Des variantes martensitiques stabilisées et orientées peuvent aussi persister dans la phase austénitiques après l'éducation, lors de refroidissement ces débris (variante martensitique) seraient les premiers à croître en forment des variantes préférentielles [5, 37].

Remarque :

Il existe de nombreuses méthodes d'éducation :

- § Cyclage mécanique en effet mémoire de forme simple sens.
- § Cyclage mécanique par effet supèrelastique.
- § Cyclage thermique sous contrainte constante.
- § Vieillissement sous contrainte dans l'état austénitique, afin de stabiliser la phase mère, ou en phase martensitique pour produire une précipitation.
- § Déformation plastique non homogène (torsion, flexion) à l'état austénite ou martensite.

II.2.1.2.b. Effet mémoire double sens assisté (EMDSA)

L'effet mémoire double sens assisté est le passage réversible d'une forme haute température à une forme basse température sous contrainte constante (force de rappel) figure (II.3), le rôle de cette force est de ramener le matériau dans sa forme basse température lors de refroidissement. On dit dans ce cas que l'effet mémoire double sens est assisté par une contrainte extérieure [22]. Cette force doit être limitée pour ne pas entraîner une déformation plastique excessive de l'austénite.

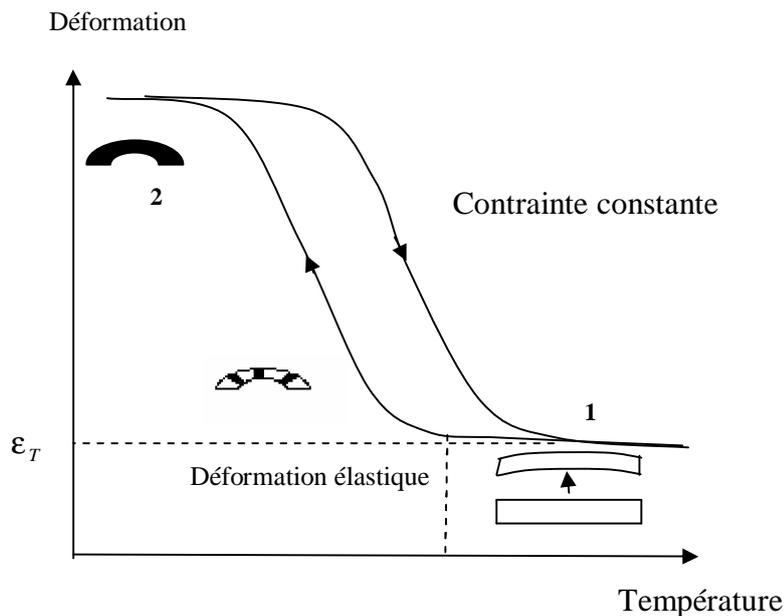


Figure II.3: Combinaison d'une contrainte extérieure constante et la transformation martensitique induite thermiquement [8]

II.2.2. Effet super-élastique

L'effet super-élastique dans les AMF a été étudié par plusieurs chercheurs [41-44]. Il se caractérise par la récupération complète de la forme de l'échantillon lorsque la contrainte cesse [46]. Cette propriété est observée pour la première fois sur un alliage cuivre zinc en 1952 [22]. Elle est de nature mécanique, dépend également de la transformation martensitique, mais contrairement à l'effet mémoire de forme, elle n'est pas de nature thermique.

La super-élasticité est obtenue en appliquant une contrainte croissante à une température donnée supérieure à la température de transformation martensitique M_s . elle se caractérise par une contrainte seuil σ_s fortement dépendante de la température

(évalue linéairement avec la température selon la loi de Clausius Clapeyron) et produit une déformation ε^{AM} recouvrable à la décharge, largement supérieure à la déformation élastique usuelle des métaux. Dans un essai de traction uniaxiale met en évidence trois domaines distincts [7, 22].

§ Aux contraintes inférieures à σ_s , l'austénite se déforme élastiquement.

§ A partir de la contrainte de seuil σ_s la transformation de phase austénite \rightarrow martensite s'effectue sous une contrainte approximativement constante jusqu'à une déformation ε^{AM} qui est la déformation maximale réversible qui l'on peut l'obtenir par la transformation de phase.

§ Au-delà de d'une contrainte σ_s la contrainte se déforme élastiquement.

§ A l'arrêt de la contrainte, le matériau retourne en austénite, car la martensite n'est pas stable dans le contexte thermique.

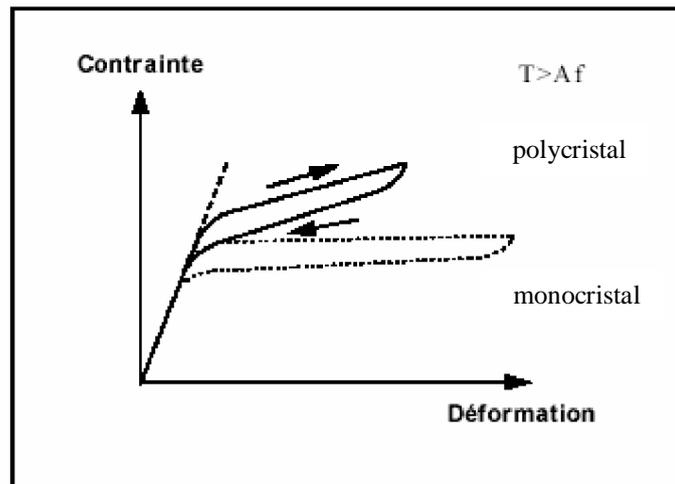


Figure II.4 : Comportement super-élastique d'un AMF monoclinique, et polyclinique [7]

Remarque :

§ La température dans laquelle se déroule la perturbation à une grande importance, la contrainte exercée sur le matériau pour le déformer se déroule toujours en phase austénite.

§ Les propriétés super-élastiques d'un AMF dépendent fortement du traitement thermomécanique préalable. Un durcissement de la matrice, par exemple,

permet d'appliquer une contrainte (σ_s) plus élevée sans induire une déformation plastique résiduelle et d'améliorer la résistance à la fatigue.

§ ε_{se} dépend de son orientation par rapport à la contrainte appliquée de la direction.

II.2.3. Effet caoutchoutique

Cette effet est observé pour la première fois en 1932 sur un alliage or-cadmium, constitue la première manifestation étudiée de l'effet de mémoire de forme. Ce comportement, caractéristique de la phase martensitique ($T < M_f$), est similaire à la super-élasticité, mais en l'absence de changement de phase, le mécanisme de base est un mouvement d'interfaces entre domaines martensitique d'orientations différentes, ces interfaces étant très mobiles, une contrainte même faible permet de les déplacer. Ce déplacement n'est en général que partiellement réversible [22].

La déformation obtenue à la décharge se compose de la déformation élastique et de la déformation associée au retour partiel des interfaces. Pour une contrainte donnée, la déformation réversible ainsi obtenue est nettement supérieure aux déformations élastiques usuelles. Le module de rigidité est donc largement inférieur au module d'élasticité. Ce phénomène est connu sous le nom de « effet caoutchoutique » et aussi « pseudo-élasticité par réorientation ».

Ainsi, lorsqu'une contrainte est appliquée sur un groupe de variantes, elles vont croître, au détriment de leurs voisines, de façon à adapter la microstructure à la contrainte externe. Lorsque la contrainte est relâchée, une réversion partielle de la déformation (les variantes défavorisées augmentent à nouveau au détriment de celles qui ont été initialement allongées) vient se superposer au mécanisme classique de l'élasticité. Ceci se traduit sur la courbe contrainte/déformation par une déformation permanente nettement inférieure à celle obtenue lors d'un retour linéaire élastique. Cet effet, lié au déplacement alterné des interfaces entre variantes, est qualifié d'effet caoutchoutique [45].

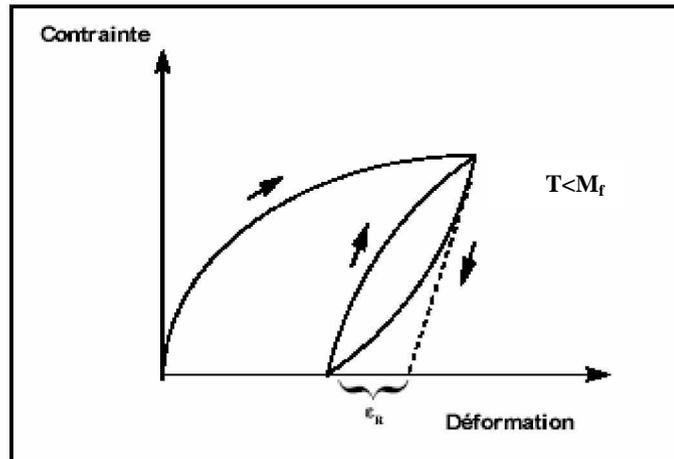


Figure II.5: L'effet caoutchoutique [40]

II.2.4. Effet d'amortissement

L'amortissement mécanique des matériaux, encore appelé **frottement interne** Q^{-1} , est le résultat d'une transformation irréversible d'énergie mécanique en énergie thermique dissipée. Cette propriété présente également un grand intérêt pour des applications techniques. Alliages à mémoire de forme présente se distinguent cependant par une capacité d'amortissement largement supérieure à celle des matériaux usuels. On observe, par exemple lors d'oscillations mécaniques, une diminution d'amplitude de ces oscillations en fonction du temps (Figure II.6 a).

Le frottement interne Q^{-1} est donné par :

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W}$$

Où ΔW présente la perte d'énergie par cycle, W l'énergie mécanique du système.

Le frottement intérieur dépend de la température, la fréquence du niveau de déformation, de la nature du matériau et de son état interne. L'hystérésis observée en super-élasticité est une manifestation de cette dissipation d'énergie.

On distingue généralement trois domaines d'amortissement dans les AMF dans lesquels le frottement interne prend des valeurs très différentes (figure II.6 b et figure II.7) [5] :

- Pour des températures largement supérieures à M_S et des sollicitations mécaniques faibles, le matériau reste à l'état austénitique pendant toute la durée du cycle. Le frottement interne qui a pour origine le mouvement réversible des dislocations et défauts ponctuels reste faible et comparable à celle des matériaux dans leur d'anélasticité ($Q^{-1} \approx 10^{-4}$).
- Pour les températures inférieurs à M_F (état martensitique), la capacité d'amortissement est nettement plus importante, liée à la grande quantité d'interfaces présentes en phase basse température ($Q^{-1} \approx 5 \cdot 10^{-3}$).
- L'amortissement maximal ($Q^{-1} \approx 10^{-2}$) est obtenu pour les températures proches de la température de transformation, il est alors associé à la formation et au déplacement des interfaces austénite / martensite.

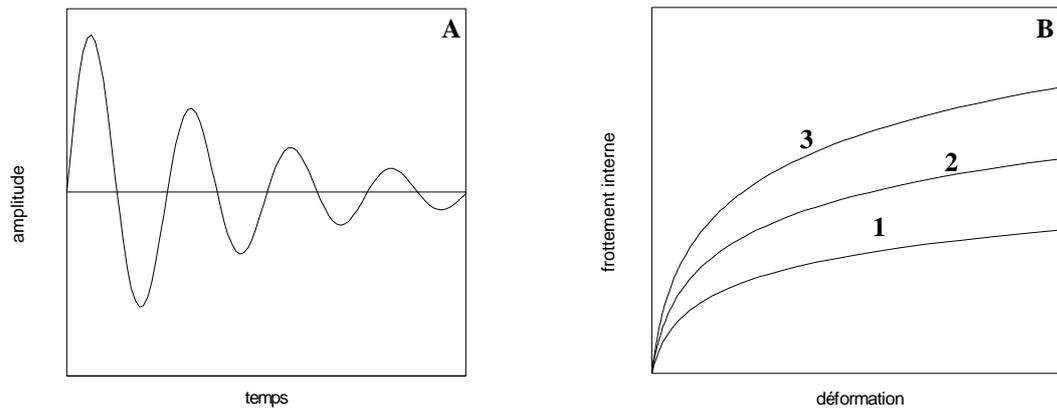


Figure II.6 : a) Diminution de l'amplitude d'une oscillation mécanique due au frottement interne dans un solide
 b) Variation du frottement interne en fonction de la déformation pour différents états du matériau :
 1) Austénite, 2) Martensite, 3) Austénite / Martensite

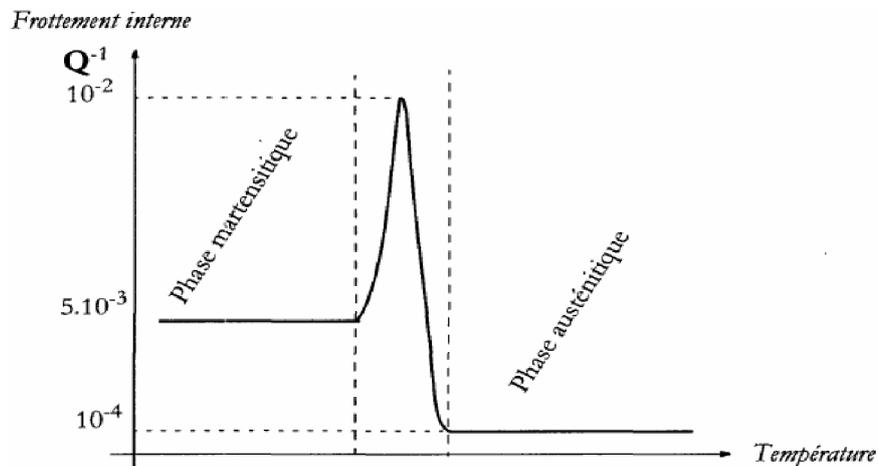


Figure II.7 : Evolution caractéristique du frottement interne lors de la transformation [3,47]

II.3. Evolution des propriétés des alliages à mémoire de forme

La transformation martensitique induit des mécanismes de dégradation propres aux alliages à mémoire de forme. En fonction des conditions de cyclage (contrainte, déformation, vitesse de déformation, le changement de température) des évolutions importantes des propriétés sont observées, on parle alors de fatigue thermomécanique. Le second phénomène dit vieillissement, qui constitue une limitation importante pour l'emploi des AMF, est le résultat des modifications microstructurales (précipitation, changements du degré d'ordre) qui se produisent en cours de cyclage ou lors de maintien à une température donnée [22].

II.3.1. Fatigue thermomécanique

La fatigue des AMF trouve son origine dans les changements structuraux parasites induits soit par des changements cycliques mécaniques ou par un cyclage thermique dans l'intervalle de transformation compris entre $T_1 > A_F$ et $T_2 < M_F$ [3,5]. Actuellement, il n'existe pas de méthode standard pour évaluer la durée de vie des AMF. En fonction du mode de changement (thermique ou mécanique) et du domaine de température (fatigue en phase haute ou basse température), on distingue plusieurs modes de fatigue possible (tableau II.1) [22].

Température	$T < M_F$	$T > A_F$	$T > A_F$
Contrainte		$\sigma > \sigma_s$	$\sigma < \sigma_s$
Cyclage mécanique	Réorganisation des variantes de martensite	Formation sous contrainte de la martensite	Fabrication classique en phase austénitique
Cyclage thermique	Cyclage thermique entre les domaines de stabilité des deux phases		

Tableau II.1: Différents modes de fatigue dans les alliages à mémoire de forme [22]

Dans tous les cas les mécanismes de fatigue sont liés à une accumulation des défauts engendrés par les transformations successives, et plus particulièrement, la

formation de structures dislocation et la création de défauts de surface (extrusion, intrusion).

Les dislocations et les joints de grains ne sont pas les seuls défauts jouant un rôle important dans le phénomène de fatigue, il y a aussi [5]:

- ✓ Les dislocations qui ont été modifiées par la transformation de phase.
- ✓ Les zones de désordre et les parois de domaines d'antiphase dans la phase haute température.
- ✓ L'existence de martensitique résiduelle en phase β
- ✓ Les interfaces austénite / martensite.
- ✓ Les interfaces inter-variantes, les joints de macle à l'intérieur de la martensite.

Ces évolutions microstructurales modifient les températures de transformation (avec des amplitudes pouvant atteindre jusqu'à 30 K), et conduisent à une dégradation de la reprise de forme (réduction de la déformation recouvrable, chute de la contrainte de recouvrement), ainsi qu'une modification des caractéristiques super-élastiques.

II.3.2. Vieillessement

Bien que la transformation martensitique s'effectue sans diffusion, la martensite conserve l'arrangement atomique hérité de l'austénite. Une telle distribution dépend de l'histoire thermomécanique du matériau et n'est pas, en général, la plus stable possible pour la phase basse température. Pour cela, une remise en ordre partielle se produit avec une cinétique qui dépend de la température à laquelle l'alliage est maintenu. Ceci modifie les températures de transformation et stabilise la martensite. Ce mécanisme est appelé stabilisation à basse température. Pour des températures plus élevées ou dans des alliages peu stables, la martensite évolue vers des phases plus stables: c'est le mécanisme de décomposition à haute température. Ces deux processus de stabilisation sont en général nuisibles pour les applications, ils modifient les propriétés d'usage de l'alliage et peuvent même conduire à une suppression totale de l'effet mémoire de forme [22].

II.4. Méthodes d'élaboration des alliages à mémoires de forme

Lors de la fabrication d'un AMF, la composition du matériau doit être contrôlée avec précision. Une variation de 1% atomique d'un composant dans ces alliages peut entraîner un changement de la température de transformation variant entre 60 et 100K [12, 48]

La méthode principale de fabrication des AMF à base de Cu et du Ni-Ti est de mélanger les composants, donc d'avoir une bonne homogénéité de l'alliage. Pratiquement, tous les éléments dans les alliages Ti-Ni ou Cu-Zn-Al sont très réactifs en présence d'oxygène. La fusion doit donc être effectuée dans une atmosphère de gaz inerte. Une faible contamination de carbone liée au récipient en graphite dans lequel le matériau est coulé est tolérable.

D'autres méthodes de fabrication sont la fusion par faisceau d'électrons sous vide, la fusion par plasma ou la fusion par décharge dans une atmosphère d'argon. Pour cette dernière méthode, on distingue deux versions. La première, plus flexible en ce qui concerne le choix des matériaux, utilise des électrodes non consommables en tungstène. Dans le deuxième cas, les électrodes elles-mêmes sont fabriquées à partir de la matière première (p.ex. Ni et Ti) et fondus à l'arc [12].

Afin d'obtenir sa forme finale et les propriétés souhaitées, l'alliage obtenu par fusion doit subir une série de traitements thermomécaniques. En général la première étape consiste à forger ou à laminier les matériaux à température élevée (de l'ordre de 800°C) après, on le suit par un traitement mécanique à froid, pour durcir les matériaux. A la fin, le AMF doit encore subir un traitement thermique adapté pour retrouver ses propriétés de mémoire de forme ou sa super-élasticité.

II.5. Les familles des alliages à mémoire de forme

Il existe de nombreux alliages susceptibles de présenter d'effet de mémoire de forme: Ag-Cd, Au-Cd, Cu-Zn-X (X=Si, Sn, Al, Ga), Cu-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Sn, Ni-Al, Ti-Ni, Ti-Ni-X(X=Al, Fe, Cu, Pd, Zr, Hf, etc.) Fe-Pt, Fe-Mn-Si, etc. La majorité de ces alliages présente une transformation martensitique. Les principaux alliages à mémoire de forme sont regroupés dans trois grandes familles qui sont [18] :

- Les alliages à base de Ti-Ni.
- Les alliages à base de fer.
- Les alliages à base de cuivre.

II.5.1. Les alliages à base de Ti-Ni

C'est en 1961 que W. J. Buhler et R. Wiley ont mis en évidence l'effet de mémoire de forme dans un alliage équiatomique de nickel - titane. Ce système a été le plus étudié et actuellement connaît le développement le plus rapide. Bien que son coût reste élevé, il doit sa popularité à ses bonnes performances, tant en effet mémoire de forme simple sens qu'en super-élasticité (tableau II-2). Ses principaux avantages sont [49]:

- ✓ Une bonne tenue mécanique (La contrainte à rupture est d'environ de 1 GPa, bonne résistance à la fatigue du Ti-Ni (plus de 100000 cycles à 4% de déformation) et bonne tenue au vieillissement).
- ✓ Propriétés thermomécaniques intéressantes (La déformation de transformation est la plus importante, de 5 à 8 %).
- ✓ La résistivité électrique du Ti-Ni est plus élevée que celle des alliages à base de cuivre permettant ainsi un chauffage par effet Joule plus efficace.
- ✓ Bonne tenue à la corrosion grâce à une couche mince d'oxyde agissant comme une couche de passivation.
- ✓ Assez bonne biocompatibilité du Ti-Ni pouvant donner lieu à des applications médicales.

En plus de ces principaux avantages, l'alliage Ti-Ni se caractérise par une structure de grains très fins et sa faible anisotropie élastique permettent de produire des fils fins (30 μ m), des feuilles (50 μ m) et des tubes (diamètre extérieur 0.2mm).

Dans les alliages Ti-Ni, la phase à haute température (austénite) β a une structure de type B2 (type Cs-Cl) et elle est stable jusqu'à de très basses températures. La martensite (phase à basse température) apparaît à partir de température M_s , toujours inférieure à 70°C. Elle possède une structure compacte, mais n'est pas toujours aussi clairement définie. On peut voire également, selon la température de transformation, la structure 2H, la structure 4H: (ABCB), la structure 9R ou des structure plus complexes telles que 12R [10, 18].

propriétés de la transformation		Propriétés électrique et magnétiques	
Température de transformation	-200à110°C	Résistivité Austénite	~100 $\mu\text{ohms} * \text{cm}$
Chaleur latente de la transformation	5.8cal/g	Martensite	~80 $\mu\text{ohms} * \text{cm}$
Déformation de la transformation (alliage polycristalin)	Max	Perméabilité magnétique	<1.002
Premier cycle	8%	Susceptibilité magnétique	3.0 *10 ⁶ emu/g
Après 100cycles	6%		
Après 100.000cycles	4%		
Hystérésis	30 à 50°C		
Propriétés physiques		Propriétés mécaniques	
Point de fusion	1300°C	Module de Young	~83GPa
Densité	6.45g/cm ³		
conductibilité thermique	Austénite	Martensite	~28 à41 GPa
	Martensite	Limite de plasticité	195 à 690 MPa 70 à140 MPa
Coefficient d'expansion thermique	Austénite	Austénite	
	Martensite	Martensite	
Chaleur spécifique	11.0 E-6/°C 6.6 ^E -6/°C		
Résistance à la corrosion	0.20cal/g*°C	Coefficient de Poisson	033
	Excellente		

Tableau II.2 : Quelques propriétés de Ti-Ni [18]

Pour le Ti-Ni la température de transformation M_s dépend fortement de la composition surtout pour des alliages riches en Ni, comme la montre la figure II.8.

Lorsque la concentration de Ni est inférieure à 50 at. %, la température reste pratiquement constante par contre M_s diminue lorsque la concentration de Ni augmente [18].

II.5.1.1. Aspect métallurgique

II.5.1.1.a. Mode d'élaboration

Les procédés de fusion à l'arc et par induction sont les plus utilisés pour produire les alliages Ti-Ni commercialisés, Parceque ces deux procédés nous permettent de contrôler soigneusement les compositions chimiques. La fusion à l'arc nécessite plusieurs refusions pour assurer l'homogénéité de la production finale alors que la fusion par induction sous vide a le problème de contamination par le creuset [10, 28]. Pendant le processus de fabrication de Ti-Ni, il est impossible d'éviter l'incorporation des impuretés telles que : le carbone, l'oxygène. Ces deux éléments surviennent par les échanges entre le creuset et l'alliage en fusion et forment respectivement des précipités du carbure et des oxydes, ces deux éléments diminuent la température M_s [10, 28].

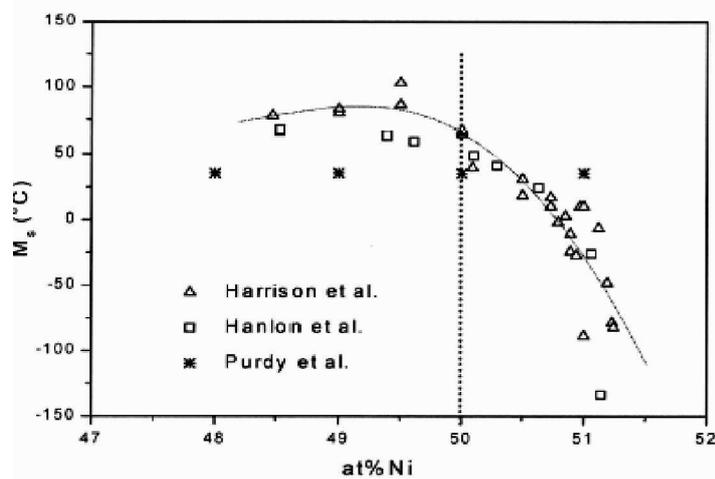


Figure II.8 : Evaluation de la température de transformation M_s de l'alliage TiNi en fonction de la composition atomique en Ni [18]

Une méthode de fabrication plus récente pour le Ti-Ni est basée sur la métallurgie des poudres. Des poudres de Ti et de Ni ou des mélanges de poudres de différents alliages existants sont comprimés et frittés. Un avantage de cette technique réside dans le bon contrôle de la composition, mais des pores peuvent persister dans le matériau [12]

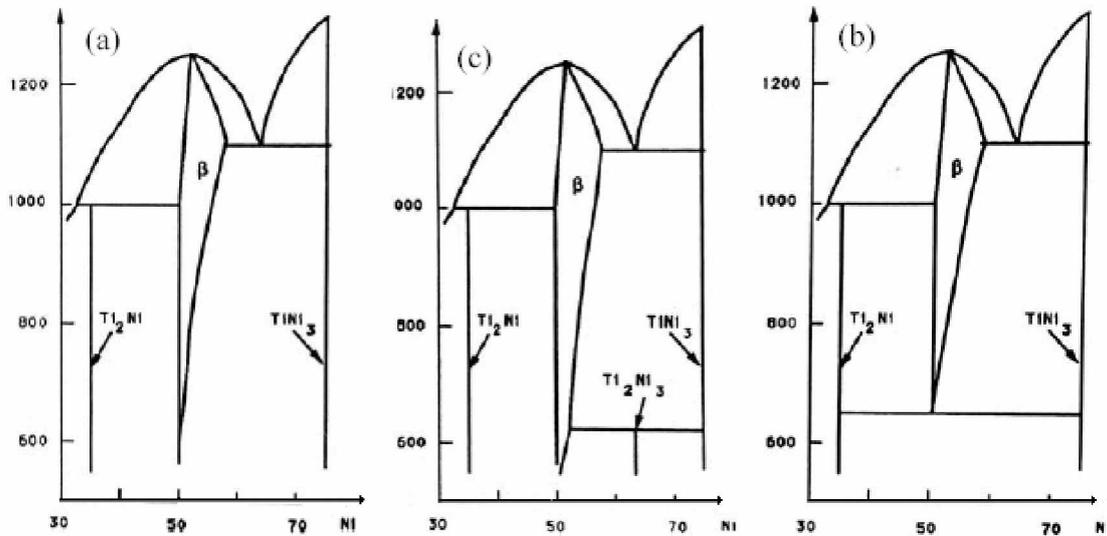


Figure II.10 : les trois propositions de diagramme d'équilibre du TiNi autour du domaine de la phase β

- a) G.R. Prdy et J. C. Parr. [51]
- b) P. Duwez et J. L. Taylor[52]
- c) R. J. Wasilewski, E. R. Butler , J.E. Hanlon et D. Worden [53]

II.5.1.2.Cristallographie de l'alliage Ni-Ti

La plupart des alliages à mémoire de forme présente une phase haute température ordonnée (austénite) qui est en général de type cubique à faces centrées ou cubique centrée. Cette phase de haute symétrie se transforme lors de refroidissement en une phase de symétrie moins élevée, nommée "Martensite". L'ordre atomique est important pour la réversibilité de transformation thermo-élastique, sans être une condition nécessaire à son apparition il s'agit d'une condition suffisante [4].

II.5.1.2.a. La phase austénite

Les alliages à base de Ti-Ni, présentant l'effet mémoire de forme ont une structure cristallographique à haute température de type cubique B_2 (type de CsCl) figure II-11. Cette phase, appelée phase mère ou austénite, est une phase ordonnée qui n'est stable que pour une gamme de composition très proche de la composition équiatomique [4,7].

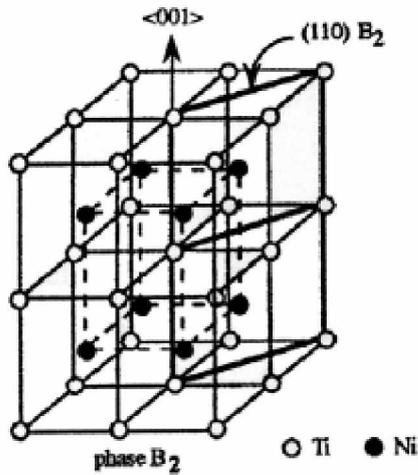


Figure II.11 : présentation de la structure austénite en système TiNi [54]

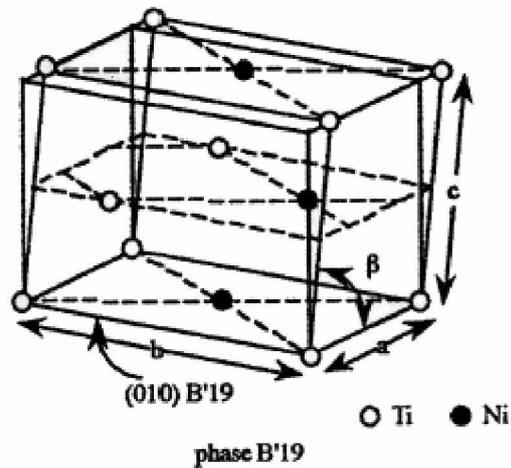


Figure II.12 : la structure cristalline de la martensite dans un alliage de TiNi [54]

II.5.1.2.b. La phase martensitique

Depuis la découverte des propriétés intéressante de Ti-Ni, plusieurs chercheurs (Hehemann, 1971[55], Michal, 1981[56]) ont tenté de déterminer la structure de la phase martensitique. Les paramètres de réseau et les positions des atomes proposés par ses chercheurs sont tous relativement proches. Seul Bühler et ses collaborateurs ont obtenu, en 1983, des résultats complets en diffraction neutronique proposant un groupe d'espace $P2_1/m$. Ces résultat ont été confirmés, en 1985, par Otsuka et collaborateurs [57] par des mesures en rayons X. Cette structure monoclinique est appelée B'19 [12]. Les paramètres (a , b , c , et β) de cette structure pour un alliage Ti-49.2at. % Ni sont : ($a= 0.2898\text{nm}$, $b=0.4108\text{nm}$, $c=0.4646\text{nm}$ et $\beta=97.78$) [57].

II.5.1.2.c. La phase R

Dans le cas des alliages à base de Ti-Ni la transformation martensitique n'est pas toujours directe. La transformation martensite – austénite peut passer par une phase intermédiaire appelée phase "R". Cela est surtout le cas quand l'alliage est surstoéchiométrique en Ni ou quand le nickel est partiellement remplacé par le cobalt ou le fer [12]. La phase R est une structure martensitique, qui a eu son nom du fait que sa

structure correspond à une distorsion rhomboédrique de la maille cubique. Elle peut être décrite par un allongement de la maille cubique dans la direction d'une des diagonales du cube avec une contraction dans les directions perpendiculaires telle que le changement de volume soit nul (figure II.13). Par le fait qu'il y ait quatre diagonales, on distingue quatre variantes différentes de la phase "R" [4,12].

La présence ou l'absence de toutes ces phases peut être suivie par différentes techniques comme la mesure de la résistivité électrique, la calorimétrie, la diffraction électronique, les rayons X ou l'observation en microscopie électronique.

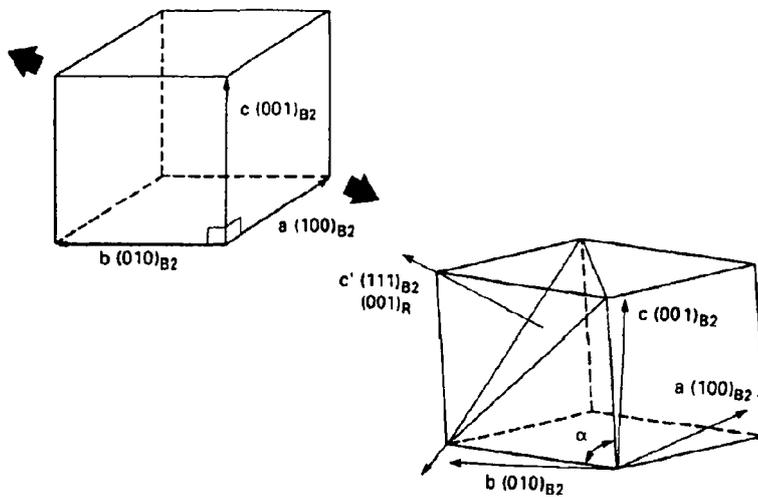


Figure II.13 : Présentation schématique de la déformation nécessaire pour transformer une maille cubique en une maille rhomboédrique [4]

II.5.1.3. L'influence des éléments additionnés

Les alliages utilisés sont souvent proches de la composition équiatomique, ce pendant l'ajout d'un troisième élément métallique en substitution soit au nickel ou au titane permet de modifier les caractéristiques de la transformation pour avoir des intérêts industriels et/ ou technologique (table II-2). Les éléments que en ajoute sont chimiquement similaires soit au Ni, soit au Ti. Les modifications de transformation obtenues concernent en particulier [1]:

- ✓ Les températures de transformation
- ✓ L'amélioration de la stabilité.

- ✓ Le contrôle de la largeur de l'hystérésis.
- ✓ L'augmentation de la limite élastique de l'austénite et la martensite.
- ✓ Et disparition de la phase R.

a)- L'influence du fer en substitution au nickel (1 à 3% en poids, $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$)

Honma et al ont montré que l'ajout des éléments de transition de la série 3d (V, Cr, Mn, Fe et Co) baisse la température de transformation M_s [10] (figure II.14). Surtout le fer qu'il diminue considérablement la température de transformation comme il montre la figure II-15.a. L'effet d'ajouté 3% at. de Fe provoque une diminution de M_s a une température ~ -80 °C. On constate également que la transformation se produit en deux étapes: austénite \rightarrow phase R \rightarrow martensite. La transformation de la phase se produit à une température plus élevée (vers 0°C)[58]. L'hystérésis de cette phase R est nettement plus faible que celle de la martensite: 2 à 5°C contre 30 à 40°C.[18] Donc en générale, l'ajout de fer à l'alliage TiNi favorise la transformation R, à très faible hystérésis[22].

b)- L'influence du cuivre en substitution au nickel

A la différence du fer, l'ajout du Cu influence moins sensiblement la température de transformation M_s [59], comme le montre les résultats obtenus par Funakubo [28] dans la figure II.15.b. Par contre, l'hystérésis thermique devient moins importante lorsqu'on dépasse 5at.% Cu. Cette réduction d'hystérésis peut arriver jusqu'à 50 % par rapport au Ti-Ni binaire. De plus, la transformation est plus nette et on observe plus la phase R intermédiaire. Au voisinage de 10 at.% Cu, la transformation martensitique se déroule en deux étapes : austénite \rightarrow martensite orthorhombique (B19) \rightarrow martensite monoclinique (B19') [18].

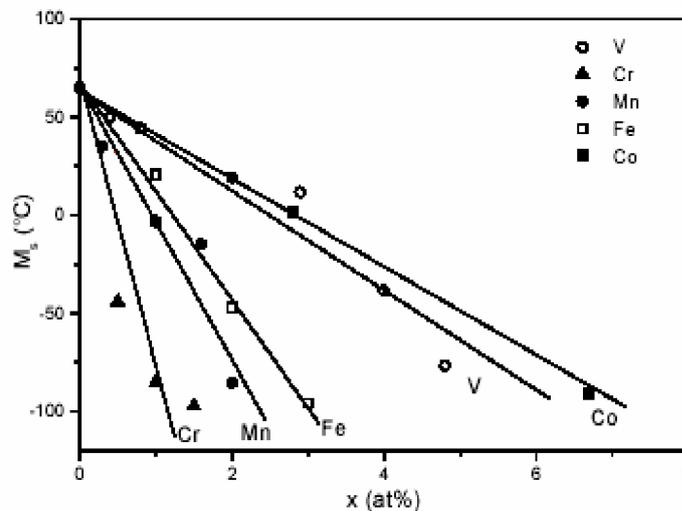


Figure II.14 : L'effet des additifs en métal de la transition d'après Hona et al [18] M_s 3d sur la température

c)- Influence des autres éléments

Beaucoup d'éléments abaissent les points de transformation mais peu permettent de les augmenter. Parmi les éléments qui nous permettent d'élever la température de transformation, le palladium, le platine, le zirconium (Zr) et le hafnium (Hf). Le platine (ou le palladium), en substitution du nickel jusqu'à 20% en poids, décale les points de transformation vers les hautes températures (400°C). La présence de l'un de ces deux éléments rend les alliages trop chers pour les applications courantes. Plus récemment, le zirconium (Zr) et l'hafnium (Hf) en substitution au titane, permettent, lorsque la concentration est assez forte (>10%), d'augmenter de façon remarquable la température de transformation (M_s jusqu'à 200°C). Cependant, cela s'accompagne d'une grande fragilité qui, pour le moment, n'est pas maîtrisée dans l'élaboration par la métallurgie classique [18, 22, 58].

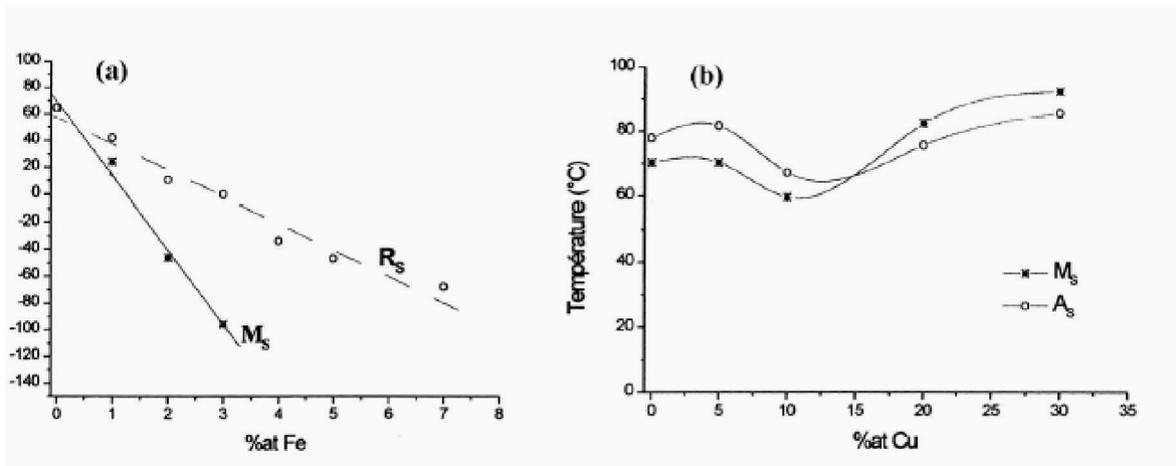


Figure II.15 : Evolution de la température de transformation de l'alliage TiNi lorsqu'on ajoute le fer (a) et le Cu (b) à la place du Ni [18]

II.5.1.4. L'influence du traitement

Comme nous l'avons déjà vu, les alliages à base de Ti-Ni sont très sensibles aux changements des compositions chimiques et à son histoire thermomécanique. D'après Hornbogen [60], les traitements thermomécaniques (un processus qui peut impliquer un ou plusieurs traitements de recuit, après un processus de mise en forme) peuvent impliquer trois transformations à l'état solide :

- ✓ Un changement local des compositions chimiques (précipitation).
- ✓ Une transformation structurale de phase.
- ✓ Processus partiel ou total d'annihilation de défauts (restauration, recristallisation).

Les alliages Ti-Ni peuvent présenter une combinaison de ces trois réactions. Plusieurs traitements thermomécaniques peuvent être envisagés selon la réaction cherchée.

II.5.2. Les alliages à base de fer

Des alliages à base de fer sont susceptibles de présenter l'effet mémoire de forme grâce à trois types de transformations martensitiques, qui sont:

- ✓ Austénite γ (c.f.c) \rightarrow α' (cubique ou tétragonale centrées). Comme dans Fe_3Pt ordonné ou dans Fe-Ni-Co-Ti vieilli en austénite.
- ✓ Austénite γ (c.f.c) \rightarrow tétragonale faces centrées. Ce type de transformation est très rare en le trouve dans Fe-Pd et Fe-Pt [57].
- ✓ Austénite γ (c.f.c) \rightarrow hexagonale compacte (phase ϵ) comme dans Fe-Mn-Si.

Contrairement aux alliages à base Ti-Ni ou à base de cuivre, presque toutes les transformations martensitique dans l'acier ne sont pas thermo-élastiques [10]. Les deux premières transformations mettent en jeu des éléments au coût prohibitif (Pd, Pt) ou n'ont pas de propriétés mémoires intéressantes. Par contre, la troisième catégorie a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années grâce à de relativement bonnes propriétés de mémoire de forme associées à un prix d'alliages assez bas et la possibilité de bonne résistance à la corrosion par adjonction d'autres éléments d'alliages (Ni, Cr) [58].

II.5.2.a. L'alliage Fe-Mn-Si-(Ni-Cr)

Ce type d'alliage diffère notablement des alliages à mémoire de forme classique (à base de Ti-Ni, et à base Cu) : la cristallographie est distincte et la transformation est non thermo-élastique (l'hystérésis est de l'ordre de 100 à 200 °C). La transformation aussi bien que les propriétés de mémoire de forme sont très sensibles à la transformation para-antiferromagnétique de l'austénite qui se produit à la température de Néel (T_N). De plus, par opposition avec les alliages classiques, la transformation est extrêmement sensible à la microstructure de l'alliage (histoire thermodynamique) [58].

Dans ces alliages, la phase mère (austénite) est de type CFC et la phase basse température (martensite) est de type HC (ϵ). Les deux cristaux CFC et HC possèdent une structure compacte et les arrangements atomiques des plans (111) CFC et (0001) HC sont pratiquement les mêmes ; les seules différences concernent l'empilement des couches atomique normales à ces plans [3].

La transformation de structure CFC γ (austénite) en hexagonale compacte H.C ϵ (martensite) se produit par décalage de chaque deuxième plan (111) de la structure austénite (CFC) γ selon $(a/6)$ [112] ou $(a/6)$ [121] ou $(a/6)$ [211] (figure II.15). Si la dislocation se produit en trois directions en proportion identique, aucune déformation

homogène n'apparaît; c'est ce qui se produit essentiellement lorsque la transformation est provoquée par refroidissement. Par contre, dans le cas de martensite induite sous contrainte, il existe une seule direction de la dislocation et la déformation peut aller jusqu'à 35 % [7].

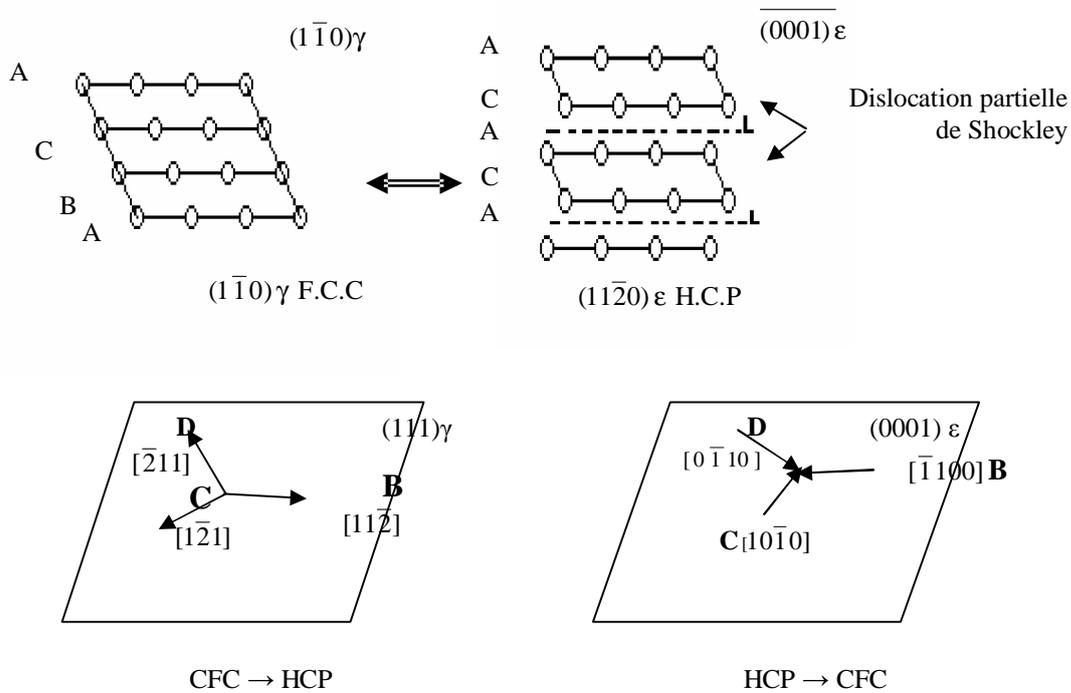


Figure II.15 : Présentation schématiques de transformation $\gamma \rightarrow \epsilon$ et la transformation inverse $\epsilon \rightarrow \gamma$ par le mécanisme de la dislocation partielle de Shockley [58]

Dans ce type d'alliage l'effet mémoire de forme peut atteindre 3 à 4 % pour un polycristal mais il s'accompagne presque toujours de déformation irréversible et surtout dépend fortement de l'histoire thermomécanique. En particulier, les cycles déformation réversion améliorent fortement le rapport déformation mémoire (récupérée) sur déformation irréversible. Pour éviter la corrosion, on ajoute parfois du chrome et du nickel au détriment d'effet mémoire.

Cet alliage est un bon candidat pour les applications de fixation ou manchonnage pour lesquelles la forte hystérésis est plutôt un avantage, par contre, l'utilisation comme activateur est pratiquement exclue [32].

Le tableau II-4 donne les alliages ferreux montrant un effet parfait ou presque parfait de mémoire de forme qui ont été rapportés jusqu'ici dans la littérature.

II.5.3. Les alliages à base de cuivre

La première famille d'alliages cuivreux présentant des propriétés de mémoire de forme dérive de celle des laitons. Par la suite cette propriété a été découverte dans de nombreux autres alliages à base de cuivre comme par exemple : Cu-Sn, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn, Cu-Al-Be...etc. Tous ces alliages ont des structures et des comportements proches [3].

La figure II.16 présente une classification des alliages à base de cuivre par rapport aux systèmes binaires, les diagrammes de phase binaires sont montrés sur la figure II.17 (a, b, c). Dans certains domaines de composition, ces systèmes présentent une phase β à haute température, aussi appelée phase de Hume-Rothery, avec une concentration d'électrons par atome d'environ 1.5 [40].

Les alliages à base de cuivre ont des avantages dans la conductivité électrique et thermique et une déformabilité comparable à celle des AMF à base de TiNi, par contre, ils présentent en général moins d'hystérésis que le TiNi. La température de transformation dans ces alliages dépend fortement de la composition, et elle peut être modifiée avec l'addition d'un troisième élément chimique. Pour le système Cu-Zn, cette addition a pour objectif d'augmenter la température de transformation, par exemple l'addition d'aluminium. Et pour le système Cu-Al de la diminuer, par exemple l'addition de béryllium [40].

La structure de martensite	Les alliages	Composition	La nature de la transformations	M_s (K)	A_s (K)	A_f (K)
BCC Ou BCT (α)	Fe-Pt (γ ordonnée)	$\approx 25at.\%Pt$	TE	131	---	148
	Fe-Ni-Co-Ti (γ)	23%Ni-10%Co-10%Ti	//	173	243	~ 443
		33%Ni-10%Co-4%Ti	TE	146	122	219
		31%Ni-10%Co-3%Ti	Non TE	193	343	508
	Fe-Ni-C (γ)	31%Ni-0.4%C	Non TE	<77	---	~ 400
Fe-Ni-Nb (γ)	31%Ni-7%Nb	Non TE	≈ 160	---	---	
HCP(ϵ)	Fe-Mn-Si	30%Mn-1%Si (monocristallin)	Non TE	≈ 300	~ 410	----
		(28~33)% Mn-(4~6)%Si	Non TE	≈ 320	~ 390	~ 450
	Fe-Cr-Ni-Mn-Si	9%Cr-5%Ni-14%Mn-6%Si	Non TE	≈ 293	~ 343	~ 573
		8%Cr-5%Ni-20%Mn-5%Si	Non TE	≈ 260 ---	~ 370	<573
	12%Cr-5%Ni-16%Mn-5%Si	//	--	-----	-----	
Fe-Mn-Si-C	17%Mn-6%Si-0.3%C	Non TE	323	453	494	
FCT	Fe-Pd	$\approx 30at\%Pd$	TE	179	-----	183
	Fe-Pt	$\approx 25at\%Pt$	TE	----	-----	300

Tableau II.4 : Les alliages ferreux qui présentent un effet parfait ou presque parfait de mémoire de forme [57]

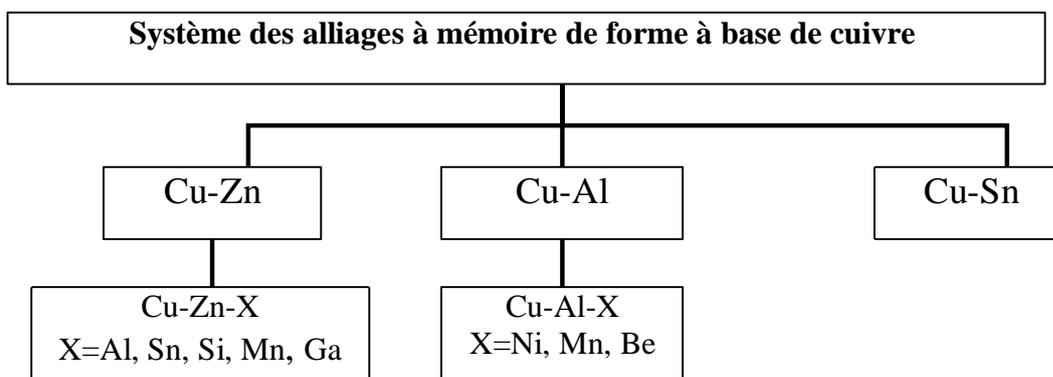
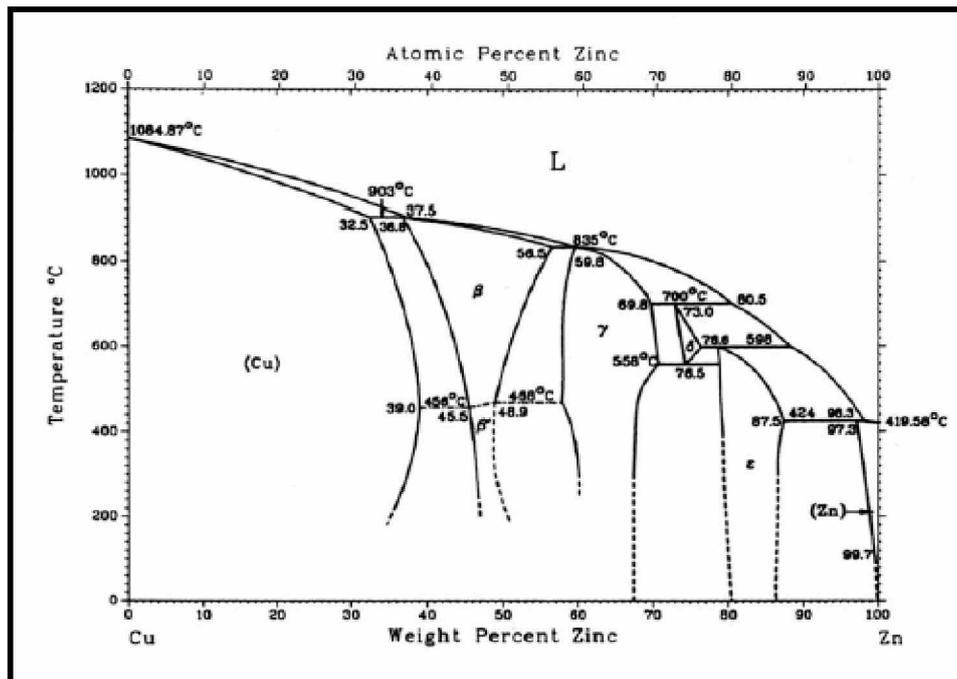
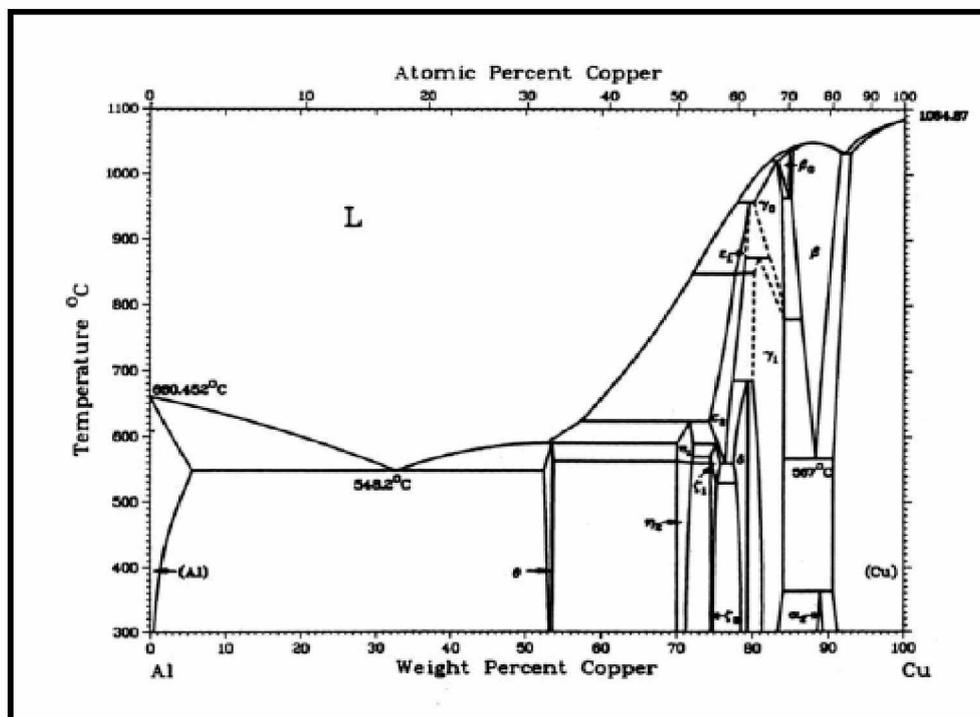


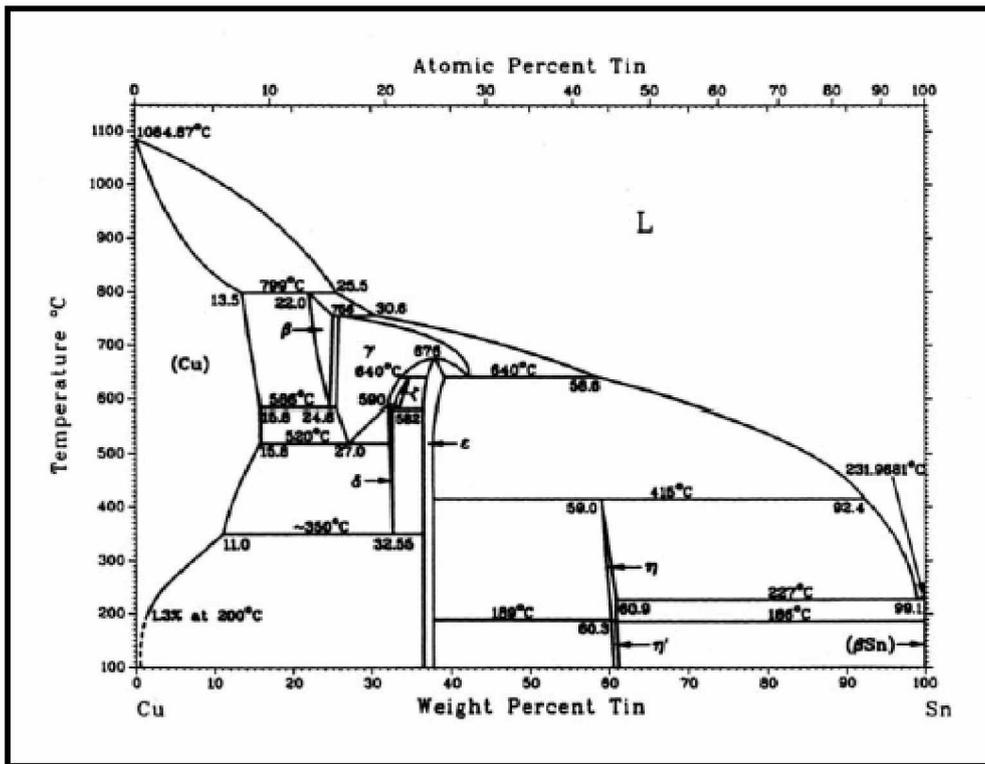
Figure II.16 : Classification des alliages à base de cuivre [40]



a)-Diagramme binaire de système Cu-Zn



b) Diagramme d'équilibre de Al-Cu



c) Diagramme binaire de système Cu-Sn

Figure II.17 : Diagrammes binaires d'équilibre entre phases [40]

a) Cu-Zn b) Cu-Al c) Cu-Sn

II.5.3.1. Les phases d'équilibre

La phase α est une phase cubique à faces centrées dont le paramètre de maille évolue en fonction de la composition. Elle peut se former soit à partir de la phase liquide, soit par décomposition de la phase β . Sa dureté augmente avec la concentration en Aluminium. Elle provoque la diminution de la température de transformation M_s et de l'hystérésis [7, 61].

La phase γ , de structure ordonnée complexe à cube centré, est une phase fragile qui confère de mauvaises propriétés mécaniques à l'alliage (stabilisation de la phase β , diminution des températures de réversion, augmentation de la largeur de l'hystérésis) [7, 62]. Elle peut apparaître à partir de l'état liquide ou par décomposition de la phase β .

La phase β à haute température a une structure cubique centrée désordonnée (structure A2), avec une composition stoechiométrique $CuZn$ ou Cu_3Al . Cette phase

peut se décomposer en d'autres phases pendant un refroidissement lent (transformation de type eutectoïde). L'augmentation de vitesse inhibe la décomposition résultant des phases métastables (austénite ou martensite) [7].

II.5.3.1.1. Structure haute température (phase austénitique)

La phase austénitique, aussi appelée phase β , est une phase intermétallique pour laquelle, si on ne tient pas compte de sa nature, les atomes se disposent suivant une structure cubique centrée. Le domaine de stabilité de cette phase est large à haute température et très étroit à basse température.

Dans un état désordonné, la phase β est nommée A2 et dans l'état ordonné la même phase est appelée β_1 . Selon le système, *Cu-Zn* ou *Cu-Al* et leur composition, on peut avoir des ordres atomiques différents appelés B2 (type CsCl) et DO3 (type Fe_3Al) respectivement, peuvent s'établir au cours d'un refroidissement. Dans le système *Cu-Zn-Al*, un autre type d'ordre, appelé Heusler L2_1 (type Cu_2AlMn), peut également être observé. La différence entre les deux ordres DO3 et L2_1 (Heusler) se situe essentiellement au niveau de la nature des atomes en présence. Dans le cas de l'ordre DO3, avec une phase de composition $(\text{CuX})_3\text{Al}$, on ne distingue pas entre les atomes X et les atomes Al, Si X est plus grand, on ne peut plus les confondre et l'ordre devient celui de Heusler (Cu_2XAl). Ces trois types d'ordres sont illustrés dans la figure II.18. Cet ordre, qui est conservé lors de transformation martensitique, est très important car il détermine la structure de la martensite [3].

Les plans les plus denses, dans la structure austénitique, sont les plans {110}. La position de ces plans devient instable quand on s'approche de la température de transformation. Ils bougent les uns par rapport aux autres et créent ainsi une nouvelle structure où ces plans sont appelés *plans basaux*.

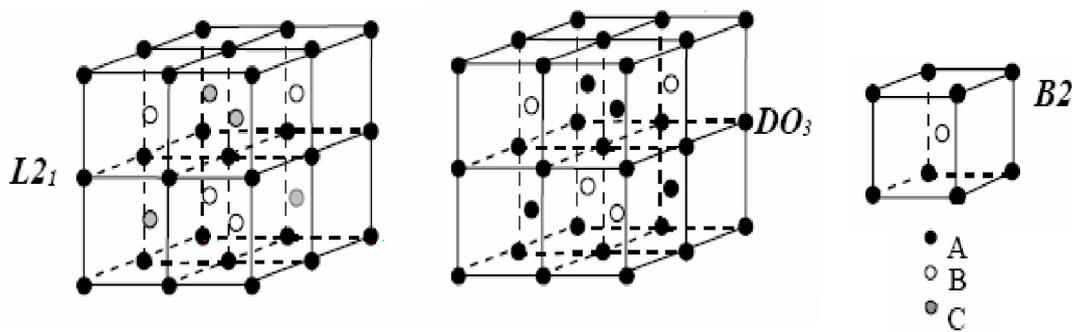


Figure II.18 : Ordre atomique des alliages à base de cuivre

II.5.3.1.2. Structure basse température (phase martensitique)

La transformation martensitique se produit dans le domaine de composition où existe la phase β de structure cubique centrée. Dans la plupart des systèmes, la phase β n'est pas stable aux températures où transformation martensitique peut apparaître. Pour conserver dans état métastable cette phase à basse température, en fait une trompe à partir de sa zone de stabilité qui situe à plus haute température.

La phase martensitique des alliages à base de cuivre peut se présenter sous des formes structurales variées selon la composition chimique et l'état hérité de la phase austénitique. La structure martensitique est une structure compacte correspondant à des plans compacts ordonnés, selon une séquence complexe plus ou moins bien définie. Les arrangements atomiques, sur les plans de base, de la martensite dérivent des plans $\{110\}_\beta$ de la phase β . L'ordre à longue distance existant dans la phase β avant la transformation est conservé dans les plans de base de martensite. Si l'on ne tient pas compte de la nature des atomes, trois types de plans compacts sont à envisager selon leur position relative: A, B, C et deux structures principales de martensite sont rencontrées:

- ✓ Type AB AB AB: structure 2H (hexagonal compact).
- ✓ Type ABC BCA CAB: structure 9R (le plus fréquemment rencontré)

On rencontre la structure 3R constituée par un empilement consécutif de couches ABC, ce type de structure se produit quelquefois sous contrainte. En plus lorsque la martensite se transforme à partir de la phase β ordonnée DO₃ ou L2₁, la périodicité

des fautes des empilements des différentes martensites sont doublées (par exemple : 6R, 18R).

L'ordre atomique DO₃ ou L2₁(Heusler) de la phase β est hérité par la martensite, de sorte qu'il existe alors deux types de plans compacts différenciés par la nature des atomes (par exemple A et A', B et B'). Ceci engendre par exemple la séquence 18R: ABC B'CA' CA'B ABC' BC'A C'AB' qui est géométriquement identique à la séquence 9R.

Les différents types de martensite sont classifiées en : α' , β' , γ' . Les représentations structurelles des types de martensites sont présentées sur la figure II.19, et leurs principales caractéristiques sont indiquées dans le tableau II.4. La nomenclature de Ramsdell classe les martensites en fonction de la structure et de la périodicité des plans compacts (exemples: 3R, 9R) [40].

Type de martensite	Composition (e/a)	Structure	Phase mère	Nomenclature	
				Conv	Ramsdell
α'	<1.42	C.F.C	B2	α'_2	3R
		ABC	DO ₃	α'_1	6R
			L2 ₁	α'_3	6R
β'	1.42>e/a>1.50	Orthorhombique	B2	β'_2	9R
		ABCBCACAB	DO ₃	β'_1	18R
			L2 ₁	β'_3	18R
γ'	>1.50	hexagonal	B2	γ'_2	2H
		AB	DO ₃	γ'_1	4H
			L2 ₁	γ'_3	4H

Tableau II.4 : Caractéristique des martensites des alliages à base de cuivre [40]

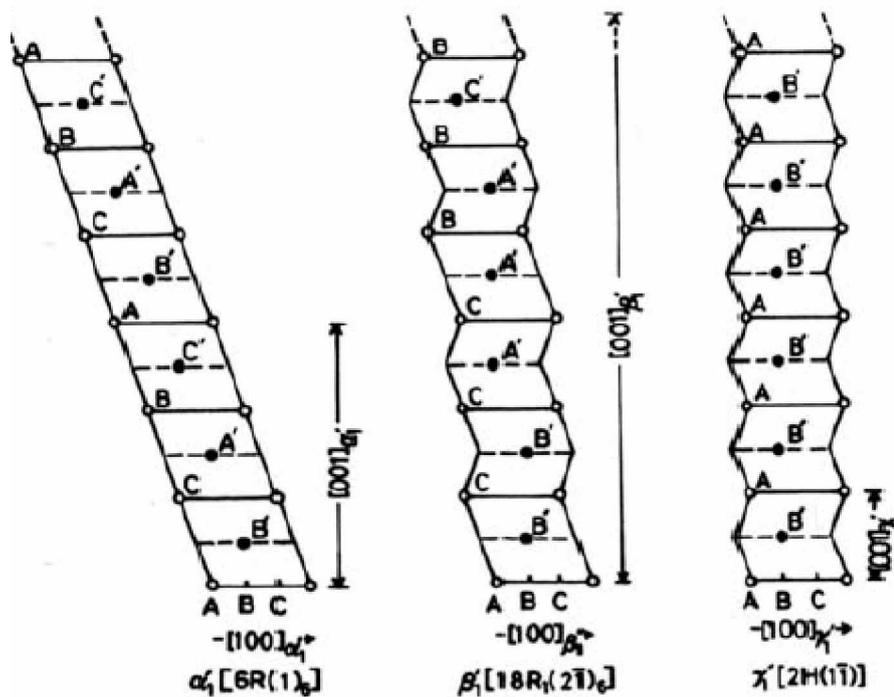


Figure II.19: Mailles élémentaires des structures martensitiques $\alpha'_1, \beta'_1, \gamma'_1$
(Ramsdell : 3R, 9R, 2H) [40]

II.5.3.2. L'alliage Cu-Zn-Al

On peut le considérer comme un dérivé du Cu-Zn dont le diagramme d'équilibre est représenté sur la figure II.17.a. La phase β , qui est susceptible de se transformer en martensite, n'est stable que dans un petite domaine de température élevée (850-900°C); donc il faudra une trempe énergétique pour la retenir à l'état métastable vers l'ambiante. L'adjonction de l'aluminium rend la situation plus favorable. Il entraîne l'élargissement et décalage de la phase β vers les bases concentrations en Zinc comme l'indique la figure II.20. Ils existent plusieurs expressions pour détermination de la température de transformation martensitique en fonction de la concentration par exemple [7, 63].

$$M_s = 2318 - 171\%AL - 61.91\%Zn$$

L'alliage Cu-Zn-Al est facile à mètre en œuvre et d'un prix modéré. Cependant, il présente une forte tendance à se décomposer dans ses phases d'équilibre lors de

surchauffes, entraînant ainsi une stabilisation de la martensite (augmentation d'As). La présence d'affinants tels que Cobalt, Zirconium, Bore ou Titane est nécessaire pour obtenir des grains de 50-100 μ m.

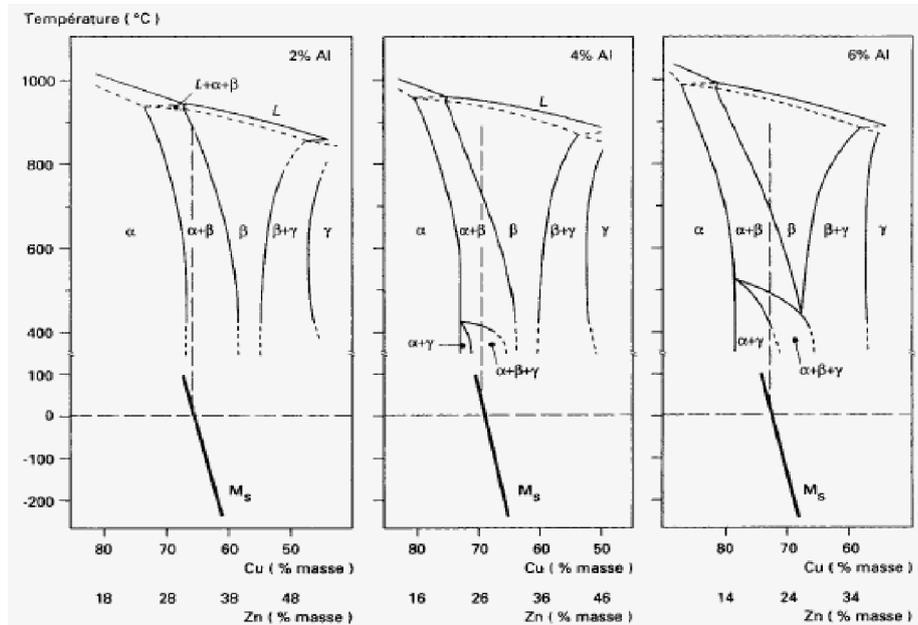


Figure II.20 : Coupes du diagramme Cu-Zn-Al (% pondéraux) pour trois concentrations en Al. Les parties inférieures représentent l'évolution de M_s pour la phase β métastable obtenue par trempe depuis le domaine stable. [7]

II.5.3.3 L'alliage Cu-Al-Ni:

On peut le considérer comme un dérivé du Cu-Al dont le diagramme d'équilibre est représenté sur la figure II.17.b. La phase β stable à haute température se transforme à l'équilibre de façon eutectoïde à 570°C en phase α malléable et phase γ_2 très fragile. Ce système présente un autre problème qui doit être contourné, la concentration de l'aluminium est responsable de la résistance mécanique des ces alliages. Une faible concentration en l'aluminium induit une martensite désordonnée (α et/ou β). Pour des concentrations riches en aluminium, les alliages deviennent fragiles à cause de la formation de la martensite γ' .

L'addition de nickel (en petite quantité inférieure à 5 % en poids) modifie essentiellement la composition de l'eutectoïde en augmentant sa teneur en aluminium,

comme il fait également, diminue la température M_s d'environ 200°C (courbe en pointillés sur la figure II.21). L'addition de nickel doit être limitée à 5% pour éviter la formation de précipités très fragile de Ni-Al.

Le Cu-Al-Ni est moins sensible aux phénomènes de stabilisation et de vieillissement. Plus difficile à mettre en œuvre, on lui ajoute souvent du manganèse pour améliorer la ductilité, et du titane pour affiner le grain. Cet alliage présente d'excellentes propriétés dans un large domaine de températures (de 50°C à 180°C).

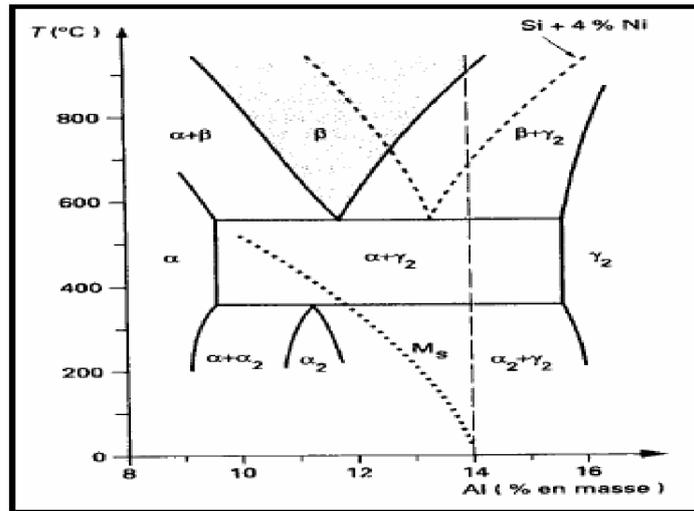


Figure II.21 : Diagramme de phases du Cu-Al [58]

II.5.4. Les autres alliages à mémoire de forme

II.5.4.1. Nickel- Aluminium

Pour des compositions atomiques en aluminium variant de 35.5 % à 37.5 % at cet alliage couvre une large gamme de températures comprises entre -200 °C et + 200°C. C'est un matériau fragile dont la ductilité peut-être améliorée par un troisième élément : fer, bore, chrome, ou manganèse [22].

Les alliages Al-Ni et Al-Ni-x (Fe, Co, Hf) ont une transformation martensitique à haute température, ce sont des alliages qui sont potentiellement intéressants comme

AMF haute température. Ils pourraient notamment constituer une alternative bon marché aux alliages haute température développés jusqu'à présent. De plus, leur excellente résistance à la corrosion et à l'oxydation est également un atout. Néanmoins, ils sont pour l'instant toujours au stade de la recherche de base

Comparé aux superalliages de la base Ni actuellement utilisés, la Ni-Al a une faible densité, une conductivité thermique très élevée et une température de fusion au-dessus de 200C°. Ces propriétés proviennent de leur microstructure. L'alliage Ni-Al a une structure de type B2 (type CsCl) composé d'interpénétration de deux réseaux de type cubiques simples. Dans les alliages Al-Ni à composition équiatomique et à l'état ordonné, chaque réseau de type cubique simple est occupé par un seul type d'atomes [64].

II.5.4.2. Titane β

Depuis 1982, on sait que les alliages de titane β présentent un effet mémoire simple sens de 3 %. Cependant, le manque de stabilité et les difficultés de mise en œuvre ont limité son développement. Ces alliages admettent des températures de transformation élevées [22].

II.5.4.3. Les alliages à transformation martensitique induite par un champ magnétique

Dans certains alliages, l'application d'un champ magnétique peut induire une réorientation des variances de martensite et donc, un effet mémoire. Ces notamment le cas de l'alliage Ni₂MnGa. Ces matériaux font actuellement l'objet d'un intérêt particulier car ils possèdent la vitesse d'activation d'un matériau magnétostrictif avec des déformations cinquante fois plus importantes [65, 66].

II.5.4.4. Céramiques

Certaines céramiques montrent un effet mémoire significatif bien que limité (0.5 %) associé à une transformation martensitique, l'avantage des céramiques est d'autoriser des températures de transformation élevées tout en conservant une bonne stabilité à haute température [22].

Chapitre III

Les notions thermodynamiques

III.1. Quelques définitions

III.1.1. Variables thermodynamiques

Ce sont les quantités observables en thermodynamiques appelés aussi coordonnées thermodynamiques. Elles sont de deux types :

1)- Variables extensives (elles dépendent de la quantité de matière, elles sont, de ce fait, additives).

2)- Variables intensives (elles sont indépendantes de la quantité de matière et ne sont pas additives).

III.1.2. Fonction thermodynamique

Est une fonction qui implique les variables thermodynamiques, par exemple, fonction d'état qui prend une seule valeur pour un état donné

III.1.3. État d'une substance

Liste de toutes ses propriétés physiques et chimiques.

III.1.4. Le système thermodynamique

Toute quantité de matière distincte d'un milieu dit extérieur où la matière contenue dans une portion de l'Univers délimitée par une enveloppe qui en fixe le volume [67].

III.1.5. Une phase

Toute zone de l'alliage possédant les mêmes propriétés physiques et chimiques et la même composition, séparée des autres parties par des interfaces [68] ; ces interfaces peuvent être caractérisées par leur "énergie spécifique inter-faciale (Jm^{-2}) qui joue un rôle important dans les transformations de phases et dans les mécanismes de rupture.

III.1.6. L'entropie

L'entropie est une idée soutenue de la thermodynamique classique, est une entité quantitative et pas qualitative. Cela signifie que cette entropie n'est pas quelque chose qui est fondamentalement intuitive, mais quelque chose qui est fondamentalement définie par l'intermédiaire d'une équation. C'est-à-dire que l'entropie ne pourra être que ce qui les équations le définissent. Au début de temps, l'entropie est prit comme un variable d'état en thermodynamique classique. Mais l'arrivée de mécanique statistique vers la fin de 1800 a donnée un autre point de vue ou l'entropie et

la considère comme une mesure du nombre de manière d'arranger les atomes ou les molécules composant le système. Leur forme générale est donnée par la formule suivante :

$$S = -K \sum [P_i \log(P_i)] \quad (\text{III.1})$$

Où : p_i est la probabilité que un système soit dans un état particulier (i)

Dans le cas où les états est équiprobables, la probabilité devient :

$$P_i = P = \frac{1}{\Omega} \quad (\text{III.2})$$

Où Ω le nombre de distributions microscopiques à l'équilibre de la population concernée (phonons, atomes, électrons, spins) qui représentent le même état macroscopique.

Donc (III.1) prend la forme suivant :

$$S = K \log(\Omega) \quad (\text{III.3})$$

Cette équation est appelée équation de Boltzmann.

III.1.7. L'enthalpie

L'enthalpie H est une fonction d'état qui décrit des changements d'énergie d'un système à pression constante, et elle peut être définie comme :

$$H = U + PV$$

Le changement de l'enthalpie ΔH a pression constante est donne par :

$$\Delta H = \Delta Q_p = \Delta U + P\Delta V$$

III.2. Les équations fondamentales thermodynamiques

L'existence d'un état d'équilibre dans un système impose une liaison implicite, appelée équation fondamentale entre un certain nombre de variables judicieusement choisies, caractéristique de l'état du matériau [69, 70].

Les variables (S l'entropie, P la pression, V le volume, T la température, Ni le nombre de moles des divers constituants du système de matériau) constituent un jeu de variables liés contenant toutes les informations thermodynamique du système.

Donc en posant alors :

$$U(V, S) = U(V, S, N_1, N_2 \dots) \quad (\text{III.4})$$

$$H(P, S) = H(P, S, N_1, N_2 \dots) \quad (\text{III.5})$$

$$F(V, T) = F(V, T, N_1, N_2 \dots) \quad (\text{III.6})$$

$$G(P, T) = G(P, T, N_1, N_2 \dots) \quad (\text{III.7})$$

U : l'énergie interne

H : l'enthalpie (chaleur contenue dans un système).

F : énergie libre de Helmholtz.

G : l'enthalpie libre (l'énergie libre de Gibbs)

La dérivation des ces quatre grandeurs thermodynamique et donnée par :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} dV + \sum_{i=1}^t \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{V, S, N_{j \neq i}} dN_i \quad (\text{III.8})$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, N_i} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, N_i} dP + \sum_{i=1}^t \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{P, S, N_{j \neq i}} dN_i \quad (\text{III.9})$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N_i} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_i} dV + \sum_{i=1}^t \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, S, N_{j \neq i}} dN_i \quad (\text{III.10})$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{S, N_i} dP + \sum_{i=1}^t \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} dN_i \quad (\text{III.11})$$

Puisque en a :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} = T \quad (\text{III.12})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} = -P \quad (\text{III.13})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{i \neq j}} = \mu_i \quad (\text{III.14})$$

$$H = U + PV \quad (\text{III.15})$$

$$F = U - TS \quad (\text{III.16})$$

$$G = H - TS \quad (\text{III.17})$$

Qui s'écrivent :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^t \mu_i dN_i \quad (\text{III.18})$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^t \mu_i dN_i \quad (\text{III.19})$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^t \mu_i dN_i \quad (\text{III.20})$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^t \mu_i dN_i \quad (\text{III.21})$$

Où le premier terme dans les quatre équations présente la quantité de chaleur infinitésimale, le deuxième terme, l'énergie mécanique reçue par le système et le troisième terme présente l'énergie chimique cédée au matériau par l'extérieur.

III.3. Les grandeurs molaires partielles

Puisque Les fonctions thermodynamiques extensives (volume, entropie, enthalpie, énergie interne et énergie libre) dépendent non linéairement des concentrations des éléments. On peut écrire chaque fonction thermodynamique extensive X comme une somme linéaire des variables suivantes: (T, P, N₁, N₂,...) [71].

$$X(T, P, N_1, N_2, N_3, \dots).$$

En applique l'identité d'Euler sur la fonction thermodynamique extensive X (T, P, N₁, ..., N_m) nous donne :

$$X = \sum_i n_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (\text{III.22})$$

Ou le terme $\left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$ Présente la grandeur molaire partielle isotherme et isobare relative au constituant A_i.

Les grandeurs molaires partielles constituent la contribution effective du constituant aux propriétés du mélange, elles dépendent de la nature du constituant. Cependant elles présentent également la réponse du milieu à l'addition de ces constituants [69, 72]

III.4. Les potentiels thermodynamiques

III.4.1. Fonction de Gibbs

La thermochimie utilise diverses fonctions potentielles dont la caractéristique est de présenter un extremum à l'équilibre. Chacune de ces fonctions s'applique à un ensemble défini de conditions de contour du système. Ainsi, l'entropie d'un système isolé est maximale à l'équilibre. Parmi toutes les fonctions potentielles imaginables (Gibbs a donné la clef générale pour les obtenir), c'est la fonction enthalpie libre de Gibbs. Qui joue le rôle primordial dans la théorie des diagrammes d'équilibre de phases. Elle s'applique aux systèmes fermés isothermes et isobares. La fonction de Gibbs est donnée par :

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad (\text{III.23})$$

Cette fonction passe par un minimum à l'équilibre isobare isotherme, lorsque la différentielle première de G est nulle, et la différentielle seconde a une forme quadratique positive :

$$dG(\Sigma) = 0 \quad \text{Et} \quad d^2G(\Sigma) \geq 0 \quad (\text{III.24})$$

L'égalité du premier ordre dans l'équation (III.24) s'appelle la condition d'équilibre du système, tandis que l'intégralité de second ordre traduit la stabilité de l'équilibre. Pour un alliage binaire cette intégralité entraîne trois conditions de stabilité à satisfaire simultanément :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{P,ni} \geq 0, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,ni} \leq 0, \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{P,T,ni} \geq 0 \quad (\text{III.25})$$

Ces trois intégralités sont toujours nécessaires pour la stabilisation de système mais elles ne sont suffisantes que pour un système binaire [73].

III.4.2. L'enthalpie libre molaire partielle (potentiel chimique)

Le potentiel chimique (μ_i) est l'enthalpie libre molaire du constituant A_i , et elle exprime la tendance respective des constituant à quitter la phase ou il se trouve. Sa formule est donnée comme suivant

$$\mu_i = \bar{g}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \quad (\text{III.26})$$

On peut obtenir le potentiel chimique par d'autres relations :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_{i \neq j}} \quad (\text{III.27})$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,P,N_{i \neq j}} \quad (\text{III.28})$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{i \neq j}} \quad (\text{III.29})$$

Donc, suivant l'identité d'Euler :

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) V + \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right) N_i \quad \text{Ou encore} \quad U = ST - PV + \sum_i N_i \mu_i \quad (\text{III.30})$$

Si l'on rapproche l'équation (III.22) et (III.26) on trouve :

$$G = \sum_i \mu_i N_i = \sum_i N_i \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \quad (\text{III.31})$$

En dérivant G, on obtient la formule suivant :

$$dG = \sum_{i=1} (\mu_i dN_i + N_i d\mu_i) \quad (\text{III.32})$$

D'un autre côté on a :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^f \mu_i dN_i \quad (\text{III.33})$$

Donc, on obtient l'identité de *Gibbs –Duhem* :

$$-SdT + VdP = \sum_i N_i d\mu_i \quad (\text{III.34})$$

A température et pression constantes cette équation prend la forme $\sum_i N_i d\mu_i = 0$

qui signifie que les potentiels chimiques des constituants ne sont pas indépendants. D'un autre côté μ_i dépend de la nature et de la quantité de la substance, de sa phase (solide, liquide,...) de la température et de la pression. Le potentiel chimique d'un corps pur n'étant fonction que de (T, P) la température et de la pression. Le potentiel chimique d'un constituant i dans une solution, représente la quantité d'énergie libre supplémentaire qu'apporte au système une mole du constituant i , dans des conditions bien définies (ne changeant pratiquement pas la température, la pression et concentrations des autres constituants).

III.5. Les différents Types de solutions solides

Dans un métal pur A on peut ajouter des atomes étrangers B sans modifier la structure cristalline du métal de base A. l'alliage obtenu est appelée *une solution solide AB*.

Dans certains cas, par exemple Au et Ag, l'addition d'atomes étrangers B au métal A est possible sans limitation et ils forment une solution solide continue. Mais dans les plupart des cas il existe cependant une concentration limite C_B au-delà de laquelle la structure cristalline est modifiée, dans l'intervalle de concentration allant de A pur à l'alliage AB de concentration C_B , il existe une solution solide dite *solution solide terminale*. Au-delà de C_B , on peut trouver des solutions solides qui ont une structure différente de celle de A pur et appelée *solution solide intermédiaire*. Il se trouve aussi des solutions de A et B dont l'existence ne peut être que sur un domaine de concentration limité, ces solutions sont appelées *composé intermédiaire*.

Les solutions solides sont classées dans deux grandes classes suivant que l'élément d'alliage est en substitution ou en insertion dans le réseau de métal. Pour déterminer la classe d'une solution il suffit de comparer la densité expérimentale à la densité théorique [74].

III.5.1. Solution solide de substitution

Dans ce type de solution les atomes étrangers B occupent une fraction des sites réticulaires à la place des atomes de base A ; la structure cristalline n'est pas modifiée, mais en général le paramètre varie avec la concentration d'atomes B. Les atomes A et B peuvent être répartis complètement au hasard sur les divers sites du réseau. Mais souvent ce n'est pas le cas, par suite d'un ordre plus ou moins parfait ou inversement d'une tendance aux atomes de même espèce à se grouper [14].

III.5.2. Solution solide d'insertion

La solution solide prend la structure du métal pur et les atomes étrangers B occupent les sites interstitiels possibles qui se trouvent entre les atomes du métal.

III.5.1 Variation de l'entropie d'une solution solide

On considère le cas le plus simple d'un alliage binaire dont les constituants A et B sont miscibles en toute proportion (cas d'une solution solide continue), l'entropie de solution dans ce cas varie de façon continue d'une extrémité à l'autre du diagramme. L'entropie peut être considérée, dans l'hypothèse d'une solution solide, comme la somme de deux termes dont l'un dépend de l'état de vibration des atomes et l'autre de nombre des modes différents de distribution qui peuvent être réalisés. Si l'on admet en première approximation que les états vibratoires des atomes des deux espèces ne sont pas modifiés par le mélange, seule intervient la contribution de l'entropie de désordre qui peut être évaluée [14].

Supposant que dans une solution solide on a n sites cristallographiques occupés indifféremment par les atomes A ou B. si les n_A atomes de l'espèce A sont répartis sur ces sites, les autres sites de réseau seront occupés par des atomes B, soit $n_B = n - n_A$, il

existe $\Omega = \frac{n!}{n_A!(n-n_A)!}$ distributions supplémentaires possibles des deux espèces d'atomes par rapport aux distributions réalisables dans chaque constituant pur. L'entropie de dissolution est donnée par la relation de Boltzmann (équation III.3).

$$\Delta S = K \log \frac{n!}{n_A!(n-n_A)!} = K [\log n! - \log n_A! - \log(n-n_A)!] \quad (\text{III.35})$$

Puisque n étant très grand, nous appliquons l'approximation de Stirling qui s'écrit :

$$\log n! = n \log n - n \quad (\text{III.36})$$

Par la suite :

$$\begin{aligned} \Delta S &= K \log \frac{n!}{n_A!(n-n_A)!} = K [n \log n - n - n_A \log n_A + n_A - (n-n_A) \log(n-n_A) + (n-n_A)] \\ \Delta S &= K (n \log n - n_A \log n_A - (n-n_A) \log(n-n_A)) \end{aligned} \quad (\text{III.37})$$

Pour faire apparaître la composition de l'alliage définie par la fraction molaire de A on pose $N_A = \frac{n_A}{n}$ et on transforme l'expression précédente de la façon suivante :

$$\Delta S = nK (\log n - N_A \log(N_A n) - (1 - N_A) \log[(1 - N_A)n]) \quad (\text{III.38})$$

$$\Delta S = nK (\log n - N_A \log(N_A) - N_A \log n - (1 - N_A) \log(1 - N_A) - (1 - N_A) \log n) \quad (\text{III.39})$$

Donc l'entropie de désordre liée à la formation de la solution solide de substitution et donnée par :

$$\Delta S = -nK (N_A \log(N_A) + (1 - N_A) \log(1 - N_A)) \quad (\text{III.40})$$

Cette fonction est présente par la figure III.1

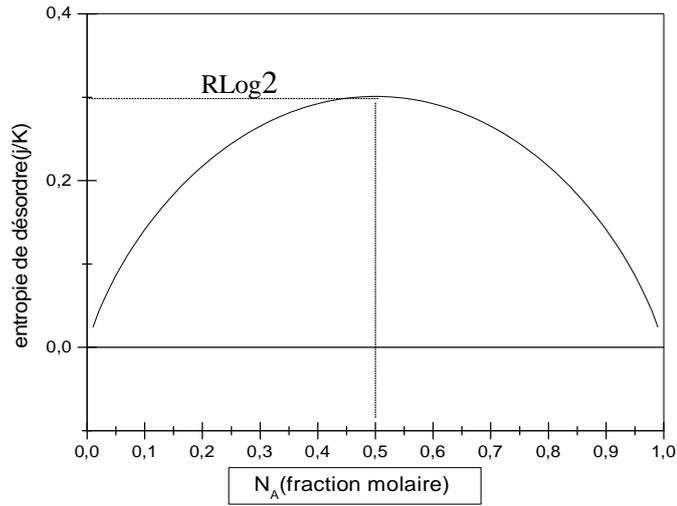


Figure III.1 : Variation de l'entropie de mélange ΔS d'un alliage de substitution

De la même manière on peut calculer l'enthalpie de désordre pour une solution solide d'insertion, il suffit de connaître le nombre de permutations possibles des atomes étrangères avec les sites vacants, qui est donnée par :

$$\Omega = \frac{(n_B + n_A - n_B)!}{n_B!(n_A - n_B)!} = \frac{n_A!}{n_B!(n_A - n_B)!} \quad (\text{III.41})$$

L'entropie de désordre pour une solution de solide d'insertion (figure III.2) s'écrit sous la forme :

$$\Delta S = -nK(N_A \log(\frac{N_A}{1-2N_A}) + (1 - N_A) \log(\frac{1-N_A}{1-2N_A})) \quad (\text{III.42})$$

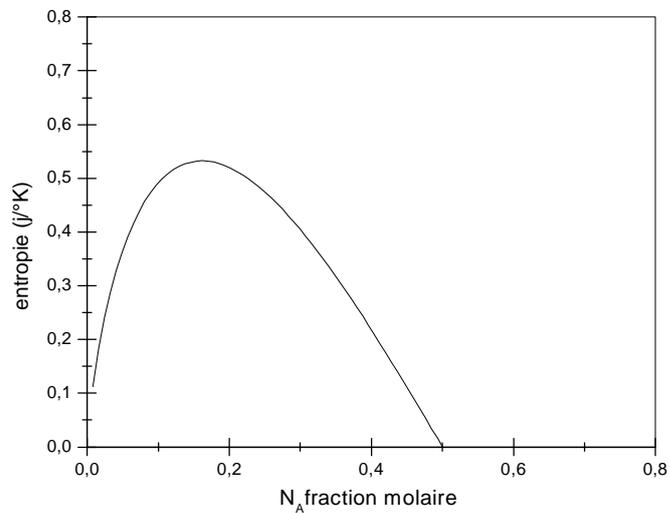


Figure III.2 : Variation de l'entropie d'un alliage d'insertion

III.5.1.a. La variation de l'enthalpie d'une solution solide

On considère un alliage binaire AB constitué de x_A atomes A et x_B atomes B. La concentration en atomes de chaque espèce est définie par les quantités $C_A=x_A/x$ et $C_B=x_B/x$ (avec $x=x_A+x_B$ le nombre total d'atomes). Pour simplifier l'exemple, on ne considèrera que les énergies de liaisons entre atomes premiers voisins (dans un réseau CFC, un atome a 12 premiers voisins et seulement 8 dans un réseau CC). Dans ce cas, on a x_{A-A} liaisons entre atomes A premiers voisins, x_{B-B} liaisons entre atomes B premiers voisins et x_{A-B} liaisons entre atomes A et B premiers voisins. Si H_{AA} , H_{BB} et H_{AB} représentent respectivement les énergies de liaisons entre deux atomes A, deux atomes B et des atomes A et B, l'enthalpie du système peut s'écrire :

$$H = x_{A-A}H_{A-A} + x_{B-B}H_{B-B} + x_{A-B}H_{A-B} \quad (\text{III.43})$$

Puisque on a le nombre des atomes de type A est donnée par $x_A = \frac{N_{AB}}{Z} + \frac{2x_{AA}}{Z}$ et le nombre des atomes type B par $x_B = \frac{x_{AB}}{Z} + \frac{2x_{BB}}{Z}$, tel que Z est le nombre total des liaisons que contracte chaque atome, on peut écrire l'équation (III.43), après le remplacement de x_{AA} et x_{BB} par leurs valeurs tirées de ces deux expressions, comme suite :

$$H = 1/2(Zx_A - x_{A-B})H_{A-A} + 1/2(Zx_B - x_{A-B})H_{B-B} + x_{A-B}H_{A-B} \quad (\text{III.44})$$

$$H = \frac{1}{2}Zx_A H_{A-A} + \frac{1}{2}Zx_B H_{B-B} + x_{A-B} \left[H_{A-B} - \frac{1}{2}(H_{A-A} + H_{B-B}) \right] \quad (\text{III.45})$$

Le premier et le deuxième terme de cette expression représente l'enthalpie de N_A atomes de A associés dans la phase solide A et l'enthalpie de N_B atomes B respectivement. Et le troisième terme présente l'enthalpie de dissolution ΔH

$$\Delta H = x_{A-B} \left[H_{A-B} - \frac{1}{2}(H_{A-A} + H_{B-B}) \right] \quad (\text{III.46})$$

Remarque :

Suivant la valeur et le signe de l'expression entre crochets on peut rencontrer trois cas :

1)- $H_{A-B} = \frac{1}{2}(H_{A-A} + H_{B-B})$ (courbe 1) : on est en présence d'une solution idéale, la solution est désordonnée et l'enthalpie varie linéairement avec la concentration en B dans A

2)- $H_{A-B} < \frac{1}{2}(H_{A-A} + H_{B-B})$ (courbe 2) : les atomes de A ont tendance à s'entourer d'atomes B et réciproquement pour augmenter le nombre de liaisons AB ce qui correspond à la formation d'un système monophasé où l'arrangement des atomes A et B est parfaitement ordonné. La valeur de l'enthalpie de dissolution ΔH est négative, ce qui est en faveur d'une plus grande stabilité de la solution solide.

3)- $H_{A-B} > \frac{1}{2}(H_{A-A} + H_{B-B})$ (courbe 3) : les atomes A ont tendance à se rassembler ensemble ainsi que les atomes B pour diminuer le nombre de liaisons AB ce qui correspond à la formation de deux phases puisque dans chaque zone de rassemblement, les compositions sont différentes: à forte concentration en A pour les zones de rassemblement d'atome A et forte concentration en B pour les zones de rassemblement en atomes B.

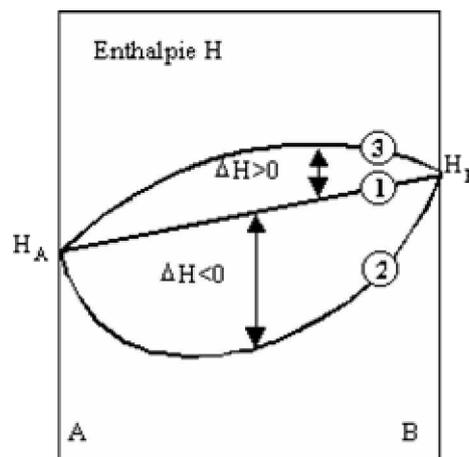


Figure III.3 : L'enthalpie d'un système binaire

III.5.1.b. La variation de l'enthalpie libre

La variation de l'enthalpie libre correspondent à la formation d'une solution solide est donnée par la relation :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Puisque on a les formules de ΔH et ΔS , nous pouvons maintenant évaluer qualitativement par la voie graphique dans un certain nombre des cas typiques. Puisque $-T\Delta S$ est toujours négatif, Le terme ΔH qui prend des valeurs positives, négatives ou nulles, impose la variation de ΔG .

- 1) *solution idéale* : dans ce cas $\Delta H = 0$, et la courbe de variation de ΔG est une courbe à minimum (figure III.4.a)
- 2) *Solution à enthalpie de dissolution négative* : la courbe de ΔG est une courbe dont le minimum plus accusé que dans le cas idéal, parce que dans ce cas les écarts de ΔH s'ajoutent aux écarts négatifs du terme $-T\Delta S$ (figure III.4.b)
- 3) *solution à enthalpie de dissolution faiblement positive* : la courbe de ΔG présente un minimum très peu accusé, puisque les écarts négatifs du terme $-T\Delta S$ sont compensés partiellement par l'écart positif du terme ΔH (Figure III.4.c).
- 4) *solution à enthalpie de dissolution fortement positive* (Figure III.4.d): la variation positive de ΔH surpasse la variation de $-T\Delta S$ sauf au voisinage du corps pur, il en résulte que la courbe de ΔG présente deux minima, Ce qui nous permet de prévoir une tendance à la démixtion de la solution dans le centre du diagramme. La limite de cette zone est déterminée graphiquement en traçant la tangente double T_α, T_β à la courbe ΔG (figure III.5).

Les alliages dont les compositions sont situées entre les points de tangence étant diphasés et la variation d'énergie libre est égale à :

$$\Delta G = \Delta G_a + (\Delta G_a + \Delta G_\beta) \frac{C_B - C_a}{C_\beta - C_a} \quad (\text{III.47})$$

Tandis que les autres sont monophasés.

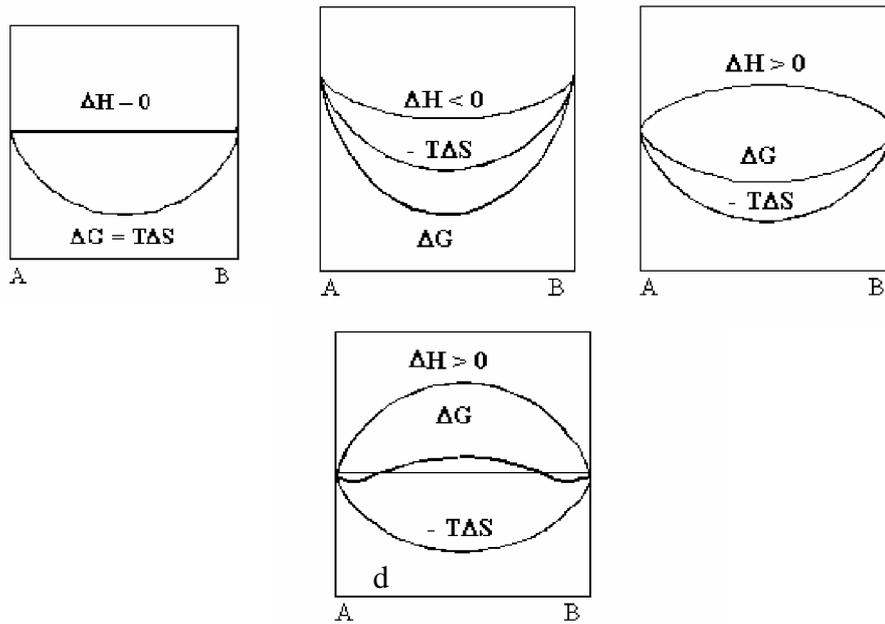


Figure III.4 : Variations possibles de l'enthalpie libre pour un système binaire en fonction des Valeurs relatives de ΔH et ΔS

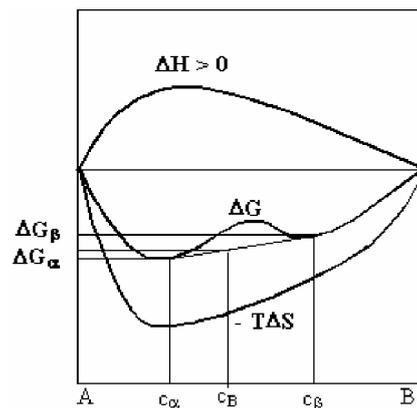


Figure III.5: Courbe d'enthalpie présentant une démixtion

III.5.2. L'expression de l'enthalpie libre dans des différents types de solution

III.5.2.a. La fonction d'enthalpie libre dans les différentes phases

Pour un système multi-composant, il on distingue trois différentes contributions dépendantes de concentrations à l'enthalpie libre de la phase [75]:

$$G^\alpha = G^{ref} + G^{id} + G^{ex} \quad (III.48)$$

Le premier terme : G^{ref} correspond à l'énergie de Gibbs d'un mélange mécanique des constituants de la phase. Le deuxième terme G^{id} correspond à l'entropie du mélange

pour une solution idéale et le troisième terme G^{ex} présente l'énergie libre d'excès, qui prend la forme générale suivante

$$G^{ex} = x_a x_b f(T)$$

– Dans une phase stœchiométrique, le premier terme (G^{id}) égale à zéro du fait qu'il n'est pas de mélange sélectif. Donc l'énergie libre de solution prend la forme suivante :

$$G^\alpha = G^{réf} + G^{ex} = x_a G_a^0 + x_b G_b^0 + G^f \quad (\text{III.49})$$

Où G^f : l'enthalpie de formation.

G_a^0, G_b^0 : sont respectivement les états de référence de l'élément A, B.

x_a, x_b : sont les fractions molaires des deux constituants A, B respectivement.

– Pour la phase régulière telle que la solution désordonnée, et le liquide la formule (46) prend la forme :

$$G^\alpha = RT(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b) + x_a G_a^0 + x_b G_b^0 + G^{ex} \quad (\text{III.50})$$

III.5.2.b. L'état d'équilibre

Un système est dit en état d'équilibre, lorsque les variables de l'état conservent des valeurs constantes au cours de temps, en chaque point de système. Dans ce cas l'énergie interne de système est minimale et l'état d'équilibre caractérisé, à température et pression constante, par une enthalpie libre minimale [76]

$$dG_{T,P} = 0 \quad (\text{III.51})$$

D'après l'équation (III.31), puisque T et P constantes, la condition d'équilibre s'écrit sous la forme :

$$\sum_{i=1}^t \mu_i dN_i = 0 \quad (\text{III.52})$$

Pour un système à deux constituants A, B et deux phases S et L on a [74] :

$$\mu_A^S = \mu_A^L \quad \text{et} \quad \mu_B^S = \mu_B^L \quad (\text{III.53})$$

En général, pour que soit un système composé de N constituants indépendants répartis dans F phases en état d'équilibre, il faut qu'ils vérifient les conditions suivantes :

- Condition d'équilibre thermique :

$$T^\alpha = T^\beta = \dots T^f \quad (\text{III.54})$$

- Condition d'équilibre mécanique :

$$P^\alpha = P^\beta = \dots P^f \quad (\text{III.55})$$

- Condition d'équilibre chimique :

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots \mu_1^f$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots \mu_i^f \quad (\text{III.56})$$

$$\mu_N^\alpha = \mu_N^\beta = \dots \mu_N^f$$

Tandis que les relations (III.54) et (III.55) expriment respectivement les égalités des températures et des pressions des f phases coexistantes, les relations (III.56) traduisant l'égalité des potentiels chimiques pour chaque constituant choisi réparti entre les f phases présent à l'état d'équilibre.

III.6. Condition de stabilité

L'équilibre peut être stable, métastable ou instable. *Le système est dit **stable*** : si la variation d'une ou de plusieurs variable d'état entraîne un retour spontané à l'état initiale. *Il est **métastable*** : s'il ne possède qu'une stabilité relative, en effet, il existe au moins un état de plus grande stabilité vers lequel il évoluera irréversiblement. ***Instable*** : la moindre variation détruit l'équilibre.

On dit que le système est en équilibre stable quand son enthalpie libre a la plus faible valeur possible compatible avec les conditions extérieures imposées. Cette condition s'écrit sous sa forme générale comme suit :

$$d^2G \geq 0 \quad (\text{III.57})$$

Donc, d'après équation (III.32) on a :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^f \mu_i dN_i \geq 0$$

Pour un système isobare et isotherme cette condition s'écrit :

$$\sum_i^t \mu_i dN_i \geq 0 \quad (\text{III.58})$$

Et la condition de stabilité d'une phase φ s'écrit sur la forme suivante :

$$\frac{\partial^2 G^\varphi}{\partial x^2} \geq 0$$

La condition limite $\frac{\partial^2 G^\varphi}{\partial x^2} = 0$ s'appelle la condition spinodale. Sépare le domaine de la concentration d'une phase stable de celui de la phase instable.

III.7. L'activité

Les éléments qui constituent un mélange ont une tension de vapeur qui, à l'état pur, est fonction de la température appelée P_i^0 . Lorsqu'un élément contient un autre élément en solution sa tension de vapeur devient P_i inférieur à P_i^0

Le rapport entre P_i^0 et P_i est appelé l'activité :

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} \quad (\text{III.59})$$

La connaissance de la valeur de l'activité nous permet d'avoir la tendance d'un élément à s'échapper de la phase qui le contient.

Et l'enthalpie libre molaire est donnée par :

$$G_i^m = RT \ln a_i \quad (\text{III.60})$$

– Dans le cas des solutions solides idéales, l'activité égale à la concentration atomique de l'élément (i) puisque la tension de vapeur de l'élément (i) varie linéairement en fonction de la concentration x d'où P_i^0 c'est-à-dire :

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} = x_i \quad (\text{Loi de Raoult}) \quad (\text{III.61})$$

Pour une solution diluée les changements des propriétés thermodynamique, lors de l'introduction du soluté, sont proportionnels à la concentration atomique. Et l'activité est donnée par l'expression suivante :

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (\text{Loi de Henry}) \quad (\text{III.62})$$

γ_i : Coefficient d'activité du constituant i dans le mélange, qui exprime les déviations de l'activité d'un constituant par rapport à l'idéalité. Ce coefficient dépend des concentrations des éléments présents dans la solution, mais tend à être constant dans les solutions très diluées.

III.8. Relation entre les courbes d'enthalpie libre et les diagrammes

La connaissance acquise des courbes d'enthalpie libre des différentes phases susceptibles d'apparaître dans un alliage, nous permet, en principe, de connaître le nombre et la composition des phases qui coexistent dans cet alliage lorsque celui-ci est dans un état d'équilibre à une température donnée. Il suffit de superposer sur un même diagramme les courbes d'enthalpie libre des différentes phases et de tracer les tangentes communes.

III.8.1. Les alliages présentant une miscibilité totale (cas d'un seul fuseau)

Pour que les deux métaux soient miscibles en toute proportion dans l'état liquide et l'état solide, il faut qu'ils possèdent la même structure cristalline. Et les atomes aient une taille assez voisine et la même valence. Toutes ces conditions, qui sont nécessaires mais insuffisante, sont traduites par les règles de Hume-Rothery [14].

Dans ce type de diagramme où les alliages sont miscibles en toute proportion (figure II.6.a). La phase liquide est le plus stable dans le domaine qui se trouve au-dessus de point de fusion de constituant le moins fusible et la courbe G du solide serait entièrement au-dessus de celle du liquide, tandis que au-dessous de point de fusion de constituant la plus fusible c'est la phase liquide qu'est le plus stable et la position de courbe de G serait l'inverse du premier cas. Entre les deux points de fusion des métaux purs constitutifs on trouve un domaine diphasé en forme d'un fuseau constitué d'une phase solide et une phase liquide. Pour connaître les concentrations remarquantes la limite entre le domaine biphasé et la phase liquide d'une part et entre la phase solide et la phase biphasé d'autre part, à une température T_1 il suffit de tracer la tangente commune aux courbes d'enthalpie libre des deux phases (figure III.6.b). Aux points de fusion des métaux purs constitutifs on a :

$$g_A^L = g_A^S \text{ à } T=T_A \quad \text{et} \quad g_B^L = g_B^S \text{ à } T=T_B$$

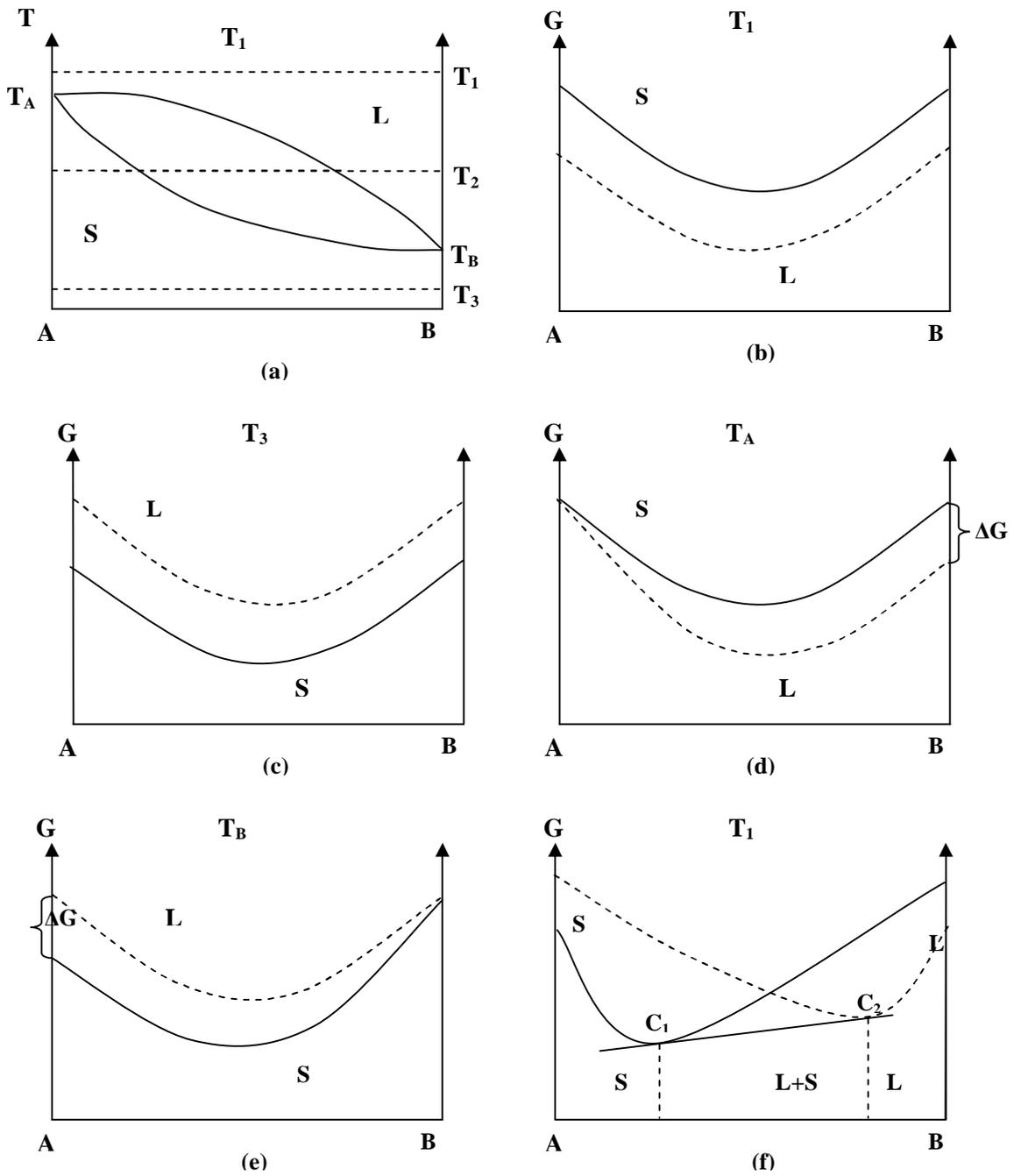


Figure III.6: (a)-Diagramme d'équilibre d'un système présentant une miscibilité totale,
 (c, d, e, f) Courbes d'enthalpie libre

III.8.2. Diagramme des alliages présentant une miscibilité limitée à état solide et totale à l'état liquide (eutectique ou péritectique)

Dans ces alliages trois types de phase pouvant coexister en équilibre (liquide, solide α , solide β), α et β sont supposés être deux systèmes différents [77] (figure III.7). Pour établir le diagramme d'équilibre de cet alliage il suffit de superposer sur la même diagramme les trois courbes d'enthalpie libre des différents phase (α , β , liquide) et de tracer les tangentes communes qui déterminent les étendues des domaines monophasé, biphasé et triphasé. A une température T_3 (figure III.8.c), il existe deux tangentes communes à ces courbes qui déterminent deux domaines biphasés différents ($\alpha + L$, $\beta + L$). En abaissant encore la température, les pentes des deux tangentes se rapprochent l'un de l'autre jusqu'à une température T_4 pour la quelle les deux tangentes se confondent (figure III.8.d). A cette température qui est la température eutectique les trois courbes d'enthalpie libre en la même tangente commune.

Pour les diagrammes péritectique (figure III.9.a) la position relative des trois courbes d'enthalpie libre sera différente par rapport au cas précédente, la courbe de la phase liquide étant à une extrémité du diagramme. Comme dans le cas d'équilibre eutectique, à la température péritectique les deux tangentes se confondent en une seule.

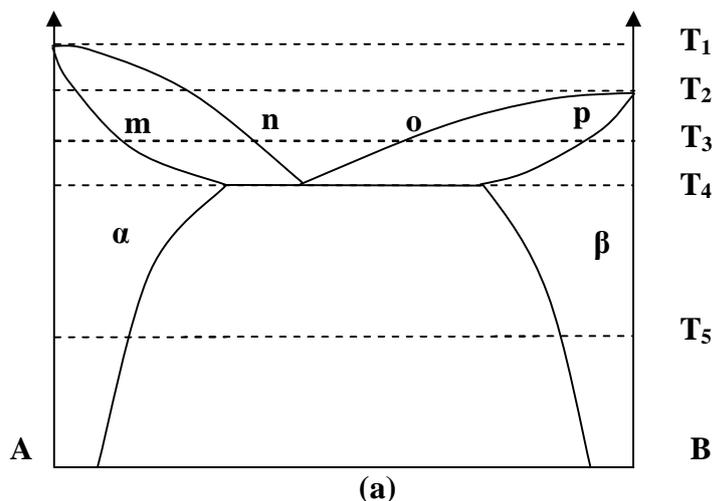


Figure III.7: (a) Le diagramme de phase d'un système présenté une miscibilité limitée (eutectique)

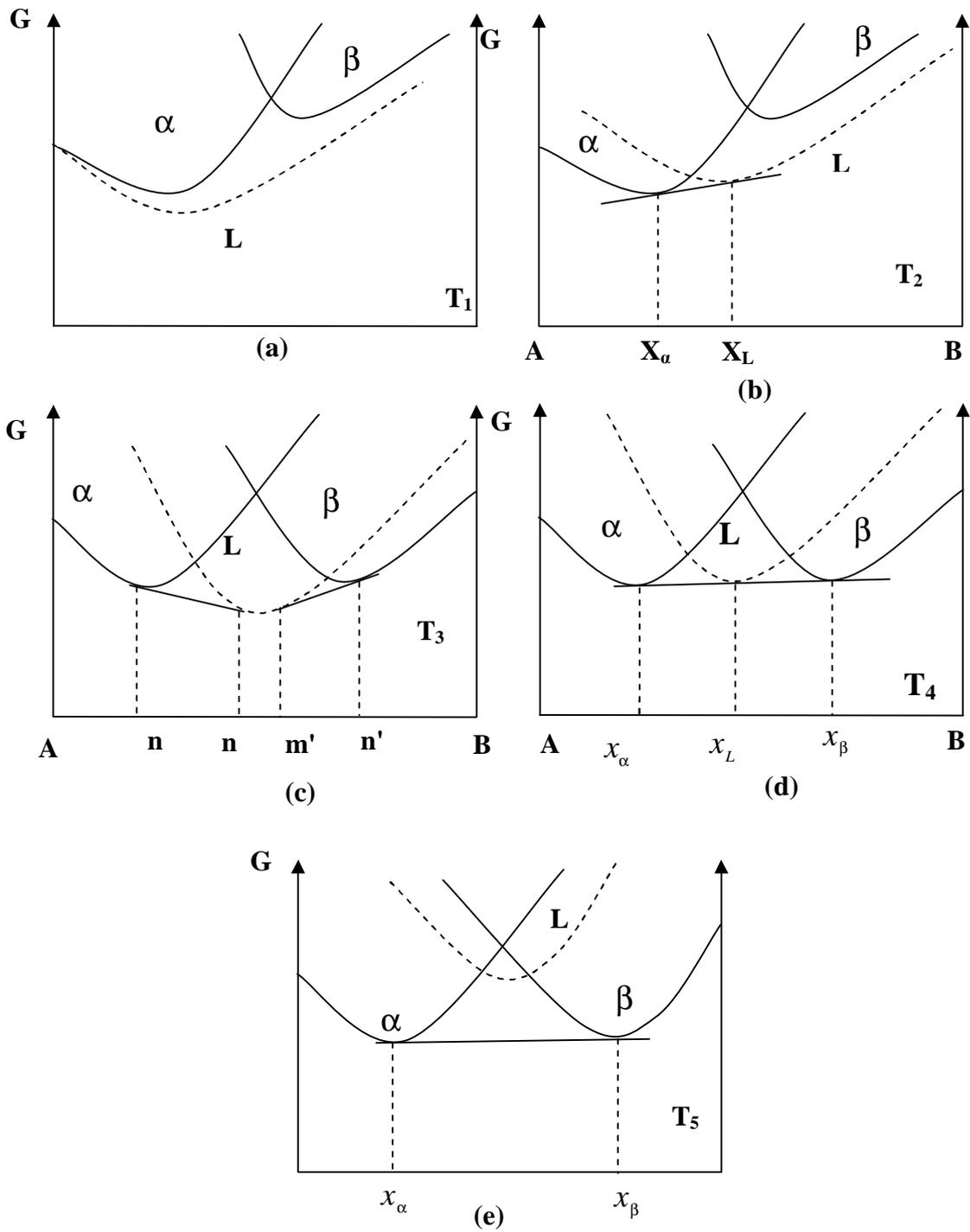


Figure III.8: Variation de l'enthalpie libre des solution solide A-B, liquides et solides, dans des différents temperature, en fonction de la composition de l'alliages, dans les cas d'un diagramme présentant un eutectique

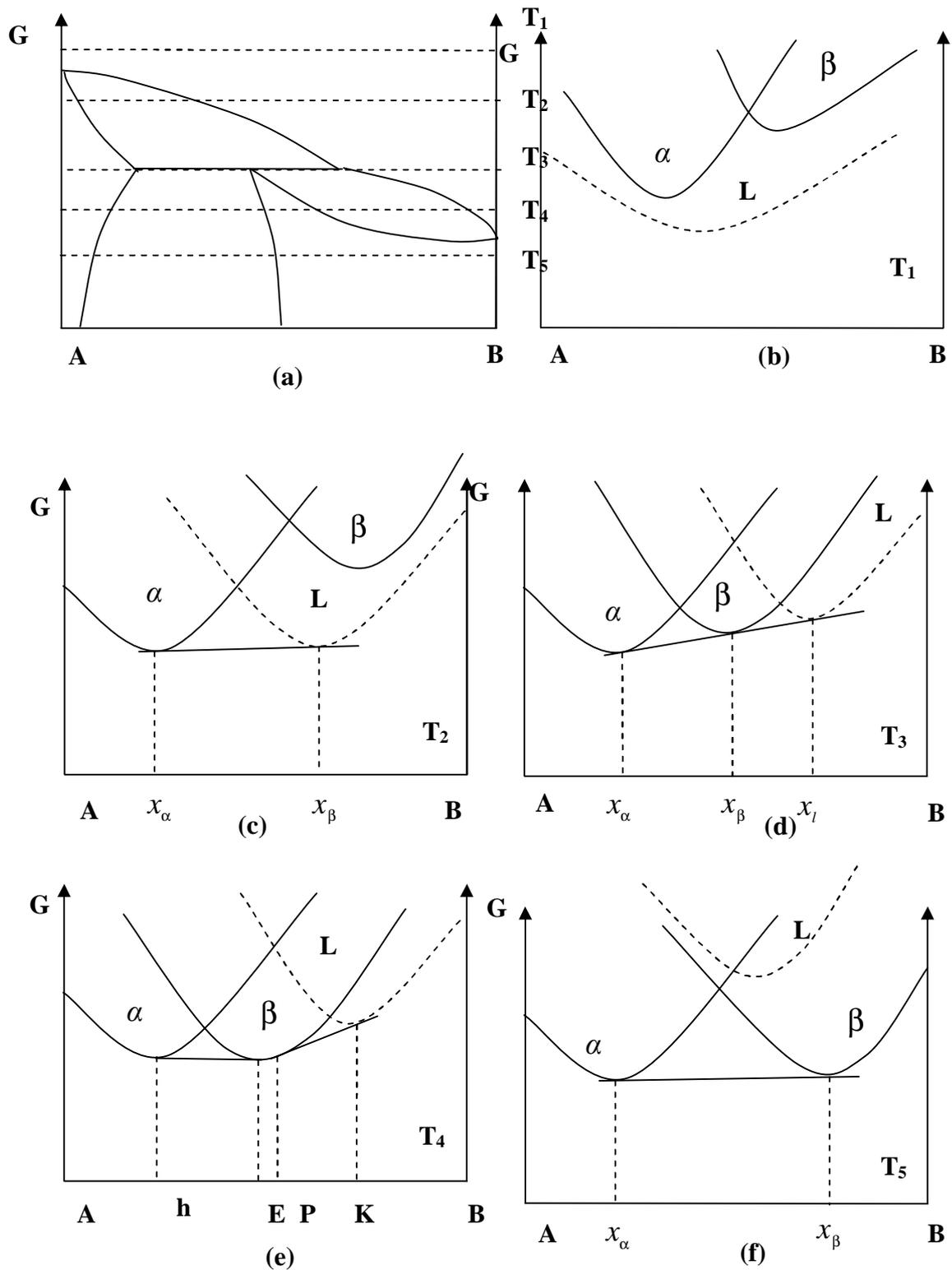


Figure III.9: (a) diagramme d'équilibre de phase péritectique, (b, c, d, e, f) variation de l'enthalpie libre des solutions solide A-B, liquides et solides, dans des différentes températures, en fonction de la composition des alliages, dans le cas d'un diagramme présentant un péritectique.

Chapitre IV
Modélisation et calcul des diagrammes de
phases

IV.1. Introduction

Les diagrammes de phases sont des représentations graphiques des phases présentes dans un système métalliques en fonction de température, pression et des concentrations des composants constitutifs. Donc un diagramme est une représentation graphique des conditions thermodynamique d'équilibre (Restrepo, 1998) [78]. Les alliages à deux composants à la pression constante peuvent être présentés sous la forme bien connue des diagrammes de phases binaires. Pour les alliages à trois composants, une dimension additionnelle est nécessaire pour une représentation complète, et habituellement les systèmes ternaires sont présentés par des séries des sections ou de projection.

Les diagrammes de phases peuvent être établis expérimentalement grâce à l'analyse thermique. Cette méthode repose sur l'enregistrement de la température d'un corps pur ou d'un alliage lors de son chauffage ou de son refroidissement. On peut aussi les calculer à partir des données thermodynamique (l'enthalpie libre, l'enthalpie, l'entropie).

IV.2. L'enthalpie libre dans les différentes phases

Dans un alliage binaire composé de deux constituants A, B, l'enthalpie libre des deux phases α et β référées aux corps purs de ces constituants de structure Φ_A et Φ_B s'écrivent pour une solution substitutionnelle comme suit :

- $g_\alpha = g_\alpha^{ex} + RT(x_\alpha \log x_\alpha + (1-x_\alpha) \log(1-x_\alpha)) + x_\alpha g_B^{\Phi_B \rightarrow \alpha} + (1-x_\alpha) g_A^{\Phi_A \rightarrow \alpha}$ (IV.1)

- $g_\beta = g_\beta^{ex} + RT(x_\beta \log x_\beta + (1-x_\beta) \log(1-x_\beta)) + x_\beta g_B^{\Phi_B \rightarrow \beta} + (1-x_\beta) g_A^{\Phi_A \rightarrow \beta}$ (IV.2)

Et pour une solution de type interstitielle g_α et g_β , prennent la forme suivante :

- $g_\alpha = g_\alpha^{ex} + RT(x_\alpha \log \frac{x_\alpha}{1-2x_\alpha} + (1-x_\alpha) \log(\frac{1-x_\alpha}{1-2x_\alpha})) + x_\alpha g_B^{\Phi_B \rightarrow \alpha} + (1-x_\alpha) g_A^{\Phi_A \rightarrow \alpha}$ (IV.3)

- $g_\beta = g_\beta^{ex} + RT(x_\beta \log \frac{x_\beta}{1-2x_\beta} + (1-x_\beta) \log(\frac{1-x_\beta}{1-2x_\beta})) + x_\beta g_B^{\Phi_B \rightarrow \beta} + (1-x_\beta) g_A^{\Phi_A \rightarrow \beta}$ (IV.4)

Avec g_α^{es} (g_β^{es}) : l'enthalpie libre d'excès de la phase α (β).

$g_B^{\Phi_B \rightarrow \alpha}$ et $g_A^{\Phi_A \rightarrow \alpha}$ ($g_B^{\Phi_B \rightarrow \beta}$, $g_A^{\Phi_A \rightarrow \beta}$): l'enthalpie libre de transition des constituant purs A et B entre la structure Φ_A et Φ_B .

IV.3. La détermination des limites des phases

Les équations des limites de phase sont déterminées à partir des conditions d'équilibres :

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad (\text{IV.5})$$

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta \quad (\text{IV.6})$$

Suivant l'identité d'Euler nous savons que l'enthalpie libre de chaque phase est donnée par la formule suivante:

$$G^\phi = \sum N_i g_i^\phi \quad (\text{IV.7})$$

Où $N = N_A + N_B$ est le nombre totale d'atomes dans les alliages.

g^ϕ : est l'enthalpie libre molaire de la phase ϕ

D'après l'équation d'équilibre on peut écrire (IV.7) sous la forme suivante :

$$G^\phi = N g^\phi \quad (\text{IV.8})$$

Le potentiel chimique est donné par :

$$\mu_i^\phi = \frac{\partial G^\phi}{\partial N_i} \quad (\text{IV.9})$$

$$\Rightarrow \mu_i^\phi = g^\phi + N \frac{\partial g^\phi}{\partial N_i} \quad (\text{IV.10})$$

D'autre part, la fraction atomique du constituant (i) est donnée par :

$$x_i = \frac{N_i}{N} \quad \Rightarrow \quad dx_i = \frac{N - N_i}{N^2} dN_i \quad (\text{IV.11})$$

Après le changement de variable l'équation (IV.10) prend la forme suivante :

$$\mu_i^\phi = g^\phi + \frac{N - N_i}{N} \frac{\partial g^\phi}{\partial x_i} \quad (\text{IV.12})$$

Pour un système composé de deux éléments A et B on obtient :

$$\mu_A^\phi = g^\phi + x_B^\phi \frac{\partial g^\phi}{\partial x_A} \quad (\text{IV.13})$$

$$\mu_B^\phi = g^\phi + (1 - x_B^\phi) \frac{\partial g^\phi}{\partial x_B} \quad (\text{IV.14})$$

Donc les conditions d'équilibres données par (IV.5) et (IV.6) prennent les formes suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} g^\alpha + x_B^\alpha \frac{\partial g^\alpha}{\partial x_A^\alpha} = g^\beta + x_B^\beta \frac{\partial g^\beta}{\partial x_A^\beta} \\ g^\alpha + (1 - x_B^\alpha) \frac{\partial g^\alpha}{\partial x_B^\alpha} = g^\beta + (1 - x_B^\beta) \frac{\partial g^\beta}{\partial x_B^\beta} \end{array} \right. \quad (\text{IV.15})$$

Qui en peut l'écrire sous la forme:

$$\left\{ \begin{array}{l} g^\alpha(x_A^\alpha, T) = g^\beta(x_B^\beta, T) + (x_B^\beta - x_B^\alpha) \frac{\partial g^\alpha}{\partial x_A^\alpha} \\ \frac{\partial g^\alpha}{\partial x_A^\alpha} = \frac{\partial g^\beta}{\partial x_B^\beta} \end{array} \right. \quad (\text{IV.16})$$

Les potentiels chimiques pour les deux constituants dans les deux phases α et β de type substitutionnel sont donnés par :

$$\mu_A^\alpha = g_\alpha^{ex} + x_B^\alpha \left(\frac{\partial g_\alpha^{ex}}{\partial x_A^\alpha} \right) + RT \log(1 - x_B^\alpha) + g_A^{\Phi_A \rightarrow \alpha} \quad (\text{IV.17})$$

$$\mu_A^\beta = g_\beta^{ex} + x_B^\beta \left(\frac{\partial g_\beta^{ex}}{\partial x_A^\beta} \right) + RT \log(1 - x_B^\beta) + g_A^{\Phi_A \rightarrow \beta} \quad (\text{IV.18})$$

$$\mu_B^\alpha = g_\alpha^{ex} + (1 - x_B^\alpha) \left(\frac{\partial g_\alpha^{ex}}{\partial x_B^\alpha} \right) + RT \log(x_B^\alpha) + g_B^{\Phi_A \rightarrow \alpha} \quad (\text{IV.19})$$

$$\mu_B^\beta = g_\beta^{ex} + (1 - x_B^\beta) \left(\frac{\partial g_\beta^{ex}}{\partial x_B^\beta} \right) + RT \log(x_B^\beta) + g_B^{\Phi_A \rightarrow \alpha} \quad (\text{IV.20})$$

Si on introduit (IV.17, IV.18, IV.19, IV.20) dans l'équation (IV.5) et (IV.6) en obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} g_\alpha^{ex} - g_\beta^{ex} + x_B^\alpha \left(\frac{\partial g_\alpha^{ex}}{\partial x_A^\alpha} \right) - x_B^\beta \left(\frac{\partial g_\beta^{ex}}{\partial x_A^\beta} \right) = RT \log(1 - x_B^\beta) - RT \log(1 - x_B^\alpha) + g_A^{\Phi_A \rightarrow \beta} - g_A^{\Phi_A \rightarrow \alpha} \\ g_\alpha^{ex} - g_\beta^{ex} + (1 - x_B^\alpha) \left(\frac{\partial g_\alpha^{ex}}{\partial x_B^\alpha} \right) - (1 - x_B^\beta) \left(\frac{\partial g_\beta^{ex}}{\partial x_B^\beta} \right) = RT \log(x_B^\beta) - RT \log(x_B^\alpha) + g_B^{\Phi_A \rightarrow \alpha} - g_B^{\Phi_A \rightarrow \alpha} \end{array} \right.$$

La résolution de ce système, à une température donnée T , est possible si les deux fonctions g_α^{es} et g_β^{es} sont analytiquement connus. Par contre, si les valeurs $x^\alpha(T), x^\beta(T)$ sont connues dans un intervalle de température donnée, on ne peut pas résoudre ce système de deux d'équations puisque on a quatre inconnus $\frac{\partial g_\alpha^{ex}}{\partial x^\alpha}, \frac{\partial g_\beta^{ex}}{\partial x^\beta}, g_\alpha^{es}$ et g_β^{es} .

Pour avoir la possibilité de déterminer de ces inconnues, il faut développer analytiquement les fonctions g_α^{es} et g_β^{es} en fonction de température et de composition.

IV.4. Approximation de l'enthalpie libre

Pour les phases stœchiométrie ou les valeurs expérimentales de la capacité calorifique (C_p) est bien déterminé. Il est préférable d'exprimer leurs énergies de Gibbs directement rapportée à la référence standard d'élément comme suit :

$$G_m^{A_1-xB_x} - (1-x)H_A^{SER} - xH_B^{SER} = a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + \dots \quad (IV.22)$$

Où les coefficients c et d sont reliés à C_p par la relation de la forme [68] :

$$C_p = -c - 2dT + \dots$$

Pour des phases où la capacité calorifique est inconnue on peut admettre que $C_p = 0$ (règle de Neumann –Kopp) et l'enthalpie libre on peut la donner par :

$$G_m^{A_1-xB_x} = (1-x)G_A^\phi + xG_B^\phi + a + bT \quad (IV.23)$$

Où G_i^ϕ est l'énergie molaire de Gibbs de l'élément pur i dans la structure ϕ , a et b sont, respectivement, l'enthalpie et l'entropie de formation des composants A et B dans les structures ϕ_A, ϕ_B .

Pour une solution solide, en utilisant en général le modèle de solution solide substitutionnelle. Comme on a vu au chapitre précédent, l'enthalpie libre de solution de phase ϕ est donnée par :

$$G^\alpha = G^{ref} + G^{id} + G^{ex}$$

L'enthalpie libre d'excès G^{ex} qui est utilisé pour caractériser la déviation de la solution solide réelle de celle idéale, et son expression est donnée suivant le modèle Redlich- Kister :

$$G^{excès} = x_A x_B \sum_{k=0}^n {}^k L_{AB}^{\phi} (x_A - x_B)^k \quad (IV.24)$$

Où ${}^k L_{AB}^{\phi}$ et k^{eme} paramètre de l'interaction entre les atomes de A et B, il dépend de la température et ça forme peut être donnée par la formule suivante [67] :

$${}^k L_{AB}^{\phi} = a_k + b_k T + c_k T \ln T \quad (IV.25)$$

a_k, b_k et c_k sont les coefficients ajustables du développement à calculer ils représentent la contribution de l'enthalpie et l'entropie d'excès respectivement et ils sont indépendants de la température.

Donc l'enthalpie libre de la phase ϕ pour une solution de type substitutionnelle s'écrit :

$$G = RT((1-x)\ln(1-x) + x\ln x) + x(1-x) \sum_{k=0}^n {}^k L_{AB}^{\phi} (1-2x)^k + (1-x)g_A^{w \rightarrow \phi} + xg_B^{w \rightarrow \phi} \quad (IV.26)$$

$g_A^{w \rightarrow \phi}, g_B^{w \rightarrow \phi}$ sont l'enthalpie libre de transition des constituants purs A et B respectivement entre la structure ϕ et la structure de référence.

IV.5. L'expression des grandeurs thermodynamique de chaque type de solution

IV.5.a. La phase liquide

La solution liquide est prise toujours comme une solution solide de substitution et l'enthalpie libre pour ce type solution est donnée par :

$$G = RT((1-x)\ln(1-x) + x\ln x) + x(1-x) \sum_{k=0}^n {}^k L_{AB}^{\phi} (1-2x)^k + K_L^A (1-x)g_A^{fu} + K_L^B xg_B^{fu} \quad (IV.27)$$

Avec :

g_A^{fu}, g_B^{fu} : sont l'enthalpie libre de fusion du constituant A et B respectivement.

K_L^A, K_L^B : sont des constantes qui valent 0 ou 1 suivant que les états de références sont liquide ou solide.

L'enthalpie et l'entropie intégrale sont obtenues les relations suivantes :

$$H = -\frac{\partial\left(\frac{g(x,T)}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = x(1-x)\sum_{i=0}^p (a_i - c_i T)(1-2x)^i + K_L^A(1-x)h_A^{fu} + K_L^B x h_B^{fu} \quad (\text{IV.28})$$

$$S = -\frac{\partial g(x,T)}{\partial T} = -R(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) + x(1-x)\sum_{i=0}^p (b_i + c_i(1 \ln T))(1-2x)^i \quad (\text{IV.29})$$

IV.5.b. Phase solide non stœchiométrique

Les grandeurs thermodynamique d'une solution solide sont analogues à ceux de la phase liquide sauf qu'il y a un terme à ajouter résultant de l'effet que la solution solide n'est pas toujours isomorphe aux états des corps purs solide, l'enthalpie libre intégrale pour une solution de type substitutionnelle s'écrit sous la forme suivante :

$$G^{excès} = RT((1-x)\ln(1-x) + x\ln x) + x(1-x)\sum_{k=0}^n L_{AB}^\phi (1-2x)^k - K_L^A(1-x)g_A^{fu} - K_L^B x g_B^{fu} + (1-x)g_A^\phi + xg_B^\phi \quad (\text{IV.30})$$

IV.6. Mise en équation des données

IV.6.1. Nature des inconnues à déterminer

Le développement de l'enthalpie libre d'excès d'une phase ϕ jusqu'à un ordre n introduit $2(n+1)$ coefficients, si nous avons P phase non stœchiométrique dans un diagramme expérimental nous aurons $\sum_{i=1}^P 2(n^i + 1)$ coefficients à déterminer, ou n^i est l'ordre de développement de l'enthalpie libre d'excès de la phase i . Généralement, pour les phases solides les grandeurs de transition $g_A^{\Phi_A \rightarrow \alpha}$ et $g_B^{\Phi_B \rightarrow \alpha}$ sont inconnues et seront calculées. De plus, si le diagramme de phases contient des composés définis et leurs grandeurs de formation sont inconnues il faut les estimer.

L'optimisation de toutes ces inconnues est possible grâce à un ensemble d'équations construit à partir d'un certain nombre de données expérimentales.

IV.6.2. Types des données

Quatre types de données sont utilisés pour déterminer les enthalpies libres des différentes phases coexistantes dans un diagramme d'équilibre.

IV.6.2.a. Données relatives aux corps purs

L'enthalpie et l'entropie de fusion, température de fusion, enthalpie et entropie des transitions allotropiques, et les températures des transitions allotropiques.

IV.6.2.b. Données relatives aux composés définis

Enthalpie et entropie de formation des composés si elles sont connues.

IV.6.2.c. Données thermodynamiques relatives aux phases

Les enthalpies, les entropies et les enthalpies libres intégrales ou partielles des phases coexistantes. Puisque les grandeurs thermodynamiques expérimentales des phases solides sont souvent ignorées, nous ne prendrons dans nos calculs que les grandeurs intégrales et partielles des phases liquides.

IV.6.2.d. Données relatives aux diagrammes d'équilibres expérimentaux

Les points (x, T) extraits du diagramme établi expérimentalement.

IV.7. Les différentes équations déterminant les cas d'équilibre

Suivant la nature de phase (stoechiométrique ou non), l'équilibre entre deux phases est traduit par une ou deux équations.

Dans ce qui suit on donne les différents cas d'équilibre qu'on peut les trouver, on concède que les solutions sont de type substitutionnel.

IV.7.1. Cas de deux types non stœchiométriques

Dans ce cas (figure IV.1), l'équilibre est traduit par deux équations:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{g^\alpha(x^\alpha, T) - g^\beta(x^\beta, T)}{x^\alpha - x^\beta} = \frac{\partial g^\alpha(x^\alpha, T)}{\partial x^\alpha} \\ \frac{g^\alpha(x^\alpha, T) - g^\beta(x^\beta, T)}{x^\alpha - x^\beta} = \frac{\partial g^\beta(x^\beta, T)}{\partial x^\beta} \end{array} \right. \quad (\text{IV.31})$$

Si on remplace $g(x, T)$ par sa valeur donnée par l'équation (IV.30) on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} RT \left[y \ln \frac{x}{y} + (1-y) \ln \left(\frac{1-x}{1-y} \right) \right] + (x^2 - 2xy + y) \sum L_{AB}^\alpha (1-2x)^i + y(1-y) \sum L_{AB}^\beta (1-2y)^i \\ + [2x(1-x)(x-y)] \sum i L_{AB}^\alpha (1-2x)^{i-1} + (1-y)(g_A^\alpha + g_A^\beta) + y(g_B^\alpha + g_B^\beta) = 0 \\ \\ RT \left[x \ln \frac{y}{x} + (1-y) \ln \left(\frac{1-y}{1-x} \right) \right] + (y^2 - 2xy + x) \sum L_{AB}^\alpha (1-2y)^i + x(1-x) \sum L_{AB}^\beta (1-2x)^i \\ + [2y(1-y)(y-x)] \sum i L_{AB}^\alpha (1-2y)^{i-1} + (1-x)(g_A^\alpha + g_A^\beta) + x(g_B^\alpha + g_B^\beta) = 0 \end{array} \right.$$

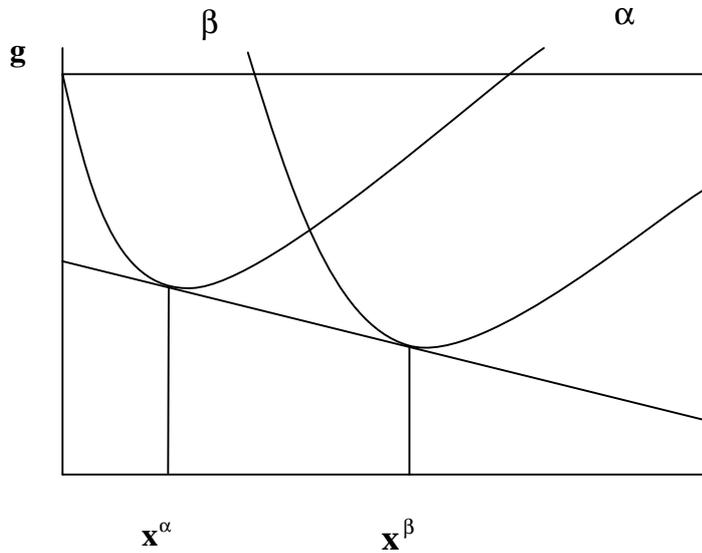


Figure IV.1: Equilibre entre deux phases non stœchiométriques

IV.7.2. Cas d'équilibre entre une phase stœchiométrique et une phase non stœchiométrique

Si on suppose que la phase α n'est pas stœchiométrique et la phase β est stœchiométrique (figure IV.2 et figure IV.3), l'équilibre entre ces deux phases est décrit par une seule équation.

$$\frac{g^\alpha(x,T) - g^\beta(x_\beta,T)}{x - x_\beta} = \frac{\partial g^\alpha(x,T)}{\partial x} \quad (\text{IV.32})$$

La phase stœchiométrique β peut être un composé défini, un constituant pur A ou B

IV.7.2.1. Cas où β est d'un composé défini

Dans ce cas l'enthalpie libre du composé défini est donnée par:

$$g_B^c = H_c + S_c T \quad (\text{IV.33})$$

Si en le remplace dans (IV.32) en obtient l'équation suivante:

$$RT[c \ln x + (1-c) \ln(1-x)] + (x^2 - 2xc + c) \sum L_{AB}^\alpha (1-2x)^i \quad (\text{IV.34})$$

$$+ [2x(1-x)(x-c)] \sum i L_{AB}^\alpha (1-2x)^{i-1} + (1-c)(g_A^\alpha - K_L^A g_A^{fu}) + c(g_B^\alpha - K_L^B g_B^{fu}) - H_c + TS_c = 0$$

Où : H_c et S_c sont l'enthalpie et l'entropie de formation du composé défini.

c est la composition du composé défini.

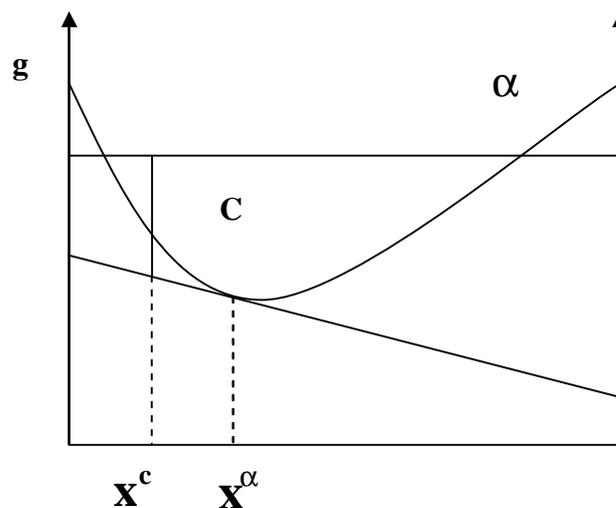


Figure IV.2: Equilibre entre une phase stœchiométrique et un composé défini

IV.7.2.2. Cas où β est un constituant pur

Ce cas est présenté par la figure IV.3

$$RT[y \ln x + (1-y) \ln(1-x)] + (x^2 - 2xy + y) \sum L_{AB}^{\alpha} (1-2x)^i \quad (IV.35)$$

$$+ [2x(1-x)(x-y)] \sum i L_{AB}^{\alpha} (1-2x)^{i-1} + (1-y)(g_A^{\alpha} - g_A^{\beta}) + y(g_B^{\alpha} - g_B^{\beta}) = 0$$

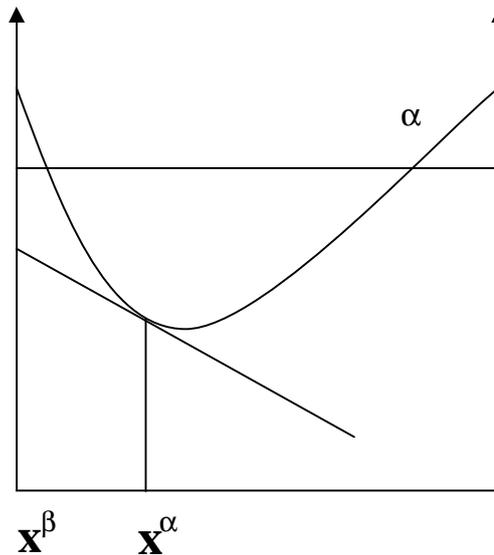


Figure IV.3: Equilibre entre une phase stoechiométrique et une phase non stoechiométrique

IV.8. Résolution du système d'équation surdéterminé.

IV.8.1. Méthode de résolution

Le système de n équations construit à partir des différents types de données expérimentales décrites dans le paragraphe précédent, et qui contient m inconnu, avec $n > m$ (système surdéterminé), n'a pas de solution exacte. Ce système s'écrit:

$$y^* = c_1 f_1(x_1) + c_2 f_2(x_2) + c_3 f_3(x_3) + \dots + c_m f_m(x_m) \quad \mathbf{i} = \overline{1, n} \quad (IV.36)$$

Où:

c_i : Les inconnues à déterminer.

$f_i(x_i)$: Des coefficients connus.

Ce système linéaire surdéterminé s'écrit, si en employant la notation matricielle, sous la forme suivant:

$$Y^* = FC \quad (IV.37)$$

Où

$$F = \begin{bmatrix} f_1(x_1) & f_2(x_1) & f_3(x_1) & \dots & f_m(x_1) \\ f_1(x_2) & f_2(x_2) & f_3(x_2) & \dots & f_m(x_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_1(x_n) & f_2(x_n) & f_3(x_n) & \dots & f_m(x_n) \end{bmatrix}, \quad C = \begin{bmatrix} C \\ C \\ \vdots \\ C \end{bmatrix}, \quad Y^* = \begin{bmatrix} y_1^* \\ y_2^* \\ \vdots \\ y_n^* \end{bmatrix}$$

L'erreur commise au point i en approximation la valeur mesurée y_i par y_i^* s'écrit :

$$e_i = y_i - y_i^* \quad (\text{IV.38})$$

En combinant les relations (IV.38) et (IV.36) on obtient :

$$e_i = y_i - \sum_{j=1}^m c_j f_j(x_i) \quad (\text{IV.39})$$

La résolution du système (IV.39) au sens des moindres carrés consiste à rendre minimal la quantité scalaire [80].

$$z = \sum_{i=1}^n e_i^2 \quad (\text{IV.40})$$

Pour qu'il soit z minimal pour les coefficients c il faut que les dérivées de z par rapport à c_i égale à zéro :

$$\frac{\partial z}{\partial c_i} = 0 \quad i=1,2,\dots,m \quad (\text{IV.41})$$

Si on remplace z et e par leurs valeurs donnée par (IV.41) et (IV.39) respectivement on obtient :

$$\sum_{i=1}^n \left[y_i - \sum_{j=1}^m c_j f_j(x_i) \right] f_k(x_i) = 0 \quad (\text{IV.42})$$

Soit:

$$\sum_{i=1}^n y_i f_k(x_i) = \sum_{j=1}^m c_j \left[\sum_{i=1}^n f_j(x_i) f_k(x_i) \right] \quad K = \overline{1, m} \quad (\text{IV.43})$$

On définit:

$$b_K = \sum_{i=1}^n y_i f_K(x_i) \quad K = \overline{1, m} \quad (\text{IV.44})$$

$$a_{KJ} = \sum_{i=1}^n f_j(x_i) f_K(x_i) \quad K = \overline{1, m} \quad J = \overline{1, m} \quad (\text{IV.45})$$

Donc le système (IV.42) s'écrit sous la forme suivante :

$$\sum_{J=1}^m a_{KJ} c_J = b_K \quad K = \overline{1, m} \quad (\text{IV.46})$$

On peut l'écrire sous la forme développée

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \dots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{21} & a_{21} & \dots & a_{2m} \\ \cdot & & & & \\ \cdot & & & & \\ a_{n1} & a_{n1} & a_{n1} & \dots & a_{nm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ c_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ b_m \end{bmatrix}$$

Il ne reste qu'à résoudre le système linéaire et déterminer les coefficients (c_i).

IV.8.2. La résolution du système avec des équations pondérées

Pour obtenir des résultats plus précis on multiplie chaque équation de système (IV-42) par un facteur poids w_k . Le choix de ce dernier dépend de notre certitude des données, en effet si on veut que la solution approchée de ce système satisfasse mieux la $j^{\text{ième}}$ équation qu la $i^{\text{ième}}$ équation, on donne un poids w_j plus grand à la $j^{\text{ième}}$ équation qu'à la $i^{\text{ième}}$ [81].

La meilleure solution est celle qui rend minimale la quantité:

$$z = \sum_{i=1}^n e_i^2 W_i \quad (\text{IV.47})$$

Où $W_i > 0$ sont les poids des différentes équations.

Donc

$$\frac{\partial z}{\partial c_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (\text{IV.48})$$

Après la dérivation, on trouve le système:

$$\sum_{j=1}^n a'_{kj} c_j = b'_k \quad K = \overline{1, m} \quad (\text{IV.49})$$

Avec

$$b'_k = \sum_{i=1}^n y_i f_k(x_i) W_i \quad K = \overline{1, m} \quad (\text{IV.50})$$

$$a'_{kj} = \sum_{i=1}^n f_j(x_i) f_k(x_i) W_i \quad K = \overline{1, m} \quad j = \overline{1, m} \quad (\text{IV.51})$$

IV.9. La restitution du diagramme de phases

Après la détermination des coefficients ajustables des phases non stoechiométriques, le calcul des enthalpies libres des différentes phases présentes dans le diagramme de phases est possible, ceci nous permet de restituer ce diagramme. Pour cela, il faut, en premier lieu, calculer tous les équilibres possibles stables et métastables ensuite on sélectionne les équilibres stables.

IV.9.1. Calcul des points d'équilibre stables et métastables

Les points d'équilibre stable ou métastable entre deux phases à une température donnée T_0 sont calculés en écrivant les équations d'équilibre entre ces deux phases.

IV.9.1.1. L'équilibre entre deux phases non stoechiométriques

Dans ce cas, l'équilibre est décrit par les deux équations:

$$\begin{cases} \frac{g^\alpha(x^\alpha, T) - g^\beta(x^\beta, T)}{x^\alpha - x^\beta} = \frac{\partial g^\alpha(x^\alpha, T)}{\partial x^\alpha} \\ \frac{g^\alpha(x^\alpha, T) - g^\beta(x^\beta, T)}{x^\alpha - x^\beta} = \frac{\partial g^\beta(x^\beta, T)}{\partial x^\beta} \end{cases} \quad (\text{IV.52})$$

Les inconnus dans ce système sont x^α et x^β . Pour les déterminer il faut résoudre un système de deux équations non linéaires. La résolution d'un tel système ne peut être que par des méthodes numériques, pour cela on a utilisé la méthode de Newton- Raphson. Cette méthode demande d'abord la détermination des points d'initialisation avant de commencer les itérations.

On constate de la figure (IV.1), qui schématise l'équilibre entre deux phases non stœchiométrique, que x^α et x^β ne sont pas très éloignés du point d'intersection x_0 des deux courbes g^α et g^β . En générale le processus converge vers $x^\alpha(T)$ et $x^\beta(T)$ en prenant comme points d'initialisations les points $(x_0 - \varepsilon)$ et $(x_0 + \varepsilon)$ ⁴. Le point x_0 est déterminé en résolvant l'équation $g^\alpha - g^\beta = 0$ par la méthode de Regula-Falsi [82].

IV.9.1.2. Equilibre entre une phase stœchiométrique et l'autre non stœchiométrique

L'équilibre dans ce cas est décrit par une seule équation :

$$\frac{g^\alpha(x, T) - g^\beta(x_\beta, T)}{x - x_\beta} = \frac{\partial g^\alpha(x, T)}{\partial x} \quad (\text{IV.53})$$

La phase α est la phase non stœchiométrique, et β la phase stœchiométrique, elle peut être un composé défini ou un constituant pur.

Cette dernière équation prend l'une des formules (IV.34) et (IV.35), est ça selon la nature de la phase β . L'inconnue x^α est déterminée par la résolution de cette équation non linéaire par rapport à x^α en utilisant la méthode de Regula- Falsi.

IV.9.2. Sélection des points d'équilibre stable

Après la détermination de tous les points d'équilibre stable et métastable, il faut sélectionner les points d'équilibre stable qui traduisent les points du diagramme. Cela se fait par comparaison successive des pentes des deux segments joignant les points (x_1^ϕ, g_1^ϕ) et (x_2^ϕ, g_2^ϕ) avec $(\phi = \alpha, \beta, \gamma, \dots)$ à deux points consécutifs (x^ϕ, g^ϕ) $(\phi = \beta, \gamma, \dots)$ et $(x^{\phi'}, g^{\phi'})$ ($\phi' = \gamma, \dots$).

Les points qui seront prises dans le diagramme sont les points de segment qui ont la plus faible valeur de la pente (figure IV.4)

IV.9.3. Détermination des coordonnées des paliers d'invariance

Les paliers d'invariances sont l'équilibre triphasé. On peut les déterminer graphiquement, en traçant la tangente des courbes d'enthalpie libre des trois phases à une température bien précise. Comme on peut aussi les déterminer analytiquement, en calculant les points du palier et sa température à partir des équations d'équilibres entre ces trois phases.

Après cela il faut calculer la pente de tangente des trois phases afin de la comparer avec les autres pentes des tangentes d'équilibre biphasés pour savoir si cet équilibre est stable ou non.

IV.9.3.1. Trois phases stœchiométriques

La seule inconnue dans cet équilibre est la température, elle est obtenue en égalisant les pentes des deux segments joignant les points $((x^\alpha, g^\alpha), (x^\beta, g^\beta))$ et $((x^\alpha, g^\alpha), (x^\gamma, g^\gamma))$ (figure IV.5).

Donc on a:

$$\frac{g^\alpha - g^\beta}{x^\alpha - x^\beta} = \frac{g^\alpha - g^\gamma}{x^\alpha - x^\gamma}$$

Avec :

$$g^\alpha = h^\alpha - TS^\alpha$$

$$g^\beta = h^\beta - TS^\beta$$

$$g^\gamma = h^\gamma - TS^\gamma$$

Si on remplace l'enthalpie libre par sa formule on trouvera :

$$\frac{(h^\alpha - h^\beta) - T(S^\alpha - S^\beta)}{x^\alpha - x^\beta} = \frac{(h^\alpha - h^\gamma) - T(S^\alpha - S^\gamma)}{x^\alpha - x^\gamma}$$

Donc :

$$T = \frac{(h^\alpha - h^\beta)(x^\alpha - x^\gamma) - (h^\alpha - h^\gamma)(x^\alpha - x^\beta)}{(S^\alpha - S^\beta)(x^\alpha - x^\gamma) - (S^\alpha - S^\gamma)(x^\alpha - x^\beta)}$$

IV.9.3.2. Une phase non stœchiométrique (α) et deux phases stœchiométriques (γ et β).

Dans ce cas nous avons deux inconnues à déterminer, la température du palier et la composition de la phase (α) non stœchiométrique (figure IV.6). Pour cela, il suffit d'écrire les deux équations d'équilibres.

$$\begin{cases} \frac{g^\alpha - g^\beta}{x^\alpha - x^\beta} = \frac{\partial g^\alpha}{\partial x^\alpha} \\ \frac{g^\gamma - g^\alpha}{x^\gamma - x^\alpha} = \frac{\partial g^\alpha}{\partial x^\alpha} \end{cases}$$

On remplace g^α , g^β et g^γ par leur expression analytique, la résolution de ce système de deux équations non linéaires par rapport à x^α et la température se fait par la méthode de Newton-Raphson.

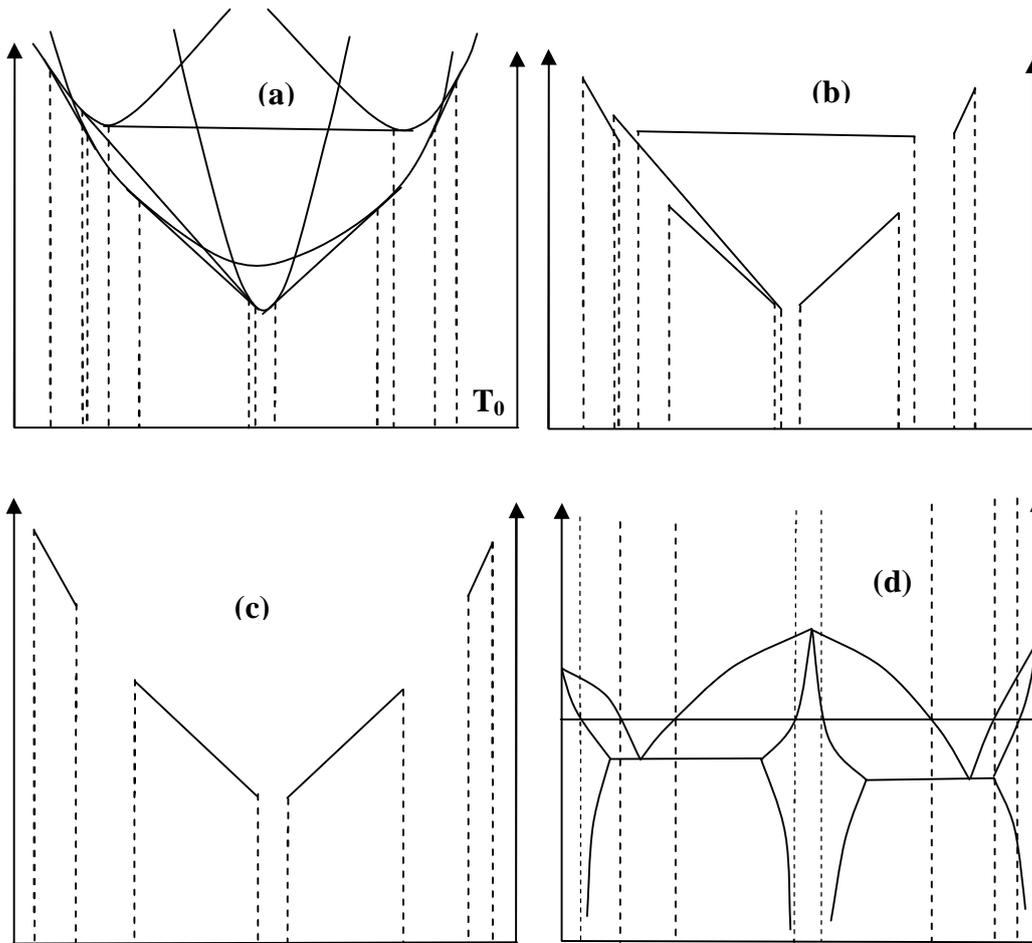


Figure IV.4 : Sélection des points d'équilibre stables :
 (a) Courbes d'enthalpie libre des différentes phases
 (b) Les tangentes courbes différentes courbes.
 (c) Sélection des équilibres stables
 (d) Diagramme des phases correspondant.

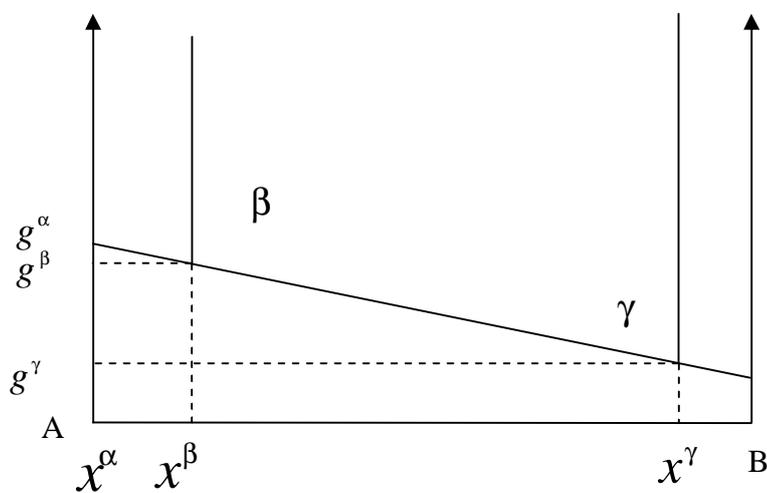


Figure IV.5 : Equilibre entre trois phases stoechiométriques

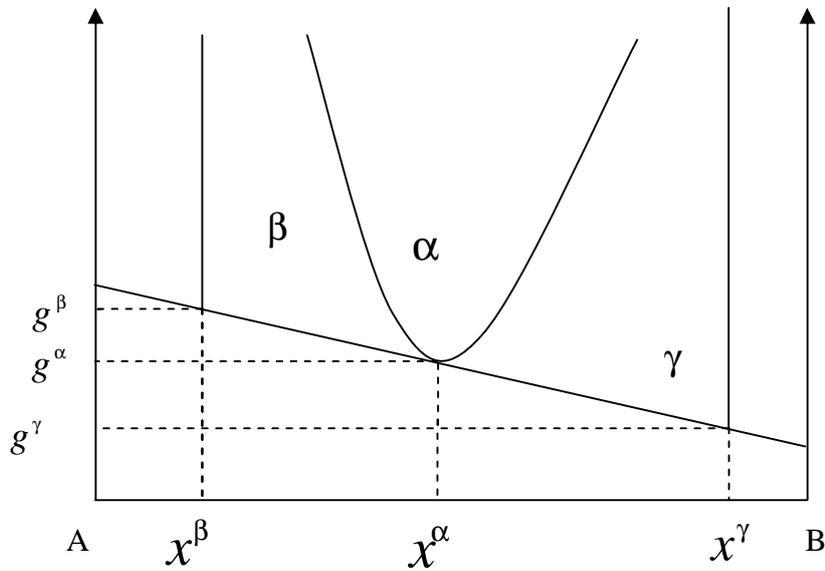


Figure IV.6 : Equilibre entre deux phases stoechiométriques et une phase non stoechiométrique.

IV.9.3.3. Deux phases non stoechiométrique α et β et une phase stoechiométrique γ .

Dans ce cas présenté par la figure IV.7, les trois inconnues sont: x^α , x^β et la température T . On peut les obtenir en résolvant un système de trois équations non linéaire qui traduisent cet équilibre.

$$\frac{g^\gamma - g^\alpha}{x^\gamma - x^\alpha} = \frac{\partial g^\alpha}{\partial x^\alpha}$$

$$\frac{g^\gamma - g^\beta}{x^\gamma - x^\beta} = \frac{\partial g^\beta}{\partial x^\beta}$$

$$\frac{\partial g^\beta}{\partial x^\beta} = \frac{\partial g^\alpha}{\partial x^\alpha}$$

La résolution de ce système se fait toujours par la méthode de Newton-Raphson.

IV.9.3.4. Trois phases non stoechiométriques

Dans ce cas (figure IV.8), pour trouver les coordonnées du palier d'invariance il faut résoudre par rapport aux inconnues $x^\alpha, x^\beta, x^\gamma$, et T le système d'équations suivant :

$$\frac{g^\gamma - g^\alpha}{x^\gamma - x^\alpha} = \frac{\partial g^\alpha}{\partial x^\alpha}$$

$$\frac{g^\gamma - g^\beta}{x^\gamma - x^\beta} = \frac{\partial g^\beta}{\partial x^\beta}$$

$$\frac{\partial g^\gamma}{\partial x^\gamma} = \frac{\partial g^\alpha}{\partial x^\alpha}$$

$$\frac{\partial g^\gamma}{\partial x^\gamma} = \frac{\partial g^\beta}{\partial x^\beta}$$

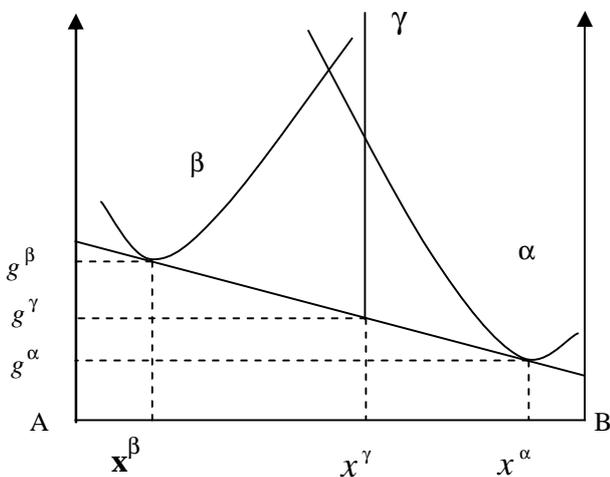


Figure IV.7 : Equilibre entre deux phases non stoechiométriques (α , β) et une phase stoechiométrique (γ)

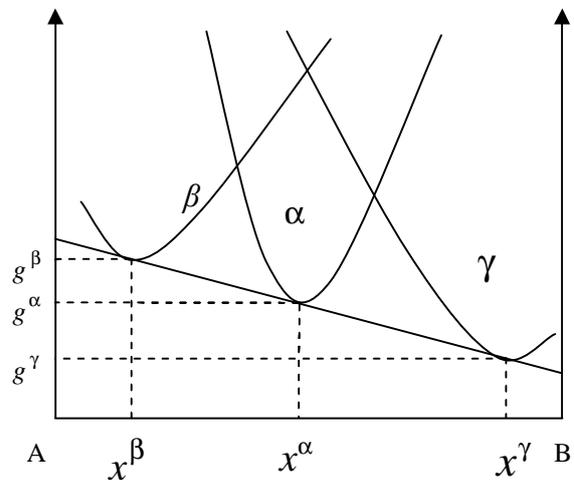


Figure IV.8 : Equilibre entre trois phases non stoechiométriques

Chapitre V

Etablissement des diagrammes de phases des

V.1. Introduction

L'établissement expérimental des diagrammes d'équilibre entre phases est devenu non seulement une tâche longue mais également coûteuse ce qui a rendu leur établissement par calcul le plus courant de nos jours. Dans cette partie de notre travail, nous nous intéressons aux alliages à mémoire de forme qui sont des alliages binaires ou ternaires. Leurs diagrammes de phases sont très compliqués, et pour mieux expliquer la méthode utilisée pour l'établissement de ces diagrammes nous allons étudier, tout d'abord, deux systèmes simples qui ne sont pas des alliages à mémoire de forme (AMF) dans le but de se familiariser avec la méthode de calcul et par la suite nous l'appliquerons à l'un des systèmes binaires intelligents : il s'agit du système Ti-Ni.

V.2. Présentation des systèmes binaires étudiés pris comme exemples d'essai

V.2.1. Etude du système Aluminium- Antimoine (Al-Sb)

Le système Al-Sb présente un diagramme de phase simple avec deux transformations invariantes de type eutectique dont les points caractéristiques se trouvent au voisinage des métaux purs.

Entre ces deux transformations, apparaît un composé défini équiatomique dont la température de fusion est située entre 1323 et 1338 K. Malgré toutes les études effectuées par rayons X et analyse thermique sur ce système, le liquidus n'est toujours pas bien connu, (figure V.1). Par contre, il n'y a aucune évidence dans la littérature pour la solubilité mutuelle entre Aluminium et l'Antimoine [83].

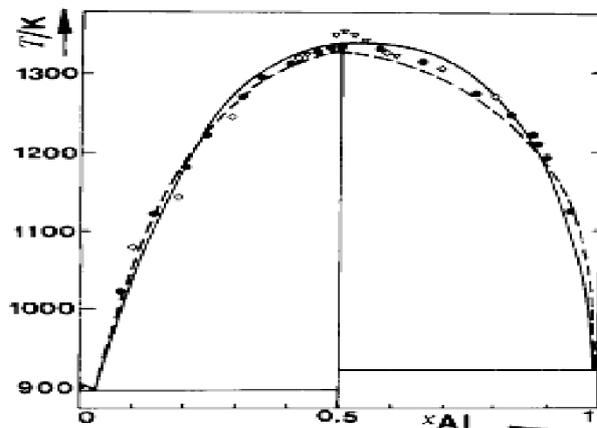
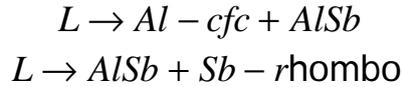


Figure V.1 : Diagramme d'équilibre entre phases du système Al-Sb

(— [84], • [85], - - - [86], ▽ [87], ◇ [88])

Ce système contient quatre phases différentes qui sont : Al-cfc, Sb-rhombo, AlSb et le liquide. Les deux transformations invariantes sont données par les réactions :



Le diagramme d'équilibre du système Al-Sb a été abordé par plusieurs auteurs : Yamaguchi et al [89], Predel et Schallner [90], Guertler et Bergmann [86], Glazov [91], Lichler et Sommelet [92]¹, Dix et al [93]¹, Kaufman et al [94]¹ et Coughanowr et al [95]. Ce dernier a utilisé, pour l'établissement de ce diagramme, deux modèles (Redlich-Kister et les solutions associées). Les résultats d'optimisation obtenus montrent une légère différence dans les températures : eutectique du côté riche en aluminium et de fusion du composé défini AlSb.

Par analyse thermique, Guertler et Bergmann [86], Linnebach et Benz [96]. Urazova [95], Loofs-Rassow [97] ont déterminé expérimentalement le liquidus et les résultats obtenus sont très cohérents entre eux, exceptées certaines valeurs de Guertler et de Bergmann [86] du côté riche en Sb.

Il existe une légère différence entre les températures de transformation eutectique et de fusion du composé défini selon plusieurs auteurs. Les valeurs figurent dans le tableau (V.1).

Auteurs	Eutectique Al- AlSb		T _f Sb-Al (K)	Eutectique AlSb-Sb	
	X _{sb}	T(k)		X _{sb}	T(K)
Urazow et al. [85]	0.0025	930	1335	0.959	903.5
Goto [83,98]					903.5
Dix et al [93]	0.0025	930	1323		828
Veszalka [83]					897
Guertler et Bergmann[86]	0.0025	930	1333		903.5
Welker [83]					
Hansen and Anderko [99]	0.0025	930	1353		903.5
Glazov and Petrov [87]					
Predel and Schallner [88]	0.0025	930	1330		903.5
Lichter and Sommelet [92]					
Hultgren et al. [100]	0.0025	930	1338	885	
Kaufman et al. [94]					1338

Tableau V.1 : Comparaison des températures des points eutectiques et de fusion du composé défini Al-Sb [83]

Du côté riche en Al, les valeurs de l'enthalpie de mélange du liquide mesurées par Girard et al. [83] sont très différentes de ceux mesurées par Yamaguchi et al. [89]. Par contre, du côté riche en Sb, ils sont très proches.

Le tableau V.2 donne quelques valeurs de l'enthalpie et de l'entropie de formation du composé défini AlSb.

Température (K)	L'enthalpie (KJ/mole)	L'entropie (J/mol K)	Référence
298	-96.60	-51.60	[102] Cal.
298	-73.49	-36.13	[95] Cal.
298	-84.00		[103] Cal.
298.	-82.00 ± 2.51		[92] Exp.
298	-81.27	-42.13	[104] Cal.

Tableau V.2 : Différentes valeurs de l'enthalpie de formation et l'entropie de formation du composé défini [101]

V.2.1.1. Informations relatives au système Al-Sb introduites au programme

Les données expérimentales sont extraites de la compilation des diagrammes du Massalski [50] (figure V.2) et sont présentées dans le tableau V.3.

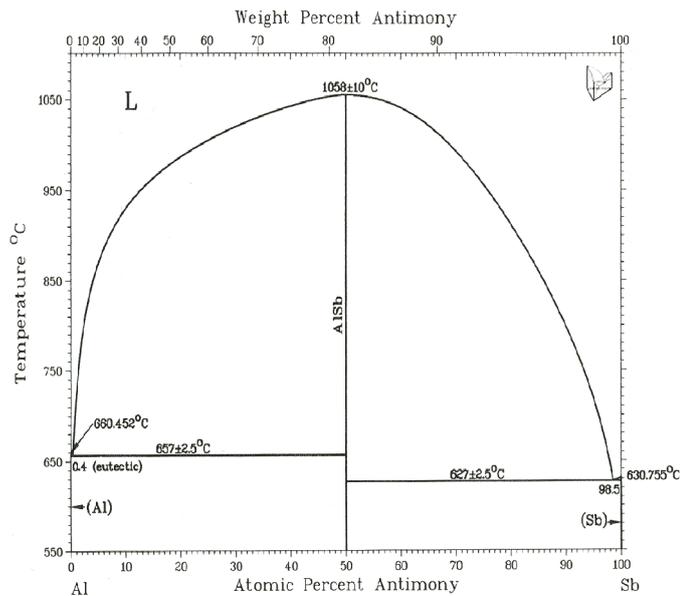


Figure V.2 : Diagramme de phases de système Al-Sb [50]

$T (^{\circ}K)$	N_1 (la phase)	$X_{1(Sb)}$	N_2 (la phase)	$X_{2(Sb)}$	W
1251.10	1	0.2	4	0.5	5
1186.6	1	0.1	4	0.5	5
1290.6	1	0.3	4	0.5	5
1320	1	0.4	4	0.5	5
1316.6	1	0.6	4	0.5	2
1273.3	1	0.7	4	0.5	2
1191.1	1	0.8	4	0.5	2
1062.2	1	0.9	4	0.5	2
930.000000	1	0.004	2	0	4
930.000000	1	0.004	4	0.5	4
901.000000	1	0.983	4	0.5	2
901	1	0.983	3	1	2
900	4	0.5	3	1	2

Tableau V.3 : Données relatives au diagramme expérimental du système Al-Sb

Avec : N_1 et N_2 : les phases en équilibre où : 1, 2, 3,4 représentent les phases liquide ,Al, Sb et le AlSb respectivement.

Le tableau V.4 donne l'enthalpie libre de la phase liquide à la température $T=1400$ K et l'enthalpie et l'entropie du composé défini à la température $T=298$ K.

Phase	G_f (j/mol)	S_f (j/mol)	H_f (j/mol)	T, k	X, at%	w
Liquide	-4913,328	//	//	1400	0.4	1
AlSb	//	15,847	-40636	298	0.5	5

Tableau V.4 : Enthalpie libre, enthalpie et entropie du liquide et AlSb

V.2.1.2. Résultats obtenus

Après la résolution d'un système surdéterminé de 13 équations où l'enthalpie libre d'excès du liquide est développée jusqu'à l'ordre 0 (deux inconnues). On a obtenu les résultats suivants :

Pour le liquide, l'enthalpie libre prend la forme suivante :

$$g_i^{ex} = x(1-x) \sum_{i=0}^n (a_i^l + b_i^l T)(1-2x)^i$$

Où :

$$a_0 = 50172$$
$$b_0 = -21.182$$

Pour le composé défini AlSb, on a : $g = -17127.53 + 12.553T$

V.2.1.3. Discussion des résultats

Les résultats obtenus nous ont permis de construire le diagramme de phases présenté figure V.3.

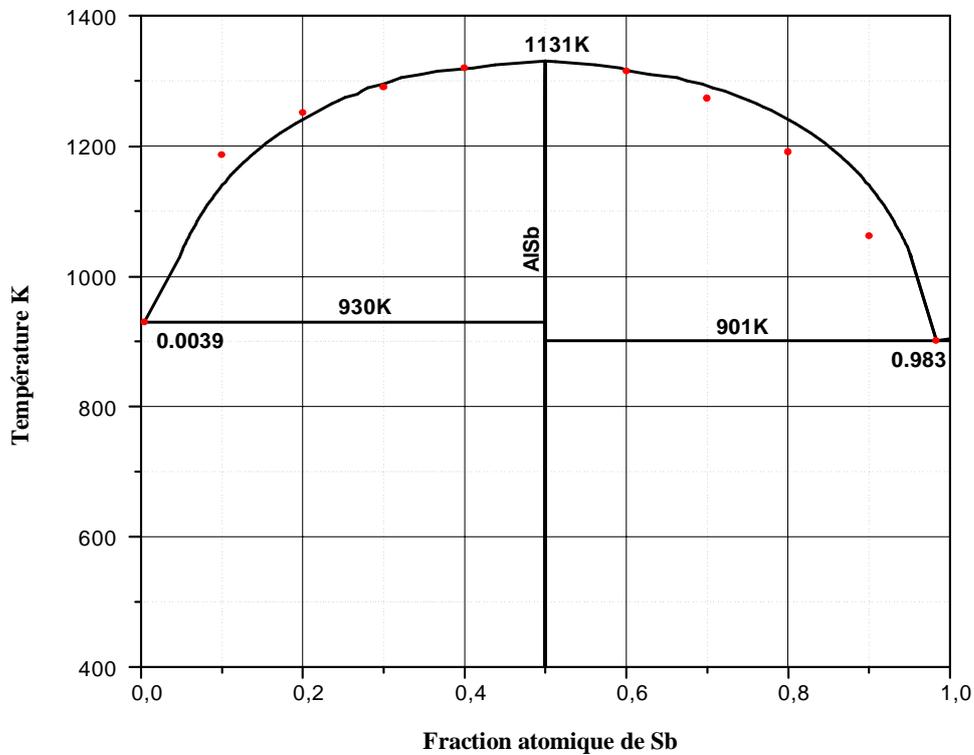


Figure V.3 : Diagramme de phases obtenu par calcul

● Points expérimentaux

Les résultats obtenus montrent une bonne concordance avec les résultats de la bibliographie notamment en ce qui concerne le liquidus où :

- La composition des points invariants se situe aux compositions et aux températures respectives 0.0039 à $T = 930\text{K}$, 0.983 à $T = 901\text{K}$
- Le point de fusion du composé défini est fixé à 1131K
- On n'observe aucune solubilité des constituants de base l'un dans l'autre.

V.2.2. Etude du système Silicium-Tungstène (Si-W)

Le diagramme de phase du système Si-W a été étudié par plusieurs auteurs en utilisant les méthodes classiques usuelles telles que l'analyse thermique, la microscopie, rayon X, détermination pyrométrique des points de fusions, microscopie chimique,...) [105-107].

Dans le système Si-W, on trouve deux plus riches solutions : le liquide et le tungstène bcc. Il n'y a aucune solubilité du tungstène dans le silicium par contre il y a une petite solubilité de silicium dans le tungstène.

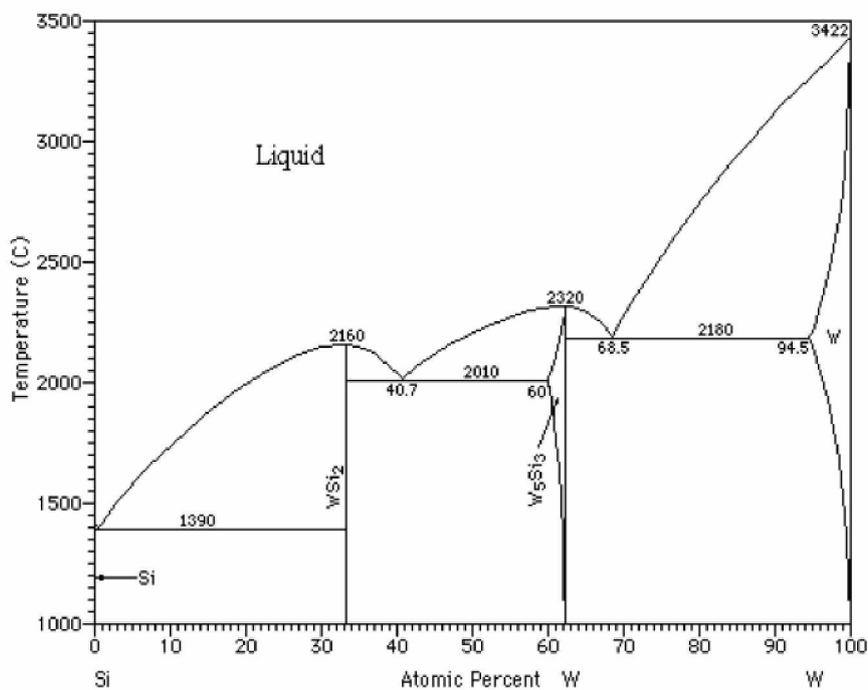


Figure V.4 : Diagramme de phase du système Si-W [109]

Nous constatons, par ailleurs, la présence de deux composés intermétalliques : Si_2W et Si_3W_5 . Ce dernier présente une gamme étroite d'homogénéité (entre 59.7 et 62.5 at% W à $T = 2213\text{K}$ selon [108] et entre 52-62.5 at% W à $T = 2283\text{K}$ selon Hultgren [100]).

Le composé Si_2W fond à $2160\text{ }^\circ\text{C}$ et forme deux réactions eutectiques : la première avec le silicium à $1390\text{ }^\circ\text{C}$ et la deuxième avec le Si_3W_5 à $2010\text{ }^\circ\text{C}$

Le composé Si_3W_5 fond à $2320\text{ }^\circ\text{C}$, forme avec le tungstène un eutectique à $2180\text{ }^\circ\text{C}$.

V.2.2.1. Informations relatives au système Si-W introduites au programme

Les valeurs expérimentales des enthalpies et des entropies de formation ainsi que les températures de fusion de ces deux composés introduites au programme sont données par le tableau V.5

Phase	G_f (kj/g.atom)	H_f (kj/g.atom)	$T^\circ\text{k}$	X at%	w
Si_2W	-23.1	-26.2	1850	0.33	1
Si_3W	17.7	17.2	1850	0.625	1

Tableau V.5 : Valeurs expérimentales introduites au programme [110]

Le tableau V.6 regroupe les valeurs extraites de diagramme expérimental du Massalski [50]

$T\text{ (}^\circ\text{K)}$	N_1	$X_{1(w)}$	N_2	$X_{2(w)}$	W
1685.714	1	0.012	2	00	1
1678.571	1	0.025	2	00	1
1661	1	0.043	2	00	1
1661	1	0.043	4	0.33	1
1800	1	0.0607	4	0.33	1
1900	1	0.803	4	0.33	1
2000	1	0.10570	4	0.33	1

2100	1	0.1357	4	0.33	1
2200	1	0.19107	4	0.33	1
2250	1	0.22857	4	0.33	1
2270	1	0.2500	4	0.33	1
2290	1	0.3	4	0.33	1
2290	1	0.375	4	0.33	1
2280	1	0.4	4	0.33	1
2270	1	0.425	4	0.33	1
2240	1	0.45	4	0.33	1
2260	1	0.5	5	0.62	1
2300	1	0.525	5	0.62	1
2330	1	0.55	5	0.62	1
2350	1	0.575	5	0.62	1
2370	1	0.65	5	0.62	1
2380	1	0.675	3	1.00	10
2550	1	0.7	3	1.00	10
2690	1	0.725	3	1.00	10
2820	1	0.75	3	1.00	10
2940	1	0.775	3	1.00	10
3000	1	0.8	3	1.00	10
3160	1	0.825	3	1.00	10
3260	1	0.85	3	1.00	10
3350	1	0.875	3	1.00	10
3590	1	0.95	3	1.00	10

Tableau V.6 : Données relatives au diagramme expérimental du système Si-W

Avec : N_1 et N_2 : les phases en équilibre où : 1, 2, 3,4,5 représentent les phases liquide ,Si, W ,Si₂W et Si₃W₅ respectivement.

V.2.2.2. Résultats obtenus

Après la résolution d'un système surdéterminé de 31 équations où l'enthalpie libre d'excès du liquide est développée jusqu'à l'ordre 1. On a obtenu les résultats suivants :

Pour le liquide :

$$a_0 = -161969.760$$

$$b_0 = 48.290$$

$$a_1 = 29093.716$$

$$b_1 = 1.341$$

Pour les composés définis :

Si₂W :

$$g = -7981.360 + 8.167T$$

Si₃W₅ :

$$g = -17722.225 + 1.904T$$

V.2.2.3. Discussion des résultats

Les résultats obtenus nous ont permis de construire le diagramme de phases présenté figure V.5.

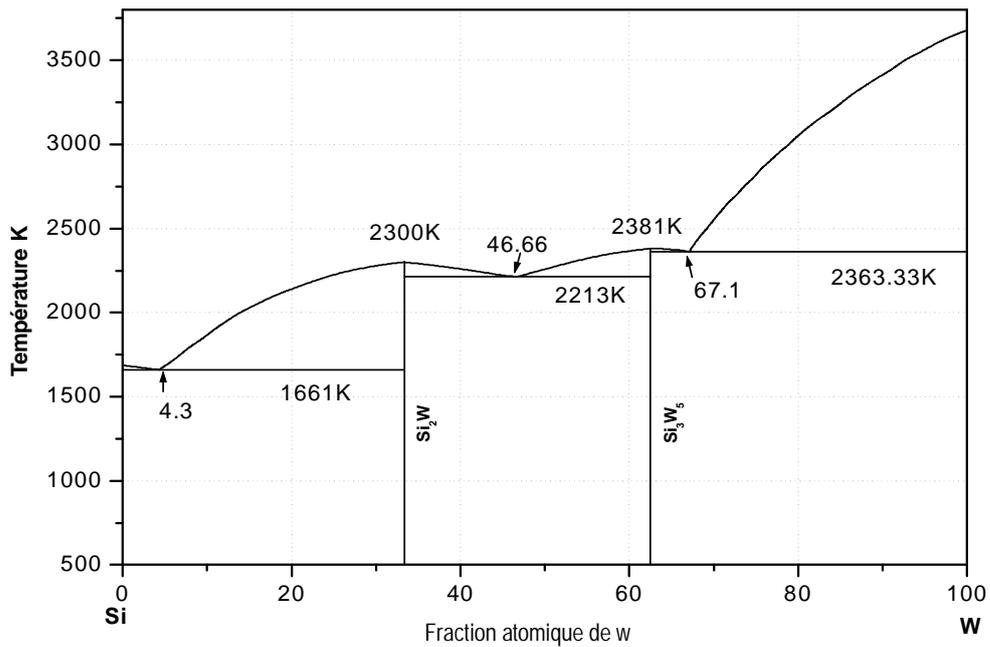


Figure V.5 : Diagramme de phases Si-W obtenu par calcul

Les résultats obtenus montrent une bonne concordance avec les résultats de la bibliographie notamment en ce qui concerne le liquidus où :

- La composition des points invariants se situe aux compositions et aux températures respectives 4.3 à $T=1661\text{K}$, 46.66 à $T= 2213\text{K}$ et 67.1 à 2363.33K .
- Le point de fusion du composé défini Si_2W est fixé à 2300K et pour le Si_3W_5 est fixé à 2381K .
- On n'observe aucune solubilité des constituants de base l'un dans l'autre.

V.2.3. Etude du système Titane-Nickel (Ti-Ni)

Le système Ti-Ni est l'un des systèmes binaire de Ti les plus importants grâce à ses propriétés remarquables. Le diagramme de phase de ce système avait été controversé pendant plus de 30 ans avant qu'il ne soit établi.

Ce diagramme est mesuré pour la première fois en 1938[111], depuis lors beaucoup de travaux expérimentaux ont été conduits pour déterminer le diagramme d'équilibre, les structures des phases de ce système, et les propriétés thermodynamiques [112-114].

Ce système est calculé pour la première fois par Kaufman [115] en 1978, et en 1987 par Murray [116] qui a donné l'évaluation de ce système en détail avec toutes les données expérimentales disponibles, mais ses calculs dévient du diagramme de phase expérimental dans la gamme de 50 à 70at.%Ni [117].

Le liquidus et le solidus ont été déterminés expérimentalement par Poole et Hume-Rothery[118] pour tout le système. Vogel et Aallbaum [111] ont y tracé le liquidus du côté riche en Ni.

La solubilité de Ni dans (αTi) et (βTi) a été étudiée par Margolin et al [118], et par Poole et Hume–Rothery [120] respectivement.

Tous les diagrammes donnés par les différents auteurs sont presque les mêmes et la seule différence existe au voisinage de la composition atomique 50-50. Ou ils sont, à peu près, d'accord sur la partie supérieure du diagramme ($T>800^\circ\text{K}$) par contre on trouve trois propositions pour la partie inférieure.

Le diagramme de phases expérimental utilisé pour cette optimisation est celui de Massalski [50] (figure.V.6). Dans ce diagramme on distingue trois composés définis qui sont Ti_2Ni , $TiNi$ et $TiNi_3$.

Le composé équiatomique $TiNi$ pose le problème de la stabilité de la structure B2 à température ambiante, et certains auteurs tels Duwez et Taylor [52], Poole et Hume Rothery [119] ont proposé qu'en dessous de la température $630^{\circ}C$; une décomposition eutectoïde en $Ti_2Ni + TiNi_3$ se produit [120].

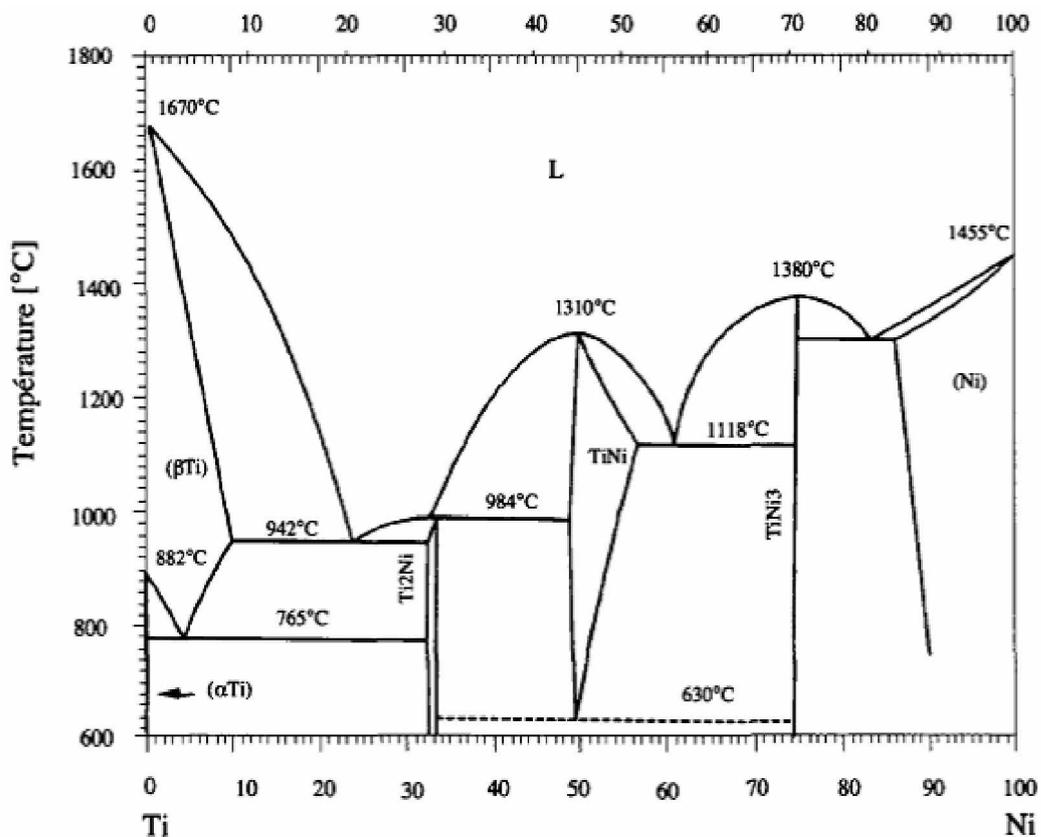


Figure.V.6 : Diagramme de phase pour le système Ti-Ni [50]

V-3.1. Les informations introduites au programme

Le diagramme d'équilibre de $TiNi$ contient trois solutions solides [(βTi), (αTi), Ni], trois composés définis [Ti_2Ni , $TiNi$, $TiNi_3$], et cinq transformations présentés dans le tableau suivant :

Type de transformation	Réaction	Température (K)
Eutectique	$L(24,00) \longleftrightarrow \beta\text{Ti} (10,00) + \text{Ti}_2\text{Ni} (33.33)$	1215
Pérétectique	$L + \text{TiNi} \longleftrightarrow \text{Ti}_2\text{Ni}$	1257
Eutectique	$L \longleftrightarrow \text{TiNi} + \text{TiNi}_3$	1391
Eutectique	$L \longleftrightarrow \text{TiNi}_3 + \text{Ni}$	1577
Eutectoïde	$\beta\text{Ti} \longleftrightarrow \alpha\text{Ti} + \text{Ti}_2\text{Ni}$	1043
Eutectoïde	$\text{TiNi} \longleftrightarrow \text{Ti}_2\text{Ni} + \text{TiNi}_3$	903
Fusion congruente	$L \longleftrightarrow \text{TiNi}$	1583
Fusion congruente	$L \longleftrightarrow \text{TiNi}_3$	1653

Tableau V.7 : Les points de transformation dans le diagramme d'équilibre du système Ti-Ni

Les données expérimentales extraites du diagramme TiNi sont présentées dans le tableau suivant :

T ($^{\circ}\text{K}$)	N_1	$X_{I(\text{Ni})}$	N_2	$X_{2(\text{Ni})}$	W
1728	1	1	3	1	1
1673	1	0.94	3	1	1
1577	1	0.83	3	1	1
1593	1	0.85	3	1	1
1215	1	0.243	4	0.33	1
1257	1	0.33	4	0.335	1
1257	1	0.33	5	0.5	1
1273	1	0.33	5	0.5	1
1583	1	0.5	5	0.5	1
1473	1	0.4	5	0.5	1
1473	1	0.58	5	0.5	1
1513	1	0.42	5	0.5	1
1577	1	0.83	6	0.75	1
1613	1	0.81	6	0.75	1
1593	1	0.84	6	0.75	1

1473	1	0.62	6	0.75	1
1473	1	0.62	6	0.75	1
1473	1	0.62	6	0.75	1
1473	1	0.62	6	0.75	1
1653	1	0.75	6	0.75	1
1257	4	0.335	5	0.5	1
1473	6	0.75	3	1	1
1577	6	0.75	3	1	1

Tableau V.8 : Données relatives au diagramme expérimental Ti-Ni [50]

Avec : N_1 et N_2 : les phases en équilibre où : 1, 2, 3,4,5,6 représentent les phases liquide ,Ti, Ni ,Ti₂Ni, TiNi et le TiNi₃ respectivement.

Pour les données thermodynamique des composés définis on ne possède que les valeurs l'enthalpie de formation données par différents chercheurs (tableau V.9)

Le Composé	$\Delta_f H (KJ / mol)$	Température (K°)	Référence
Ti ₂ Ni	-26.8 ± 2	298	Kubaschewski et al. [122].
	-45.0	298	Miedema et al.[123].
	-29.3 ±0.5	1202	Gachon et al. [123].
	-30.222	1202	H. Liang et Z. Jin[124].
TiNi	-33.9 ±2	298	Kubaschewski et al.[122].
	-58.0	298	Miedema et al.[123].
	-34±2	1475	Gachon et al.[123].
	-45.999	1475	H. Liang et Z. Jin [124].
TiNi ₃	-34.7±2	298	Kubaschewski et al [122].
	-43.0	298	Miedema et al. [123]
	-42.9±1	1513	Gachon et al.[123]
	-42.006	1513	H. Liang et Z. Jin [124]

Tableau V.9 : Données relatives au diagramme expérimental Ti-Ni

V-3.2 Résultats obtenus

Après la résolution des 13 équations on obtient les résultats suivants :

L'énergie de Gibbs des phases liquide et les solutions solide [(βTi), Ni] est donnée suivant le modèle :

$$G^F = X_{Ti} {}^0G_{Ti}^P + X_{Ni} {}^0G_{Ni}^P + Rt(X_{Ti} \ln X_{Ti} + X_{Ni} \ln X_{Ni}) + G_{ex}^F$$

Où :

X_{Ti} Et X_{Ni} sont les fractions molaires de Ti et Ni respectivement

${}^0G_{Ti}^P$, ${}^0G_{Ni}^P$ Sont L'énergie de Gibbs des phases stable pour les éléments purs

G_{ex}^F est l'énergie d'excitation de Gibbs qui est donnée par :

$$G_{ex}^F = x(1-x) \sum_{i=0}^n (a_i^l + b_i^l)(1-2x)^i$$

Les résultats obtenus pour le liquide :

$$a_0 = -186969$$

$$b_0 = 25.7365$$

$$a_1 = 223727$$

$$b_1 = -161.903$$

Pour le βTi qui se présente comme une solution solide son enthalpie libre est donnée par :

$$g_{\beta Ti}^{ex} = x(1-x) \sum_{i=0}^n (a_i^l + b_i^l)(1-2x)^i = x(1-x)[-41319 - 18.025T]$$

Pour le Ni :

$$a_0 = -193141$$

$$b_0 = 65.349$$

Pour les composés définis les résultats obtenus sont :

$$g_{Ti_2Ni}^f = -29299 - 18.056T + g_{Ti_2Ni}^0$$

$$g_{TiNi}^f = -34002 - 18.449T + g_{TiNi}^0$$

$$g_{TiNi_3}^f = -41068 - 41.537T + g_{TiNi_3}^0$$

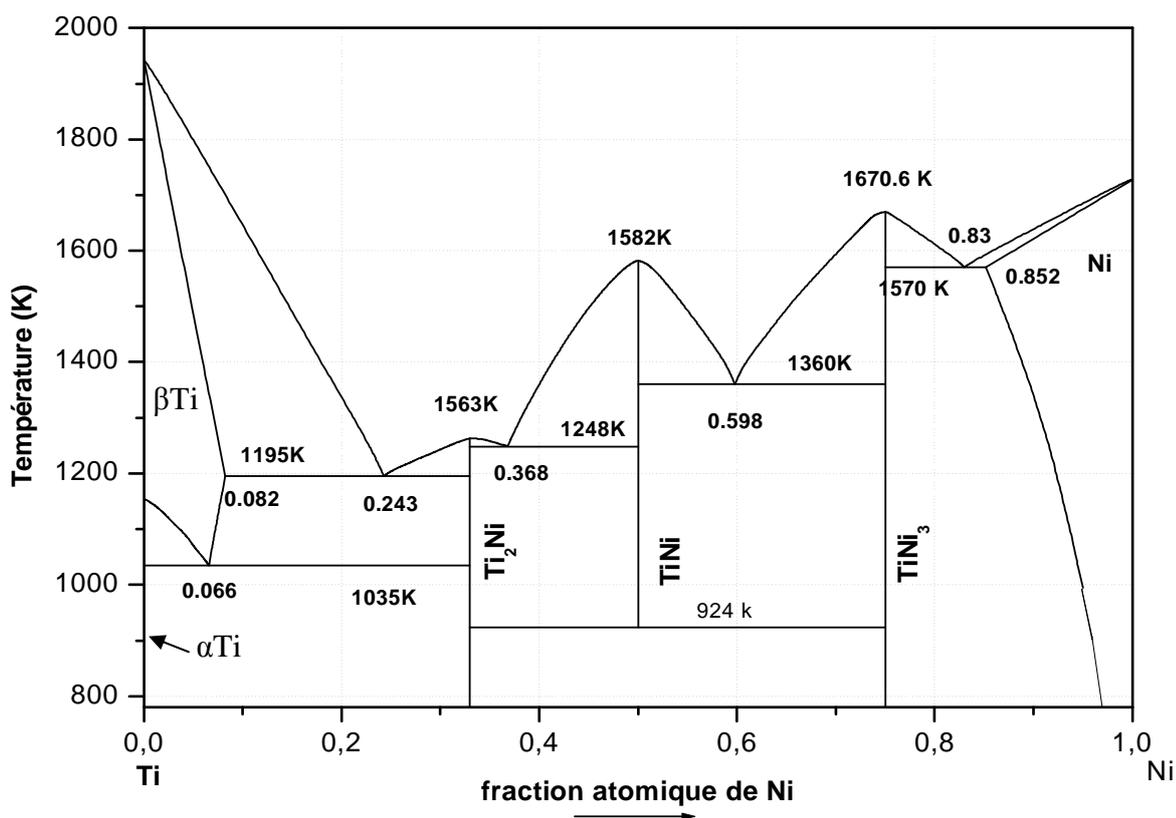


Figure V.7 : Diagramme de phase obtenu par calcul

Les résultats obtenus sont très satisfaisants, où on ne rencontre que très peu de types de ces diagrammes établis par calcul vu leur complexité. Notre travail a abouti aux résultats suivants :

Les températures des fusions de Ti_2Ni , TiNi , TiNi_3 sont respectivement : 1563K, 1582K et 1670.6K.

La comparaison de nos résultats avec les travaux de :

§ Hansen [100, 121] montre que le composé TiNi fond à 1240°C (1513K) et le composé TiNi_3 fond à 1378°C (1651K).

§ Poole, Hume-Rothery [118, 120], le composé TiNi fond à la température 1583K et le composé TiNi_3 fond à 1653K.

Nous pouvons dire que nos résultats sont en assez bon accord avec l'expérience.

Dans notre diagramme calculé, il existe six transformations invariantes, le tableau V.10 regroupe les températures et les compositions de ces réactions obtenues d'après notre calcul ainsi que celle des valeurs expérimentales.

Source	Réaction			Température , K
$\beta\text{Ti} \leftrightarrow (\alpha\text{Ti}) + \text{Ti}_2\text{Ni}$				
Margolin et al. [112, 113]	4.50	0.20	33.33	1043
Hansen [94, 115]	4	0	33.33	1043
Notre travail	6.6	0	33.33	1035
$\text{L} \leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_2\text{Ni}$				
Poole, Hume-Rothery [112,113]	24	10	33.33	1215
Hansen [94, 115]	24.5	11	33.33	1228
Notre travail	24.3	8.2	33.33	1195
$\text{L} + \text{TiNi} \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{Ni}$				
Poole, Hume-Rothery [112,113]	32	49.50	33.33	1257
Hansen [94, 115]	33	49.6	33.33	1288
Notre travail	36.8	50	33.33	1248
$\text{TiNi} \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{Ni} + \text{TiNi}_3$				
Poole, Hume-Rothery [112,113]	49.5	33.33	75	903
Hansen [94, 115]	49.6	33.33	75	?
Notre travail	50	33.33	75	924
$\text{L} \leftrightarrow \text{TiNi} + \text{TiNi}_3$				
Poole, Hume-Rothery [112,113]	61	57	75	1391
Hansen [94, 115]	60	54	75	1383
Notre travail	59.8	50	75	1360
$\text{L} \leftrightarrow \text{TiNi}_3 + \text{Ni}$				
Poole, Hume-Rothery [112,113]	83.5	75	86.3	1577
Hansen [94, 115]	80.8	75	85	1560
Notre travail	83	75	85.2	1570

Tableau V.10 : Comparaison entre les résultats obtenus par calcul et quelques valeurs expérimentales du système Ti-Ni

Nous pouvons dire que nos résultats sont acceptables en les comparant avec ceux obtenus par expérience.

Conclusion générale

Les alliages à mémoire de forme ont des propriétés différentes des autres alliages. Ce sont des alliages qui présentent des propriétés thermomécaniques singulières telles que l'effet pseudo-élastique, l'effet mémoire de forme simple sens et l'effet mémoire de forme double sens. Ces propriétés et autres qui permettent aux alliages à mémoire de forme de récupérer leur forme initiale par un simple chauffage après être déformé " plastiquement " à basse température. Ces propriétés sont dues à une transformation de phase thermo-élastique dans les états solides des matériaux au cours de laquelle, une phase mère (austénite) donne naissance, de façon réversible, à une phase martensitique sous l'effet d'une variation de température et/ou sous l'application d'une contrainte mécanique.

Le travail que nous avons présenté consiste à étudier ce phénomène particulier thermodynamiquement.

La modélisation et le calcul des diagrammes de phases des alliages à mémoire de forme nécessite l'exposition des différentes équations déterminant les équilibres thermodynamiques entre les différentes phases existantes.

Au vu de la complexité des diagrammes de phases des alliages à mémoire de forme, nous avons essayé d'appliquer, dans un premier temps, notre modélisation sur quelques systèmes métalliques binaires.

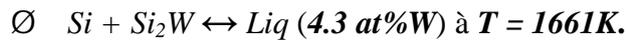
Dans le but de se familiariser avec la méthode de calcul nous avons choisi deux systèmes binaires simples qui sont : **Al-Sb** qui présente un seul composé défini à fusion congruente et le deuxième présente deux composés définis à fusion congruente il s'agit du système **Si-W** et enfin on a appliqué ce logiciel de calcul sur l'un des alliages à mémoire de forme le plus courant c'est le système **Ti-Ni**. Notant que les résultats de notre calcul montrent une excellente concordance avec les résultats de la bibliographie.

- L'étude du système **Al-Sb** nous a permis de retirer les conclusions suivantes :
 - La composition des points invariants se situe aux compositions et aux températures respectives : **0.0039 at%Sb** à **T=930K** et **0.983 at%Sb** à **901K**.

- Le point de fusion du composé défini est fixé à $T = 1131K$.
- On n'observe aucune solubilité des constituants de base l'un dans l'autre.

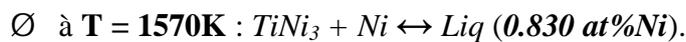
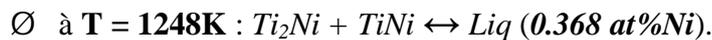
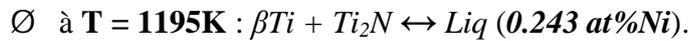
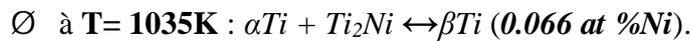
- L'étude du système **Si-W** nous a permis de conclure :

- Les points de fusions des composés définis Si_2W et Si_3W_5 sont respectivement fixées à $T = 2300K$ et $T = 2381K$.
- On observe trois réactions invariantes qui sont :



- L'étude du système **Ti-Ni** :

- Les points de fusions des trois composés définis Ti_2Ni , $TiNi$ et $TiNi_3$ sont respectivement : $T = 1563K$, $T = 1582K$ et $T = 1670.6K$.
- Nous observons six transformations invariantes :



Références bibliographiques

- [1] H. Ghamri, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider Biskra, 2003
- [2] M. Bouabdallah et G. Cizeron, Paraître dans Annales de Chimie Sciences des Matériaux
- [3] E. Patoor, M. Berveiller, Technologie des alliages à mémoire de forme, Edition Hermes, Pris, 1994.
- [4] L. Bataillard, Thèse de doctorat, école Polytechnique fédérale de Lausanne, 1996.
- [5] A. Belfar, Thèse de Magistère, Constantine, 1999
- [6] Wikipidia, Encyclopédie libre: http://fr.wikipedia.org/wiki/Transition_de_phase
- [7] M. P. Baron, Thèse doctorat, institut nationale des sciences appliquées de layon, 1998.
- [8] Rapport des alliages à mémoire de forme- C.A.R.M.A.- actualisation décembre, 2001
- [9] I. Lakhtine, Métallographie et traitement thermiques des métaux, MIR, Moscou, 1987.
- [10] F. Khelfaoui, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon 2000.
- [11] M. S. Wechsler, D. S. Liebermann and T. A Read, Trans Aime 197, 1953
- [12] C, Janot et B, Ilschner, Traité des Maériaux, Edition, presses polytechniques et universitaire romandes Ch-1015 lausanne, 2001 ISBN2-88074-455-5
- [13] S. Belkahla, Thèse de Magistère ; institut de physique des matériaux de Annaba, 1985.
- [14] J. Benard, A. Michel. J. Philibert et J. Talbot, Métallurgie générale, Edition Masson & Cie, Paris 1969.
- [15] E. C. Bain, Trans-Aime- 70,25, 1924.
- [16] H. Bhadeshia. Encyclopedia of materials: science and technology, ISBN: 0080431526, PP5203-5206.
- [17] A. Mekideche, thèse de doctorat, Lyon 1985
- [18] E. Lopez-cuellar, thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon 2002.
- [19] C. M. Friend, Journal de physique IV colloque C4. Supplément au journal de

physique III.vol 1.n° 11 p 25-34, 1991.

- [20] Norme française : NFA51080, Avril (1991).
- [21] L. Li, E. Abrnoudt. L. Delaey, Scripta Metallurgica, Vol 22, p 1435-1440, 1988.
- [22] A. Eberhardt, E. Patoor, Matériaux industriels, matériaux métalliques, Ed Dunod, Paris, 2000.
- [23] J. Ortin, A. Planes, Acta Metall, Vol 36, N° 8, p 1873, 1988.
- [24] R. J. Salzbrenner, M. Cohen, Acta Metall, Vol 27, p739, 1979.
- [25] G. Guenin, Technique de l'ingénieur, M530, 1989.
- [26] L. Kaufman, M. Cohen, Trans. A.I.M.E, N° 206, p 1393, 1956.
- [27] H. C. Tong, C. M. Wayman, Acta Met, Vol 22, p 887, 1974.
- [28] H. Funakubo, Shape Memory alloy, Grodon & Breach Science Publichers, London, 1987.
- [29] C. H. Hsu, M.S .Wechsler, in proceeding of the international conference of the solid- solid transformation, ASM-AIME Pitts USA, p 1293, 1981.
- [30] S. Miyzaki, K. Otsuka, Y. Suzuki, Scripta metallurgica 1981.Vol 15 pp287-292.
- [31] I. Roch, Thèse doctorat, Université de Lille I, 2001.
- [32] G. Guenin, Phase transitions, Vol 14 p165-175. 1989.
- [33] G. Guenin, These D'état. INSA, Lyon, p 115,1979.
- [34] G. B. Olson, M. Cohen, Metall.Trans.A, Vol 17A,n° 42,p1897, 1976.
- [35] K. E. Esterling, A.R.Tholen. Acta. Met, vol24, n°42, p 333 ;1976
- [36] P. Rodriguez; Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 1989.
- [37] V. Novàk and I. Malimànek and .Zàrubovà, Mater.Sci.Eng.A191,p.193(1995)
- [38] J.Cederström and J. Van Humbeeck, Journal de physique IV; Colloque C2, Supplément au Journal de physique III, Vol 5, P 949, février 1995.
- [39] J. Muller, Mater et Tech, P 7-16, 1988
- [40] C. H. Gonzalez, Thèse Doctorat, INSA de Lyon, 2002
- [41] B. KAOUACHE, Thèse doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2006

- [42] D. Entemeyer, Thèse doctorat, université de Metz, 1996.
- [43] V. Novak, P. Sittner, D. Vokoun, N. Zarubova, *Material Science and Engineering A*, Vol 273, pp 280-285, 1999.
- [44] C.Y. Chung, C.W.H. Lam, *Material Science and Engineering A*, Vol. 273. pp 622-624. 1999.
- [45] V. Comte, Mémoire, école pratique de hautes études Lille France, 2003.
- [46] L. Jordan, M.P Filleul, R. Portier, *Rev Orthop Dento Faciale*. Vol 31, p 199-211. 1997.
- [47] Y. Bellouard, Thèse doctorat, EPFL Lausanne, 2000
- [48] L. Delaey, A. Deruyttere, E. Aernoudt et J. R.Roos, *INCRA Report 78R1*,1978.
- [49] P. Olier, Thèse d'état, Université de Paris sud UFR scientifique d'Orsay, 1995.
- [50] T. B. Massalski H. Okamoto, P. R. Subra-Manian and L.Kacprzak, eds *Binary alloy phase diagrams*, 2ed vol 3, (ASM International, metals park, OH) pp 2874, 1990.
- [51] G. R. Purdy and J.C. Parr, *Trans. AIME*, 221, p 636, 1961
- [52] P. Duwez and J. L. Taylor, *Trans. AIME*, 188, p 1173, 1950
- [53] R. J. Wasilewski, E. R. Butler, J. E. Hanlon and D. Worden, *Met. Trans*, 2 p 229, 1971.
- [54] R. S. Martinez, Thèse de doctorat, université des îles Baléare, 2001.
- [55] R. F. Hehemann et G. D. Sandrock, *scripta met*, vol 5, p 801, 1971.
- [56] G. M. Michal et R. Sinclair, *acta cryst*, B37, p 1803, 1981
- [57] K. Otsuka et C. M. Wayman, *shape memory materials*. University press. Cambridge U. K. p 49 1998.
- [58] G. Guenin. *Technique de l'ingénieur*. M530. (1996).
- [59] K. Tsuji, K. Nomura, *Scripta Metallurgica et materialia*, vol 24, p 2037-2042, 1990.
- [60] E. Hornbogen, *Metallurgical transformations A*, vol 10A, p 947-972, 1979
- [61] Y. F. Hsu. W.H. Wang. C.M. Wayman, *Met trans. A*, vol 22, p 1473-1478, 1991.
- [62] C. Auguet, E. Cesari, R. Rapacioli. L. Manosa, *scripta Met*, vol 23, p 579-583,

- 1989.
- [63] L. Contardo, These De Doctorat, INSA, Lyon, p 118, 1988.
 - [64] C. Jiang, Thèse doctorat, INSA, Lyon, 2004.
 - [65] Y. Dellouard, Thèse de doctorat N° 2308, école polytechnique fédérale de Lausanne, 2000.
 - [66] R.D. James, R. Tickle, M. Wuttig, materials science and engineering A 273-275, pp: 320-325, 1999.
 - [67] L. Schuffenecker, J.N. Jaubert et R. Solimando, Technique d'ingénieur AF 4040, 1996.
 - [68] J. Manenc, Thermodynamique structurale des alliages, presse universitaire de France, 1972.
 - [69] L. Bennour, Thèse magistère, université de Batna, 2003.
 - [70] J. Hertz, Application de la thermodynamique à la détermination des diagrammes de phase ; Ecole d'été du CNRS, Aussois (France) ; 1990.
 - [71] Y. Djaballah, Thèse de magistère, Université de Batna, 1999.
 - [72] I. Vidal, Thermodynamique, application au génie chimie. et à l'industrie pétrolière, Edit. Technip. 1996.
 - [73] J. Hertz, Technique d'ingénieur M70, 2005
 - [74] B. Belhachemi, Etudes des équilibres (E. L. V, E. L. L, E. L. S), OPU, 1993.
 - [75] U. R. Kattner, Journal JOM Vol 49 n° 12, pp 4-19, 1997
 - [76] J. Burk, Cinétique des changements de phase dans les matériaux, Masson & Cie, 1968.
 - [77] A.P. Rollet et R. Bouaziz, L'analyse thermique, Gauthier-Villars, 1972.
 - [78] A. F. Agudelo. et O. J. Restrepo, thermodynamic and phase diagrams, Medellin Marzo, 2005. ISSN0012-7353.
 - [79] C. Jiang. Thèse de PHD, The Pennsylvania State University, 2004.
 - [80] M. Boumahrat et A. Gourdin, Méthodes numérique appliquée, Office des publications universitaires, 1993.
 - [81] M. Rahmane, thèse de doctorat, Nancy (France), 1990.

- [82] M. Bourdeau et J. Gelinas, *Analyse numérique élémentaire*. Gaétan morin éditeur, 1982.
- [83] C. Girar, J. M. Miane, J. Riov, R. Baret et J. P. Bros. *Journal of the less-common Metals* N°128, p 101-115, 1987.
- [84] A. Joullie, P. Gautier et E. Monteil, *J. Cryst. Growth*, vol 47, p 100, 1978.
- [85] G. G. Urasow, *Izu. Inst. Fiz. Khim. Anal.*, 1, pp 461, 1921
- [86] W. Guertler et A. Bergmann, *Z. Metallk.*, 25, pp 81-82, 1933
- [87] V. M. Glazov and D. A. Petrov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Tekhn. Nauk.*, 4, pp 125, 1958.
- [88] B. Predel et U. Schaliner, *Mater. Sci. Eng.*, 5, pp 210, 1969.
- [89] K. Yamaguchi, K. Itagaki, Y.A. Chang, *CALPHAD* 20, pp 439–446, 1996.
- [90] B. Predel et U. Schallner, *Mat. Sci. and Engg.*, 5, p p 210. 1969/70
- [91] V. M. Glazov and S. N. Chizhevskaya, *Sov. Phys. Solid State*, 3 pp 1964, 1962.
- [92] B. D. Lichter and P. Sommelet, *Trans. Met. Sot. AIME*. 245, pp 99, 1969.
- [93] E. H. Dix, F. Keller and L. A. Willey, *Trans. metall. Sot. AIME*, 93, pp 396, 1931.
- [94] L. Kaufman, J. Nell, K. Taylor and F. Hayes, *CALPHAD* 5, pp 185, 1981.
- [95] C.A. Coughanowr, U.R. Kattner, T.J. Anderson, *CALPHAD* 14, pp 193-202, 1990.
- [96] R. Linnebach, K.W. Benz, *J. Cryst. Growth* 55, 531-538, 1981.
- [97] K. Ishida, T. Shumiya, H. Ohtani, M. Hasebe and T. Nishizawa, *J. Less-Common Metals* 143, pp 279, 1988
- [98] M. Goto, *Kinzoku no kenyu* ,4 , pp 34, 1927.
- [99] M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958
- [100] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley and D. Wagman, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1973.
- [101] T. Balakumar, M. Medraj, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 29, 24-36, 2005
- [102] W.R.D. Jones, L. Powell, *J. Inst. Met.* 67, 177-188, 1941.
- [103] A. Zajaczkowski, J. Botor, *Z. Metallkunde*, 86, pp 590-596, 1995.

- [104] E.F. Emley, Principles of Magnesium Technology, Pergamon Press, London, , p. 879, 1966
- [105] C. Vahlas, P. Y. Chevalier, F. Blanquet, Calphad, Vol 13 n°3, pp 273-192, 1989.
- [106] R. Kieffer, F. Benesovsky, E Galistl, Z. metallk, 43, pp 584, 1952.
- [107] R. Blanchard, J. Gueilleron, Comptes Rendus de l'acad. des sciences, 244, 1782, 1957.
- [108] Y. A. Kocherzhinskii, O. G. Kulic, E. A. Shiskin, L. M. Yupko, Doklady akad. Nauk SSSR, vol 212 n°3, pp 643, 1973.
- [109] H. A. Atwater, Final technical report 24 May 1999-25 July 2003, NREL, pp 12, 2003.
- [110] J. Kematick, Journal of Alloy and Compounds, N° 202, pp 225-229, 1993
- [111] R. Vogel et and H.J. Wallbaum, Arch. Eisenhuetten., vol 12, pp 299, 1938.
- [112] A.D. Mquillan, J. Inst. Met., 80, pp 363, 1951.
- [113] S.P. Gupta and A.A. Johnson, Mater. Sci. Eng., 11, pp 283, 1973.
- [114] G. Chattopadhyay and H. Kleykamp, Z. Metallkde., 74, pp 182, 1983.
- [115] L. Kaufman and H. Nesor, CALPHAD, Vol 2, N° 2, pp 81, 1978.
- [116] J.L. Murray, Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, Metals Park, Ohio 44073, p197, 1987.
- [117] H. Liang et Z. Jin, CALPHAD Vol. 17, No. 4, pp. 415-426, 1993
- [118] H. Margolin, E. Encc, and J.P. Nielsen, Trans. AIME, N° 197, pp 243, 1953.
- [119] D.M. Poole and W. Hume-Rothery, J. Inst. Met. 83, pp 473, 1954 - 1955.
- [120] J. C. Gachon, Thèse de doctorat, Université De Nancy I, 1986.
- [121] O. Kubaschewski, Trans. Faraday Sot., 54, pp 814, 1958.
- [122] C. Gachon, M. Notin, and J. Hertz, Thermochem. Acta, 48, pp 155, 1981.
- [123] H. Liang, Z. Jin, CALPHAD Vol. 17, No. 4, pp. 415-426, 1993.

Résumé

ملخص

لقد قمنا من خلال هذا العمل بدراسة الخلائط ذوات الذاكرة، وبعد التطرق إلى عموميات حول هذه الخلائط الخاصة وأيضاً أهم خصائصها الميكانيكية وغيرها ، ولأن إنشاء مخططات أطوار الخلائط الثنائية بصفة عامة والخلائط ذوات الذاكرة بصفة خاصة، بات أمراً صعباً وطويلاً ومكافئاً، حاولنا في هذا العمل أن ننشأ مخططات أطوار بعض هذه الخلائط نظرياً عن طريق الحساب وذلك باستعمال برنامج لحساب مخططات الأطوار.

في بداية الأمر، قمنا بتطبيق هذا البرنامج على خليطين بسيطين ألا وهما **Al-Sb** و **Si-W** واللذين لا ينتميان في الواقع إلى هذه العائلة، وذلك بهدف التأقلم مع استعمال هذا البرنامج، أضف إلى ذلك كون مخططات أطوار الخلائط الثنائية ذوات الذاكرة جد معقدة.

النتائج المتحصل عليها جاءت جد متوافقة مع البيانات المنشأة تجريبياً مما شجعنا على تطبيق هذا البرنامج على أحد أشهر الخلائط الثنائية ذوات الذاكرة ألا وهو **Ti-Ni** وقد تحصلنا على بيان جد متوافق مع الدراسات المتواجدة.

Résumé

Dans ce travail nous avons étudié les alliages à mémoire de forme où après avoir entamé les généralités et les principales caractéristiques mécaniques et autres, et vu que l'établissement expérimental des diagrammes de phases des systèmes binaire en général et des alliages à mémoire de forme en particulier est devenu une tâche longue, dure et coûteuse, nous avons essayé dans ce travail, de restituer ces diagrammes théoriquement en appliquant un logiciel de calcul spécial. Nous l'avons appliqué, dans un premier temps, sur deux alliages binaires simples, il s'agit de : **Al-Sb** et **Si-W**, qui ne sont pas en réalité des alliages AMF mais leurs choix ont été faits dans le but de se familiariser avec la méthode de calcul en plus vu la complexité des diagrammes de phases des alliages AFM. Les résultats obtenus sont très satisfaisants ce qui nous a encouragés de l'appliquer sur un des systèmes AMF le plus connus : **Ti-Ni**. Nous avons obtenu des résultats en très bon accord avec la littérature.

