



Thèse de Doctorat  
de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6)

Ecole Doctorale 397  
Physique et Chimie des Matériaux

présentée par

**Karine CHASTAING**

pour obtenir le grade de docteur de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6)

***Etude d'alliages à mémoire de forme base Ru  
pour applications hautes températures***

Soutenue le 28/09/2007 devant le jury composé de :

M. Jan VAN HUMBEECK	Rapporteur
M. Jean-Yves GUEDOU	Rapporteur
M. Richard PORTIER	Directeur scientifique
M. Daniel CAILLARD	Examineur
M. Michel QUARTON	Examineur
M. Philippe VERMAUT	Examineur
Mme Anne DENQUIN	Examineur





*« L'histoire est entièrement vraie puisque je l'ai imaginée d'un bout à l'autre. »*

**Boris VIAN**



# REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Département Matériaux Métalliques et Procédés (DMMP) de l'ONERA, en coopération avec le groupe de Métallurgie Structurale de l'ENSCP, grâce à un financement de la DGA.

Je tiens tout d'abord à remercier vivement Shigehisa Naka, directeur du DMMP, de m'avoir accueillie dans son département. Mes remerciements vont ensuite tout naturellement vers Anne Denquin, encadrante ONERA de cette thèse, pour m'avoir guidée pendant ces 3 années.

Je souhaiterais également exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse, Richard Portier, pour m'avoir communiqué son goût pour la métallurgie et un certain art de vivre. Je remercie sincèrement Philippe Vermaut, encadrant ENSCP, pour sa grande disponibilité ainsi que pour le soutien technique mais aussi personnel qu'il m'a toujours apporté avec sa plus grande bienveillance.

Un grand merci également à Jan Van Humbeeck et Jean-Yves Guedou qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce mémoire. Je remercie aussi Michel Quarton de sa participation à mon jury de thèse en tant que représentant de l'université Pierre et Marie Curie.

Je tiens tout particulièrement à remercier Daniel Caillard d'avoir accepté de présider mon jury de thèse et également du temps qu'il a si spontanément proposé de passer au microscope pour observer les alliages dont il est question dans ce manuscrit.

Ce travail de thèse a aussi nécessité la participation de nombreuses ressources ONERA parmi lesquelles je souhaite tout particulièrement remercier Alain Rafray et Didier Mézières sans qui les essais mécaniques présentés ici n'auraient pu être réalisés.

J'adresse également un remerciement très spécial à Agnès Locq qui est pour beaucoup dans l'obtention des micrographies qui illustrent ce manuscrit et que j'assume de toute mon amitié.

Merci également à tous les autres collègues et autres thésards grâce auxquels ces trois années se sont passées dans une ambiance plus que sympathique : Arnaud Villemiane, Sarah Hamadi, Aurélie Soula, Sébastien Mercier, Catherine Rio, Monique Raffestin, MartinevPoulain, Odile Lavigne, Catherine Ramusat et tous ceux que je ne peux citer ici.

Je termine enfin par Marie-Anne Prévost et Pierre-Yvan Théry qui pèsent, dans ce travail, un poids plus lourd qu'ils ne le pensent ...

... comme toi, Benjamin.

---



---

# TABLE DES MATIERES

---

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE	3
<b>I. La transformation martensitique</b>	<b>5</b>
1. <i>Caractéristiques microscopiques et macroscopiques de la transformation martensitique</i>	5
2. <i>Cristallographie de la transformation martensitique</i>	8
3. <i>Martensite thermoélastique et non-thermoélastique</i>	11
4. <i>Thermodynamique de la transformation martensitique</i>	12
5. <i>Conclusion</i>	16
<b>II. Propriétés thermomécaniques des alliages à mémoire de forme</b>	<b>17</b>
1. <i>L'effet mémoire simple sens</i>	17
2. <i>L'effet mémoire double sens</i>	19
3. <i>La superélasticité</i>	21
4. <i>L'effet caoutchoutique</i>	23
5. <i>L'effet amortissant</i>	23
6. <i>Conclusion</i>	24
<b>III. Principaux alliages à mémoire de forme</b>	<b>25</b>
1. <i>Alliages industriels</i>	25
2. <i>Alliages haute température</i>	27
3. <i>Conclusion</i>	29
<b>IV. Alliages base Ru</b>	<b>30</b>
1. <i>Structures</i>	30
2. <i>Températures de transformations</i>	34
3. <i>Diagrammes de phase</i>	36
4. <i>Microstructures</i>	36
5. <i>Propriétés de mémoires de forme</i>	37
<b>V. Conclusion</b>	<b>37</b>

---

<b>CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES</b>	<b>39</b>
<b>I. Alliages RuNb et RuTa</b>	<b>41</b>
1. <i>Choix des compositions d'alliage</i>	41
2. <i>Elaboration</i>	44
3. <i>Vérification des compositions</i>	45
<b>II. Caractérisation physico-chimique</b>	<b>46</b>
1. <i>Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i>	46
2. <i>Analyse thermique différentielle (ATD)</i>	47
3. <i>Limites</i>	47
<b>III. Caractérisation microstructurale</b>	<b>48</b>
1. <i>Diffraction des rayons X (DRX)</i>	48
2. <i>Microscopie optique</i>	49
3. <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	50
4. <i>Microscopie électronique en transmission (MET)</i>	53
<b>IV. Caractérisation mécanique</b>	<b>61</b>
1. <i>Essais mécaniques en flexion et compression</i>	61
2. <i>Cyclage thermique sous contrainte</i>	64
<b>CHAPITRE 3 : INFLUENCE DE LA COMPOSITION SUR LES TEMPERATURES DE TRANSFORMATIONS DE PHASE ET LES STRUCTURES CRISTALLINES</b>	<b>65</b>
<b>I. Homogénéisation des alliages</b>	<b>67</b>
1. <i>Alliages bruts</i>	67
2. <i>Traitement thermique d'homogénéisation</i>	78
3. <i>Conclusion</i>	87
<b>II. Structure cristalline à température ambiante</b>	<b>90</b>
1. <i>Détermination de la structure cristalline par diffraction des rayons X</i>	90
2. <i>Confirmation de la structure cristalline par diffraction électronique</i>	95
3. <i>Conclusion</i>	98
<b>III. Vieillissement et stabilisation de la martensite</b>	<b>99</b>
1. <i>Vieillissement</i>	99
2. <i>Stabilisation</i>	100
3. <i>Conclusion</i>	101
<b>IV. Conclusions</b>	<b>102</b>
<b>CHAPITRE 4 : CARACTERISTIQUES MICROSTRUCTURALES ASSOCIEES AUX TRANSFORMATIONS DE PHASE</b>	<b>105</b>
<b>I. Microstructure générale des alliages base Ru</b>	<b>107</b>
1. <i>Etude préliminaire : contraste cristallin au MEB</i>	107

---

2.	<i>Microstructure observée par microscopie en transmission</i>	109
<b>II.</b>	<b>Etude de la transformation <math>\beta/\beta'</math></b>	<b>112</b>
1.	<i>Détermination du système de maillage dans les alliages tétraonaux</i>	112
2.	<i>Observation in situ de la transformation <math>\beta/\beta'</math></i>	115
3.	<i>Discussion sur la microstructure de la phase <math>\beta'</math></i>	117
<b>II.</b>	<b>Etude de la transformation <math>\beta'/\beta''</math></b>	<b>119</b>
1.	<i>Analyse de la microstructure de la martensite <math>\beta''</math></i>	119
2.	<i>Parois de translation</i>	122
3.	<i>Observation in situ de la transformation <math>\beta'/\beta''</math></i>	131
4.	<i>Discussion sur la microstructure de la phase <math>\beta'</math></i>	135
<b>III.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>136</b>

## CHAPITRE 5 : EFFET MEMOIRE ET MECANISMES DE DEFORMATION **137**

<b>I.</b>	<b>Démonstration de l'effet mémoire : flexion 3 points</b>	<b>139</b>
1.	<i>Principe.</i>	139
2.	<i>Alliage <math>Ru_{50}Ta_{50}</math></i>	139
3.	<i>Alliage <math>Ru_{50}Nb_{50}</math></i>	140
4.	<i>Alliage <math>Ru_{45}Nb_{55}</math></i>	142
5.	<i>Conclusion</i>	143
<b>II.</b>	<b>Etude quantitative de l'effet mémoire simple associé à la transformation <math>\beta/\beta'</math> : alliages <math>Ru_{50}Nb_{50}</math> et <math>Ru_{45}Nb_{55}</math></b>	<b>144</b>
1.	<i>Alliage <math>Ru_{50}Nb_{50}</math></i>	144
2.	<i>Alliage <math>Ru_{45}Nb_{55}</math></i>	148
3.	<i>Comparaison du comportement mécanique de la phase <math>\beta'</math> dans les alliages <math>Ru_{50}Nb_{50}</math> et <math>Ru_{45}Nb_{55}</math></i>	152
4.	<i>Conclusion</i>	153
<b>III.</b>	<b>Etude quantitative de l'effet mémoire simple associée à la transformation <math>\beta'/\beta''</math> : alliage <math>Ru_{50}Nb_{50}</math></b>	<b>154</b>
1.	<i>Choix de la température d'essai</i>	154
2.	<i>Déformation en phase <math>\beta''</math></i>	154
3.	<i>Traitements thermiques successifs en phase <math>\beta'</math> et en phase <math>\beta</math></i>	155
4.	<i>Contrainte d'apparition de déformation plastique</i>	156
5.	<i>Comparaison du comportement mécanique des phases <math>\beta'</math> et <math>\beta''</math> dans l'alliage <math>Ru_{50}Nb_{50}</math></i>	157
6.	<i>Conclusion concernant l'effet mémoire simple associé à la transformation <math>\beta'/\beta''</math> dans l'alliage <math>Ru_{50}Nb_{50}</math></i>	158
<b>IV.</b>	<b>Etude des modes de déformation dans les alliages <math>Ru_{50}Nb_{50}</math> et <math>Ru_{45}Nb_{55}</math></b>	<b>159</b>
1.	<i>Etude préliminaire sur l'alliage <math>Ru_{50}Nb_{50}</math> : observation au MEB avant et après compression en phase <math>\beta'</math> et <math>\beta''</math></i>	159
2.	<i>Observation par microscopie électronique en transmission in situ des modes de déformation dans les alliages <math>Ru_{50}Nb_{50}</math> et <math>Ru_{45}Nb_{55}</math></i>	161
<b>V.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>168</b>

<b>CHAPITRE 6 : AUTRES PROPRIETES ASSOCIEES A LA TRANSFORMATIONS MARTENSITIQUE</b>	<b>171</b>
<b>I. Transformation sous contrainte – Mémoire double</b>	<b>173</b>
1. <i>Alliage Ru<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub></i>	173
2. <i>Alliage Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub></i>	181
3. <i>Conclusion</i>	188
<b>II. Superélasticité</b>	<b>191</b>
1. <i>Alliage Ru<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub></i>	191
2. <i>Alliage Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub></i>	193
3. <i>Conclusion</i>	195
<b>III. Conclusion</b>	<b>196</b>
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>	<b>197</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>201</b>

---



# INTRODUCTION

---

Les alliages à mémoire de forme (AMF) doivent leurs propriétés mécaniques remarquables à une transformation structurale displacive dite martensitique entre phases haute température (l'austénite) et basse température (la martensite). Sous l'effet d'une contrainte, la martensite peut se réorganiser et permettre une déformation très importante de l'alliage. Celui-ci peut ensuite recouvrer sa forme initiale par simple chauffage, à la réversion de la martensite en austénite. C'est ce que l'on appelle l'effet mémoire de forme simple.

La gamme de températures dans laquelle s'effectue la transformation martensitique dicte l'utilisation qui peut être envisagée pour un AMF particulier. Par exemple, les alliages base NiTi, dont la température de transformation peut être ajustée à celle du corps humain, sont largement utilisés dans le domaine biomédical. Cependant, les AMF industriels présentent des températures de transformation inférieures à 200°C ce qui limite le champ d'applications de ces matériaux si particuliers. Le développement d'alliages à mémoire de forme présentant de hautes températures de transformation martensitique ( $T > 450^\circ\text{C}$ ) ouvrirait des domaines d'application jusque-là inexplorés, notamment dans les turbomachines pour des composants chauds, au niveau des tuyères et arrière-corps, mais aussi des chambres de combustion et des turbines. C'est dans ce but qu'ont été réalisés ces vingt dernières années des travaux sur différents systèmes d'alliages à haute température de transformation.

Plusieurs voies sont ainsi explorées. L'une d'elle consiste à augmenter les températures de transformation du système NiTi grâce à l'ajout d'élément d'alliage. Cependant les alliages ainsi obtenus présentent des propriétés de mémoire de forme dégradées à haute température. Une seconde piste correspond aux alliages NiAl qui présentent des températures de transformation martensitique supérieures à 600°C. Dans ce cas, la limite vient du fait que la martensite obtenue dans ce système est une phase métastable dont la décomposition conduit à une disparition de la transformation martensitique et donc des propriétés de mémoire de forme. Les travaux de Fonda et al sur les alliages base Ru ont permis d'ouvrir une nouvelle voie en mettant en évidence un effet mémoire simple dans les alliages  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  et  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$  qui présentent deux transformations de phase à l'équilibre autour de 750°C et 950°C.

Comparés aux différents candidats, les alliages base Ru semblent être bien placés quant à une utilisation possible en tant qu'AMF haute température. Mais le peu d'informations disponibles sur ces alliages ne permet pas de trancher de façon définitive. Partant de ce constat, le but de ce travail de thèse est d'étudier les alliages base Ru afin de déterminer si ces alliages peuvent être utilisés en tant qu'AMF haute température.

Le premier chapitre de ce manuscrit est dédié à une synthèse bibliographique revenant sur l'origine des propriétés particulières des AMF avant de décrire les différents systèmes existants. Il permet de justifier le choix d'orienter les recherches de cette thèse vers les alliages base Ru et dresse l'état des connaissances sur ce système.

Le chapitre suivant présente de façon détaillée les compositions sélectionnées et les moyens de caractérisation utilisés pour les étudier.

L'étude à proprement parler des alliages base Ru débute véritablement au chapitre 3. Après un premier travail permettant de déterminer les conditions d'homogénéisation des compositions étudiées, l'influence de la composition des alliages sur les transformations de phase, c'est-à-dire sur les températures de transformation mais aussi les structures cristallines, est étudiée. Les résultats obtenus ont été confrontés aux données des diagrammes de phase de la littérature.

Le chapitre 4 se concentre ensuite sur les caractéristiques microstructurales des alliages base Ru. Celles-ci sont mises en relation avec les mécanismes des transformations de phase mises en jeu dans ces alliages. Les résultats mis en évidence au terme de ces deux chapitres ont mené à la sélection de compositions représentatives du système sur lesquelles s'est ensuite concentrée notre étude.

La prochaine étape a consisté dans un premier temps à vérifier l'existence d'un effet mémoire simple dans ces alliages et dans un deuxième temps à le quantifier. Il est également apparu judicieux de relier le comportement mécanique macroscopique de ces alliages à leur microstructure, grâce notamment à l'observation in situ des mécanismes de déformation (chapitre 5).

Pour aller plus loin dans l'étude des propriétés de mémoire de forme, ce travail de thèse se termine par l'étude des autres propriétés liées à la transformation martensitique. Le chapitre 6 est ainsi consacré à l'étude des propriétés sous contrainte, de mémoire double et de superélasticité. Pour cela, l'élaboration de compositions sélectionnées a, d'une part, été réalisée par la mise en place d'un cyclage thermomécanique approprié. D'autre part, des essais en phase austénitique ont permis d'étudier l'existence d'un effet superélastique.

# CHAPITRE 1 :

# BIBLIOGRAPHIE

Les propriétés si particulières des alliages à mémoire de forme (AMF) sont à mettre en relation avec la nature de la transformation structurale entre les phases hautes et basses températures de ces alliages : il s'agit d'une transformation martensitique.

La première partie de ce chapitre, qui expose les particularités de la transformation martensitique, permet dans un second temps de décrire les propriétés des alliages à mémoire de forme en relation avec les caractéristiques de cette transformation de phase.

Ces propriétés définies, la présente étude bibliographique s'attache ensuite à répertorier les principales familles d'alliages à mémoire de forme, l'accent étant particulièrement mis sur les AMF à hautes températures de transformation martensitique.

L'examen des propriétés des différents AMF permet de valider le choix d'orienter le travail de thèse vers les alliages base Ru, sur lesquels porte la dernière partie de cette synthèse bibliographique.

<b>I.</b>	<b>La transformation martensitique .....</b>	<b>5</b>
1.	<i>Caractéristiques microscopiques et macroscopiques de la transformation martensitique .....</i>	<i>5</i>
1.1.	Echelle microscopique.....	5
1.2.	Echelle macroscopique.....	7
1.3.	Théorie phénoménologique de la transformation martensitique.....	7
2.	<i>Cristallographie de la transformation martensitique.....</i>	<i>8</i>
2.1.	Variants cristallographiques.....	8
2.2.	Autoaccommodation en absence de contrainte extérieure.....	10
2.3.	Effet de l'application d'une contrainte extérieure.....	10
3.	<i>Martensite thermoélastique et non-thermoélastique .....</i>	<i>11</i>
4.	<i>Thermodynamique de la transformation martensitique.....</i>	<i>12</i>
4.1.	Définition des températures de transformation.....	12
4.2.	Bilan thermodynamique de la transformation martensitique.....	13
4.3.	Origine de l'étalement de la transformation.....	14
4.4.	Origine de l'hystérésis .....	14
4.5.	Effet de l'application d'une contrainte .....	15
5.	<i>Conclusion .....</i>	<i>16</i>

<b>II.</b>	<b>Propriétés thermomécaniques des alliages à mémoire de forme .....</b>	<b>17</b>
1.	<i>L'effet mémoire simple sens</i> .....	17
2.	<i>L'effet mémoire double sens</i> .....	19
3.	<i>La superélasticité</i> .....	21
4.	<i>L'effet caoutchoutique</i> .....	23
5.	<i>L'effet amortissant</i> .....	23
6.	<i>Conclusion</i> .....	24
<b>III.</b>	<b>Principaux alliages à mémoire de forme.....</b>	<b>25</b>
1.	<i>Alliages industriels</i> .....	25
1.1.	Alliages base cuivre.....	25
1.2.	Alliages base nickel-titane .....	26
2.	<i>Alliages haute température</i> .....	27
2.1.	Alliages ternaires NiTiX .....	27
2.1.a.	Alliages NiTi(Hf, Zr).....	27
2.1.b.	Alliages Ni(Au,Pd,Pt)Ti.....	27
2.2.	Alliages base NiAl.....	27
2.3.	Alliages base Ru.....	28
3.	<i>Conclusion</i> .....	29
<b>IV.</b>	<b>Alliages base Ru .....</b>	<b>30</b>
1.	<i>Structures</i> .....	30
1.1.	Phase cubique $\beta$ .....	31
1.2.	Phase tétragonale $\beta'$ .....	32
1.3.	Phase $\beta''$ :.....	33
1.3.a.	Hypothèse orthorhombique.....	33
1.3.b.	Hypothèse monoclinique.....	33
2.	<i>Températures de transformations</i> .....	34
2.1.	Alliages équiatomiques.....	34
2.2.	Influence de la composition .....	35
2.2.a.	Alliages binaires.....	35
2.2.b.	Alliages ternaires RuNbFe .....	35
3.	<i>Diagrammes de phase</i> .....	36
4.	<i>Microstructures</i> .....	36
5.	<i>Propriétés de mémoires de forme</i> .....	37
<b>V.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>37</b>

---

## I. La transformation martensitique

Historiquement, le terme de transformation martensitique était réservé aux aciers. Il décrit la transformation de phase observée lorsqu'un acier est trempé depuis une phase haute température, l'austénite, pour donner une fraction dépendant de la température de trempe d'une phase basse température, la martensite. Celle-ci tient son nom du scientifique allemand Martens qui observa cette nouvelle phase pour la première fois en 1879.

Par extension, ces termes d'austénite, martensite et transformation martensitique ont été généralisés à un grand nombre d'alliages dont les transformations de phase possèdent certaines caractéristiques typiques de celle des aciers, même si les phases ont des structures différentes de l'austénite et de la martensite des aciers.

Plusieurs descriptions de la transformation ont été proposées. Elles sont basées sur les deux échelles d'observations : microscopique et macroscopique.

### 1. *Caractéristiques microscopiques et macroscopiques de la transformation martensitique*

#### 1.1. Echelle microscopique

L'approche microscopique est basée d'une part sur le mécanisme de mobilité des atomes et d'autre part sur l'importance de l'énergie de déformation associée à une transformation dominée par une distorsion du réseau.

Une définition de la transformation martensitique a été établie lors d'un congrès en 1979 [1] et s'énonce de la façon suivante : *C'est une transformation **displacive** du **premier ordre**, virtuellement **sans diffusion** et caractérisée par une **déformation homogène du réseau cristallographique**, constituée principalement par un **cisaillement** et dont la cinétique et la microstructure sont dominée par l'énergie de déformation.*

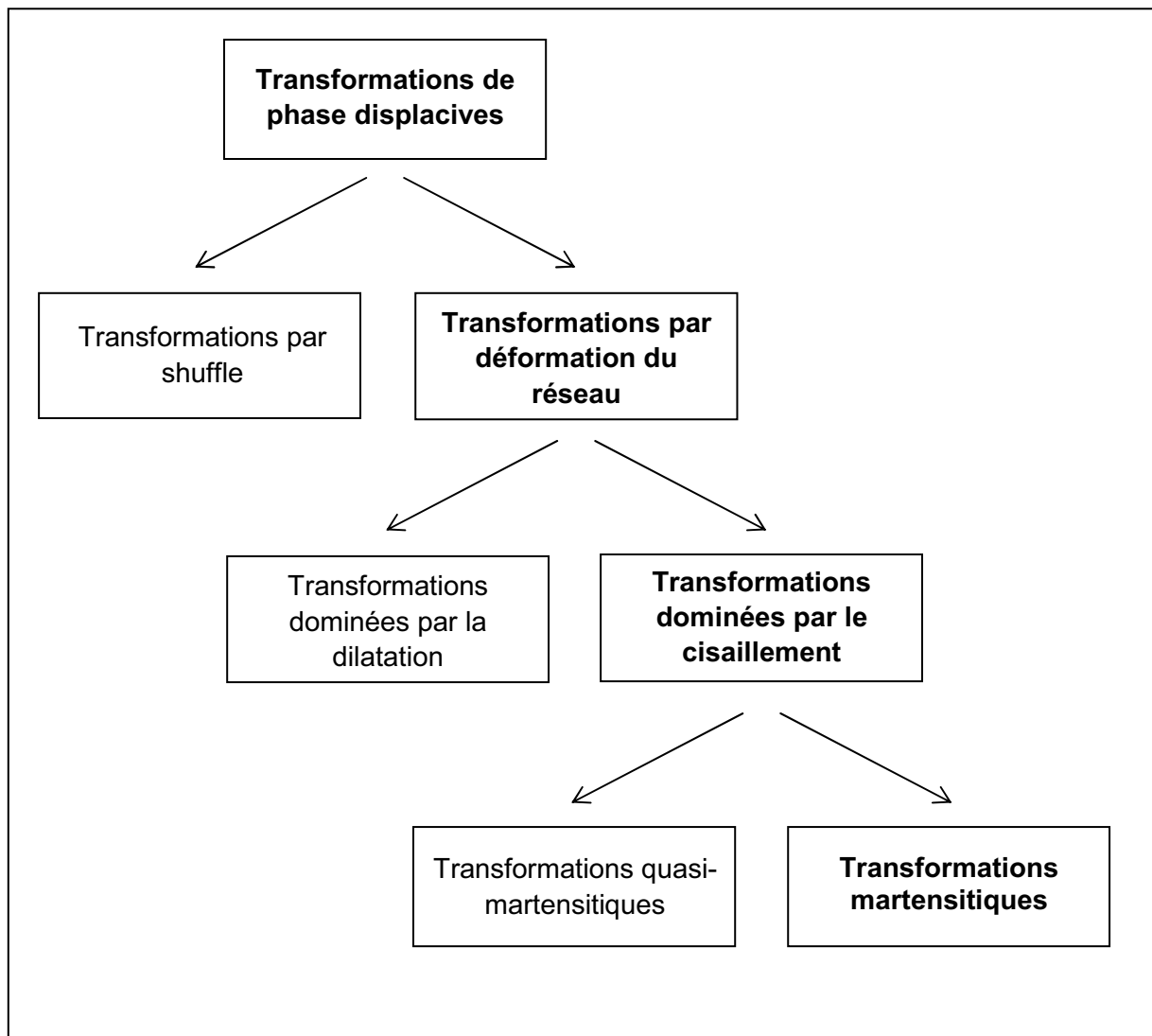
Les transformations **displacives** sont des transformations ne faisant intervenir aucun phénomène de diffusion : aucune activation thermique n'est donc nécessaire aux déplacements atomiques. Le changement de phase s'effectue par un mouvement coopératif des atomes de faible amplitude (de l'ordre du dixième d'une distance interatomique) sur un certain volume. Ceci entraîne des conséquences importantes : les atomes de la nouvelle phase possèdent le même environnement que dans la phase mère, il n'y a pas destruction et reconstruction des liaisons, mais introduction d'une distorsion. Les défauts de la phase mère et son état d'ordre chimique sont donc conservés après transformation [2][3][4][5][6][7].

Selon le mode de distorsion, on peut distinguer deux différents types de transformations displacives (figure 1). Il existe des transformations gouvernées par « shuffle ». Dans ce cas, une onde de déplacement (shuffle) vient agir sur les mailles de la phase mère, les atomes du réseau pouvant se déplacer légèrement à l'intérieur de celles-ci sans pour autant causer de déformation de la maille. La transformation correspond donc à un changement de la position des atomes à l'intérieur des mailles [2][3][4][5][6][7].

Le deuxième type de transformation displacive est constitué des **transformations par distorsion du réseau**, telle que la transformation de Bain dans les aciers. Dans ce cas, la transformation se fait par déformation des mailles de la phase mère. Cette déformation peut se faire principalement de deux façons : par dilatation ou par cisaillement.

- Lorsqu'elle se fait par dilatation, la composante de tension (ou compression) est dominante. Une conséquence de ce mode de transformation est qu'il ne peut exister de plan invariant entre les deux structures dès lors qu'elles cohabitent.
- Lorsque c'est la composante de **cisaillement** qui domine, il existe un plan invariant entre les phases lors de la transformation, le plan d'habitats.

Dans le cas d'une déformation importante du réseau par cisaillement, la cinétique de transformation et la morphologie de la phase formée sont contrôlées par l'énergie de déformation, on parle de **transformation martensitique**. Par contre, si phases mère et fille diffèrent peu, la distorsion du réseau est faible. L'énergie de déformation joue alors un rôle mineur. On parle de transformation quasi-martensitique [2][3][4][5][6][7].



*Figure 1: classification des transformations displacives [1]*

## 1.2. Echelle macroscopique

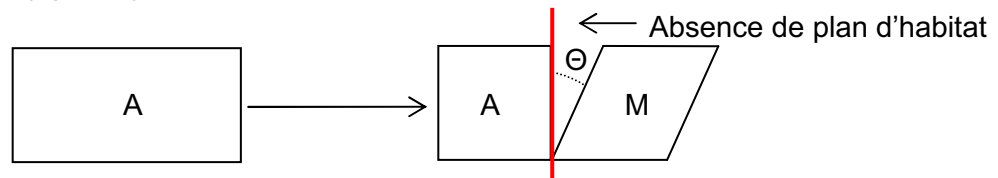
Les transformations martensitiques sont **du premier ordre** : elles procèdent par germination et croissance. Les phases hautes et basses températures coexistent.

L'échelle **macroscopique** a permis très simplement d'observer l'existence d'un plan invariant entre les deux structures. Ce plan appelé plan d'habitat, qui sépare les deux structures, apparaît aussi comme le plan de cisaillement selon lequel l'austénite est transformée en martensite.

Comme la transformation est dominée par le cisaillement, il existe des relations d'orientations particulières entre l'austénite et la martensite. Ainsi, les deux phases sont séparées par une interface, appelée **plan d'habitat**, invariante à l'échelle macroscopique [2][3][4][5][6][7].

## 1.3. Théorie phénoménologique de la transformation martensitique

D'un point de vue microscopique, l'investigation sur le changement de maille associé à la transformation a permis de déterminer la déformation homogène du réseau conduisant à la maille de martensite à partir de la maille d'austénite. Mais la déformation macroscopique engendrée par cette déformation homogène est trop importante pour être accommodée par la matrice austénitique et de plus, elle ne correspond pas au changement de forme effectivement observé à l'échelle macroscopique et ne permet pas d'obtenir le plan d'habitat invariant observé (figure 2).



*Figure 2: Déformation homogène du réseau par cisaillement*

Afin d'assurer le lien entre le macroscopique (existence d'un plan invariant, changement de forme) et le microscopique (passage de la maille d'austénite à la maille de martensite), la théorie phénoménologique décrit la transformation martensitique en 3 étapes [2][3][4][5][7] (figure 3) :

- la **déformation homogène** du réseau permet d'obtenir la maille de martensite à partir de la maille d'austénite
- Pour minimiser l'énergie de déformation et donc relaxer la déformation homogène, il existe une **déformation inhomogène à réseau invariant** (lattice invariant shear) qui intervient par glissement ou par maillage
- Une **rotation rigide** vient enfin compléter la déformation inhomogène précédente pour ramener la martensite obtenue en contact avec l'austénite. Le plan d'habitat est ainsi formé.

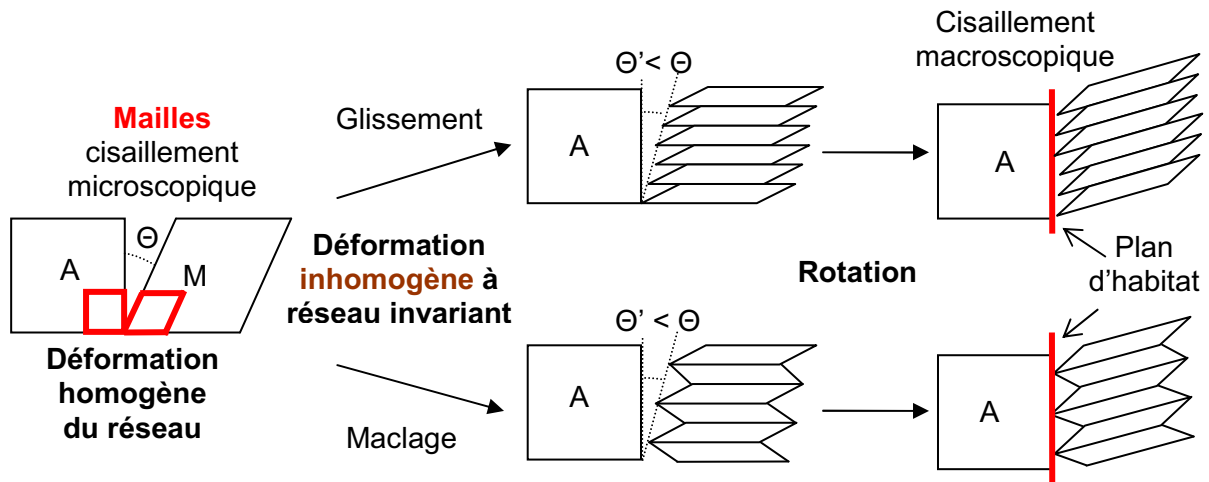


Figure 3 : les 3 étapes de la théorie phénoménologique de la transformation martensitique

La déformation homogène du réseau par cisaillement rend compte du passage de la maille de l'austénite à celle de la martensite (approche microscopique) mais ne permet ni de retrouver le changement de forme global associé à la transformation, ni d'expliquer l'invariance du plan d'habitat (approche macroscopique). La théorie phénoménologique de la transformation martensitique permet de rendre compte des phénomènes macro et microscopiques.

La transformation opérant par cisaillement, il existe des relations cristallographiques d'orientations particulières entre l'austénite et la martensite d'une part, et d'autre part, il existe un nombre fini de cisaillements équivalents déduits par symétrie.

## 2. Cristallographie de la transformation martensitique

Les orientations équivalentes de la martensite par rapport à l'austénite, appelées **variants** de martensite, sont en nombre fini. Ils correspondent aux différentes façons, cristallographiquement équivalentes et donc thermodynamiquement équivalentes, de réaliser la transformation.

### 2.1. Variants cristallographiques

Il est possible de choisir une direction particulière de cisaillement du réseau de l'austénite. On construit ainsi un **variant** de martensite de référence [7][8][9].

Les variants de martensite équivalents sont déduits de ce variant de référence par application des opérations de symétrie ponctuelle particulières : ce sont celles appartenant au groupe d'espace de l'austénite, mais n'appartenant pas au groupe d'espace de la martensite. On obtient ainsi un nombre fini de variants, chacun caractérisé par une même direction de cisaillement et un même plan d'habitat.



**Exemple : transformation  $m3m \rightarrow 4/mmm$** 

La théorie de l'action de groupe permet de prévoir le nombre de variants engendrés lors du passage d'une phase mère de groupe ponctuel  $G_0$  d'ordre  $g$  à une phase fille de groupe  $G_1$  avec une certaine orientation par rapport à  $G_0$ . L'application des opérations de symétrie du groupe ponctuel  $G_0$  qui ne sont pas des opérations de symétrie de  $G_1$  conduit à un ensemble fini de variants d'orientation.

La forme d'équilibre de la phase fille adoptant des relations d'orientation avec la phase mère est dictée par le groupe ponctuel  $H$  des symétries communes aux groupes ponctuels  $G_0$  et  $G_1$  :  $H = G_0 \cap G_1$ . Le nombre de variants  $N$  est donné par  $N = g/h$ , où  $n$  et  $h$  sont les ordres respectifs de  $G_0$  et de  $H$ .

Dans le cas simple présenté sur la figure 4 où  $G_0 = m3m$  et  $G_1 = 4/mmm$ ,  $H = 4/mmm$ . Il y a 48 éléments de symétrie dans le groupe d'espace  $m3m$  et 16 dans le sous-groupe commun  $4/mmm$ . Il y a donc 3 ( $=48/16$ ) variants d'orientation engendrés par la transformation martensitique de  $m3m$  en  $4/mmm$ .

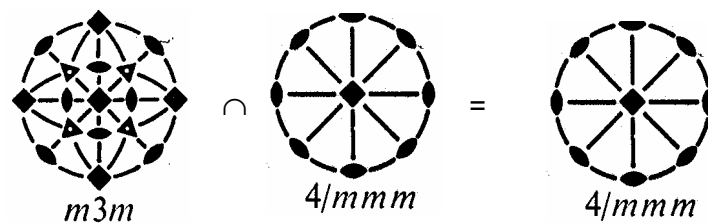
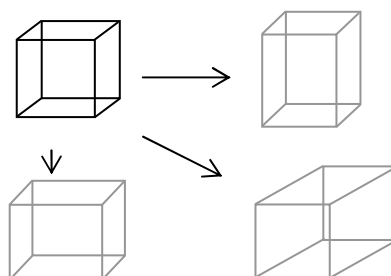


Figure 4 : Sous-groupe commun aux groupes  $m3m$  et  $4/mmm$

Comme illustré ci-dessous, on peut selon la direction de cisaillement d'un cube construire trois parallélépipèdes à base carré équivalents. Ces 3 orientations de la martensite sont cristallographiquement équivalentes : elles correspondent à une direction de cisaillement et donc un plan d'habitat différents et on peut passer de l'une à l'autre par application d'une symétrie d'ordre 3. Les axes ternaires de  $m3m$  sont bien les éléments de symétrie qui n'appartiennent pas  $4/mmm$ , le groupe d'espace de la martensite.



NB : lorsque la déformation inhomogène à réseau conservé s'effectue par maillage, elle donne lieu à plusieurs variants de martensite : chaque variant de macle est un variant de la transformation. Cependant, tous les maillages possibles de la martensite ne sont pas issus de cette déformation inhomogène de la transformation.

## 2.2. Autoaccommodation en absence de contrainte extérieure

L'autoaccommodation des variants de martensite, résultat de la déformation inhomogène à réseau conservé comme nous venons de le voir, permet de diminuer fortement le changement de forme induit par la transformation martensitique à l'échelle microscopique, même s'il subsiste une déformation qui doit être accommodée par la matrice austénitique (et par conséquent, également par la martensite).

Chaque variant, du fait de la déformation homogène de réseau, possède par rapport au réseau de l'austénite, une déformation intrinsèque directionnelle. La formation d'un variant de martensite mène à un changement de forme. Il s'ensuit des contraintes internes au sein de l'austénite lors de l'apparition de domaines martensitiques. Elles peuvent être relaxées en partie par l'organisation de plusieurs variants de martensite formant un groupement autoaccommodé. Dans un tel groupement, les variants s'organisent de façon à ce que les déformations induites par chaque variant se compensent partiellement. Dès lors, la déformation globale associée est bien plus faible [9][10] (figure 5).

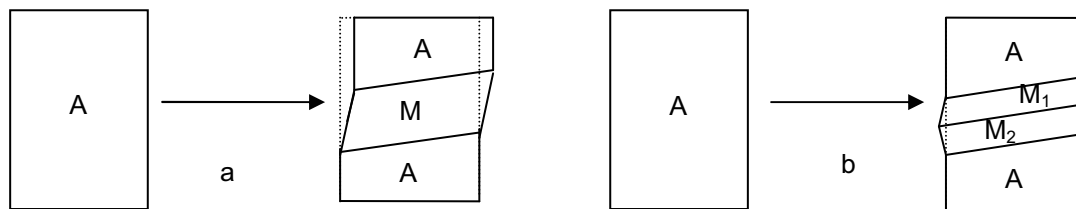


Figure 5 : (a) Formation d'un variant de martensite et (b) Minimisation de la déformation par accommodation de deux variants de martensite

Ainsi, à l'échelle macroscopique, cette compensation conduit à l'absence d'un changement de forme observable pour l'ensemble du spécimen. En l'absence de contraintes externes autre que la variation de température, le spécimen a la même forme à l'état austénitique et martensitique.

## 2.3. Effet de l'application d'une contrainte extérieure

La transformation martensitique survenant lors d'un abaissement de température se fait par cisaillement du réseau de l'austénite. Un tel cisaillement peut aussi être introduit par l'action d'une contrainte externe dans l'état austénitique.

A la différence d'une transformation induite par la température qui ne favorise aucune direction particulière et conduit à une équiprobabilité de nucléation des variants, une transformation induite par la contrainte privilégie les variants dont la déformation intrinsèque va dans le sens de la contrainte appliquée. La forme macroscopique change lors de la transformation [9][10] (figure 6).

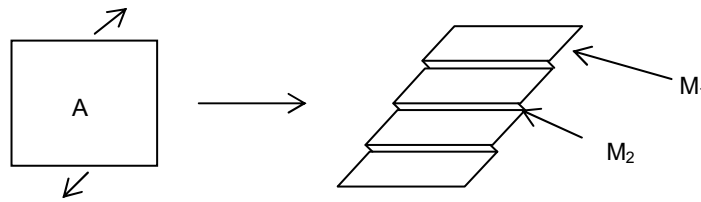


Figure 6 : Transformation sous contrainte, rupture de l'équiprobabilité des variants

Tous les domaines de martensite ayant même direction de cisaillement et même plan d'habitat appartiennent au même variant. L'organisation des variants change selon que la transformation ait lieu avec ou sans application d'une contrainte extérieure, mais elle vise dans tous les cas à minimiser l'énergie de déformation. Cette minimisation n'est cependant pas toujours suffisante pour rester dans le domaine élastique.

### 3. **Martensite thermoélastique et non-thermoélastique**

A l'échelle microscopique, en dépit de l'autoaccommodation, l'austénite et la martensite doivent se déformer pour accommoder la déformation liée à l'apparition de la martensite. Il convient dès lors de différencier les cas où cette déformation reste dans le domaine élastique ou, au contraire, entre dans le domaine plastique [5][7][9].

On parle de ***martensite thermoélastique*** lorsque la gamme de déformation liée à l'apparition de martensite au sein de l'austénite permet de rester dans le domaine élastique. La croissance des plaquettes de martensite est alors contrôlée par l'évolution de la température. A température constante dans le domaine biphasé et en l'absence d'une contrainte externe sur le spécimen, les interfaces martensite/austénite sont immobiles. Une petite modification de la température dans un sens ou dans l'autre fait déplacer ces interfaces au profit de l'une ou l'autre structure. Une plus forte variation de température entraînera en parallèle la génération de nouvelles plaquettes de martensite.

Néanmoins, pour un refroidissement brutal, la transformation martensitique peut se produire très rapidement (la vitesse du son représente une limite, jamais atteinte, pour ce déplacement d'interface qui engendre une déformation élastique à son voisinage).

On parle de ***martensite non-thermoélastique*** lorsque la déformation engendrée entre dans le domaine plastique. Il y a alors apparition de dislocations, qui immobilisent les interfaces austénite/martensite. Lors de la poursuite du refroidissement, la transformation ne peut se poursuivre que par germination et croissance de nouvelles plaquettes de martensite. Au chauffage, la présence des dislocations immobilisant les interfaces, l'austénite se forme par nucléation et croissance au sein de la martensite. Il y a finalement perte des relations d'orientation.

L'énergie de déformation gouverne la transformation, mais d'autres termes thermodynamiques sont à prendre en compte pour une compréhension totale de la transformation martensitique.

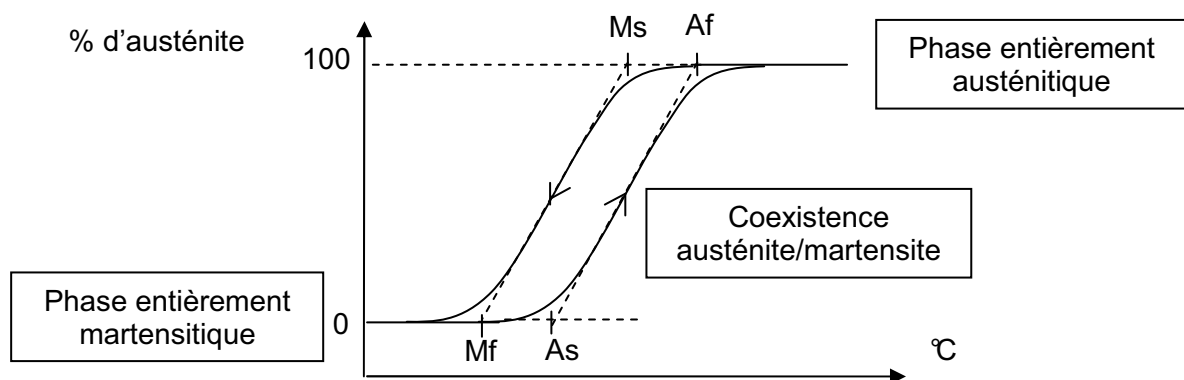
## 4. Thermodynamique de la transformation martensitique

Comprendre comment austénite et martensite coexistent passe par l'étude de la thermodynamique de la transformation martensitique.

### 4.1. Définition des températures de transformation

La transformation martensitique débute au refroidissement à la température **Ms** (**M**artensite **s**tart). A cette température, il y a apparition du premier germe de martensite dans l'austénite. Le refroidissement se poursuivant, il y a coexistence des deux phases, jusqu'à ce que la transformation en martensite soit complète. La température **Mf** (**M**artensite **f**inish) caractérise la fin de la transformation. Si le refroidissement est interrompu entre Ms et Mf, la transformation n'évolue plus au cours du temps. Il y a équilibre des deux phases coexistantes. L'évolution de la transformation martensitique est indépendante du temps et la martensite est qualifiée d'athermique. (Il peut se trouver aussi des martensites isothermes) [5][7].

Partant d'un spécimen totalement martensitique, au retour à température croissante, la transformation inverse ou réversion commence à la température **As** (**A**ustenite **s**tart). Elle présente elle aussi un certain étalement en température et se termine à la température **Af** (**A**ustenite **f**inish). La température As est supérieure à Mf. Ceci implique l'existence d'une hystérésis entre transformation martensitique et réversion. Ces températures, de même que l'importance de l'hystérésis, dépendent fortement de la composition chimique de l'alliage et de sa microstructure.

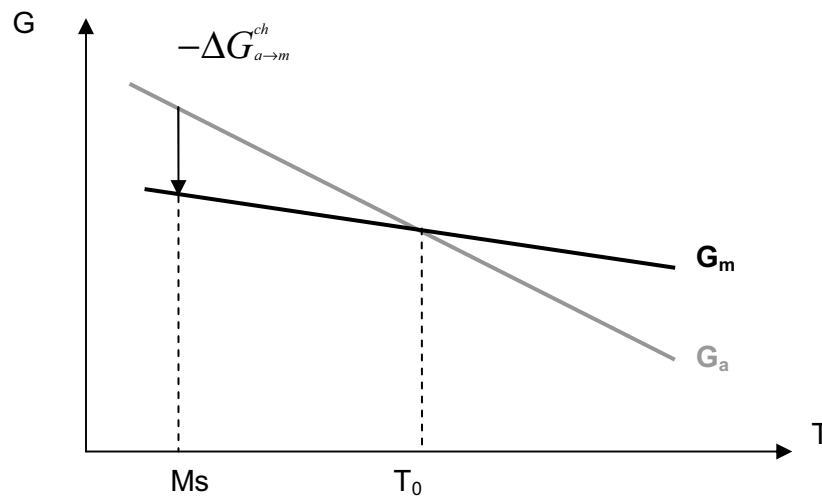


*Figure 7 : Les températures de transformations martensitiques*

La figure 7 représente la fraction volumique d'austénite en fonction de la température. Elle illustre l'existence d'un étalement et d'une hystérésis liés à la transformation. Les températures Ms, Mf, As et Af peuvent être définies en utilisant les tangentes.

## 4.2. Bilan thermodynamique de la transformation martensitique

L'équilibre thermodynamique du système austénite/martensite correspond à l'égalité des énergies libres de Gibbs de l'austénite  $G_a$  et de la martensite  $G_m$ . Ainsi, dès que la température est inférieure à la température d'équilibre thermodynamique  $T_0$  du système, la martensite est la phase thermodynamiquement stable. Or, on observe que la température  $M_s$  à laquelle la martensite apparaît est inférieure à  $T_0$ . Il est nécessaire d'apporter une force motrice chimique  $-\Delta G_{a \rightarrow m}^{ch}$  (le signe - indique le caractère moteur de la contribution) pour réaliser la transformation, du fait de l'existence de forces résistantes d'origine non chimique [5][7] (figure 8).



*Figure 8 : Energies libres de l'austénite et de la martensite en fonction de la température*

La compréhension de ces contributions résistantes d'origine non chimique (signe +) relève du modèle classique de germination et croissance des transformations du premier ordre.

Elles peuvent être **réversibles**, c'est-à-dire que de l'énergie est stockée de manière non dissipative lors de la formation de martensite. Elles sont restituées à la réversion et agissent ainsi comme des forces motrices assistant ce retour à l'austénite.

Il s'agit de :

- l'énergie  $\Delta E_{int}$  nécessaire à la création d'interfaces austénite/martensite
- l'énergie  $\Delta E_{el}$  liée à la déformation élastique pour accommoder

Elles peuvent aussi être **irréversibles**, donc dissipées lors de la transformation. Il s'agit de :

- l'énergie  $\Delta E_{frot}$  perdue par dissipation de chaleur à cause du frottement lié au déplacement des interfaces austénite/martensite et martensite/martensite
- l'énergie  $\Delta E_{def}$  liée à la formation de dislocations dans l'austénite lors d'une accommodation plastique de l'austénite pour les martensites non thermoélastiques.

Néanmoins, même pour des transformations thermoélastiques, la transformation engendre des dislocations dont la nature dépend de celle du variant formé, et ce terme  $\Delta E_{\text{def}}$  est à maintenir.

**Le bilan énergétique, à une température T, s'écrit donc :**

$$\Delta G_{a \rightarrow m} = -\Delta G_{a \rightarrow m}^{\text{ch}} + \Delta E_{\text{int}} + \Delta E_{\text{él}} + \Delta E_{\text{frot}} + \Delta E_{\text{def}}$$

La transformation commence dès lors que le refroidissement fournit une force motrice suffisante  $-\Delta G_{a \rightarrow m}^{\text{ch}}$  pour compenser les contributions résistives.

### 4.3. Origine de l'étalement de la transformation

L'étalement de la transformation est défini comme étant la différence entre les températures de début et de fin de transformation.

Au fur et à mesure que la transformation progresse dans l'austénite résiduelle, les contributions résistives augmentent et ce même si des contraintes internes peuvent assister la formation de la martensite en produisant un effet autocatalytique. Il y a création de nouvelles interfaces, déformation plus importante de l'austénite qu'elle accomode de plus en plus difficilement. L'énergie emmagasinée augmente donc avec la fraction de martensite formée. C'est elle qui est responsable de l'étalement.

Ceci a pu être mis en évidence lors de la transformation d'un monocristal d'austénite en un monocristal de martensite (martensite monovariante) [11]. Dans ce cas, l'étalement est nul car aucune énergie élastique n'est emmagasinée lors de la transformation. Alors que lorsqu'une martensite polyvariante est formée, il y a un étalement en température.

### 4.4. Origine de l'hystérésis

L'hystérésis correspond à la différence entre la température  $M_f$  de fin de transformation martensitique et la température  $A_s$  de début de la réversion.

A la réversion, les premières plaquettes à disparaître seront celles formées en dernier au refroidissement [12] car l'énergie stockée de manière non dissipative associée aux plaquettes augmente avec l'ordre de formation et constitue une force motrice pour la réversion. La séquence de réversion est donc l'inverse de celle de formation de la martensite. En l'absence de dissipation d'énergie, la réversion devrait débiter à la température  $M_f$  car la force motrice chimique associée au refroidissement à la formation des dernières plaquettes devrait être libérée pour assister le retour de ces plaquettes en austénite.

Or, les contributions irréversibles inévitables font que la transformation inverse ne peut s'amorcer que si la température augmente au-delà de  $A_s$ . La force motrice est alors suffisante pour vaincre d'une part une contribution chimique qui peut être défavorable si la température est inférieure à la température d'équilibre et d'autre part les contributions résistives à la réversion. Dans le cas des martensites thermoélastique où les interfaces font le chemin inverse de celui de la transformation directe, la réversion ne nécessite pas l'apport d'une énergie motrice importante, contrairement à la transformation directe : il faut uniquement fournir de l'énergie pour reformer les interfaces austénite/martensite et compenser la dissipation d'énergie sous forme de chaleur par la friction du réseau. L'énergie de déformation élastique, stockée de façon réversible à l'aller, contribue ainsi à la réversion.

#### 4.5. Effet de l'application d'une contrainte

En absence de contrainte extérieure, la transformation martensitique est gouvernée par une déformation homogène du réseau qui apparaît spontanément quand la température se situe dans une certaine gamme. Cependant, une telle déformation peut aussi se réaliser lorsqu'un champ de contrainte est appliqué au spécimen. L'application d'une contrainte extérieure modifie le bilan thermodynamique. Elle ajoute une nouvelle force motrice à la transformation.

A l'équilibre et à pression constante,

$$\Delta G_{a \rightarrow m} = -\Delta S_{a \rightarrow m} dT + \Delta \epsilon_{a \rightarrow m} d\sigma_{a \rightarrow m} = 0 \quad [13],$$

où  $\Delta S_{a \rightarrow m}$  est la variation d'entropie,  $\sigma_{a \rightarrow m}$  la contrainte appliquée et  $\Delta \epsilon_{a \rightarrow m}$  la déformation induite lors de la transformation.

On en déduit que :

$$d\sigma_{a \rightarrow m} / dT = \Delta S_{a \rightarrow m} / \Delta \epsilon_{a \rightarrow m}$$

Or le rapport  $\Delta S_{a \rightarrow m} / \Delta \epsilon_{a \rightarrow m}$  peut être considéré comme une constante positive. La contrainte appliquée augmente donc linéairement avec la température d'apparition de la martensite. Ainsi, à une température  $T$  comprise entre  $M_s$  et  $T_0$ , il existe une contrainte particulière à partir de laquelle la force motrice apportée par cette contrainte permet d'initier la transformation. De même, pour une contrainte donnée, il existe une température supérieure à  $M_s$  à laquelle la martensite apparaît au cours du refroidissement [5][7] (figure 9).

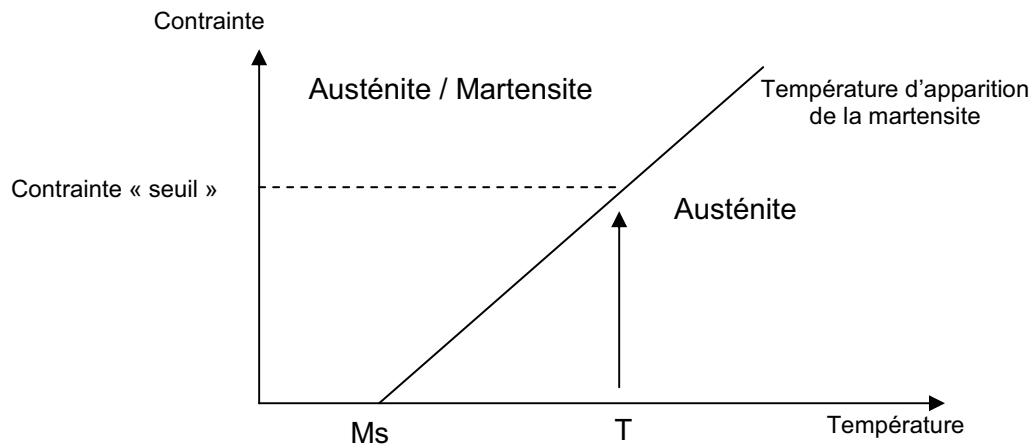


Figure 9 : Variation de la température d'apparition de la martensite avec la contrainte appliquée

## 5. Conclusion

La transformation martensitique est une transformation **displacive**. Elle est caractérisée par une déformation homogène du réseau cristallographique, constituée principalement par un **cisaillement**, qui rend compte du passage de la maille de l'austénite à celle de la martensite. La théorie phénoménologique y ajoute une **déformation inhomogène à réseau invariant** et une **rotation rigide** afin de minimiser l'énergie de déformation et de conserver le plan d'habitat. Ce plan sépare les deux phases qui **coexistent** lors de la transformation : il s'agit d'une transformation du **premier ordre**.

Les domaines de martensite ayant même direction de cisaillement et même plan d'habitat appartiennent au même **variant**. Chaque domaine peut présenter en outre une structure fine liée à la nécessité de réaliser une **autoaccommodation**. C'est donc bien l'**énergie de déformation** qui détermine la morphologie obtenue. Selon que cette déformation reste dans le domaine élastique ou pas, la martensite est dite **thermoélastique** ou non-thermoélastique.

L'existence des contributions résistives à la transformation expliquent **l'étalement** et **l'hystérésis** observés.

Lorsque la transformation est réalisée sous contrainte, on a d'une part rupture de l'équiprobabilité des variants, il en résulte une déformation macroscopique liée à la transformation. D'autre part, la température d'apparition de la martensite augmente avec la contrainte appliquée.

**Toutes ces caractéristiques vont permettre de comprendre les propriétés thermomécaniques si particulières des alliages à mémoire de forme.**



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

Les AMF présentent des propriétés particulières dont l'origine est à mettre en relation avec les caractéristiques de la transformation martensitique. Ce sont les caractéristiques de cette transformation décrite dans la partie précédente qui vont permettre de rendre compte de ces propriétés.

Le point essentiel à l'origine de ces remarquables propriétés réside dans le fait que la transformation martensitique est régie par une déformation homogène du réseau qui se produit selon la température et la contrainte appliquée. Ainsi, cette déformation confère à chaque variant une déformation intrinsèque directionnelle par rapport au réseau de l'austénite. Sous l'effet d'une contrainte donnée, les variants dont la déformation intrinsèque va dans le sens de la contrainte appliquée seront privilégiés par rapport aux autres. Ce qui n'est pas le cas pour une transformation induite par la température qui ne privilégie aucune direction particulière et conduit à une équiprobabilité de nucléation des variants. Ceux-ci forment alors les groupements autoaccommodés afin de maintenir la forme macroscopique inchangée.

Mais l'obtention de ces propriétés repose aussi sur la réunion de conditions précises : phase initiale, température, contrainte appliquée, cyclage...

Les principales propriétés des AMF sont [6][7][9][10] :

- l'effet mémoire simple sens
- l'effet mémoire double sens [14][15][16][17][18][19]
- l'effet superélastique
- l'effet caoutchoutique
- l'effet amortissant

### 1. L'effet mémoire simple sens

*Il s'agit de la capacité qu'a un matériau à garder en mémoire une forme haute température, récupérable par simple chauffage, après déformation à basse température.*

Un matériau austénitique possède une forme donnée (figure 10a). Refroidi à une température inférieure à  $M_f$ , il devient totalement martensitique. Sa forme macroscopique est inchangée car les variants de martensite s'organisent en groupements autoaccommodés : les déformations intrinsèques associées à chaque variant se compensent (figure 10b).

Une contrainte est alors appliquée au matériau à l'état martensitique. La martensite va d'abord se déformer de façon élastique. Puis, si la contrainte augmente, on observe une réorientation des variants de martensite. En effet, du fait de la contrainte, les interfaces entre variants se déplacent pour favoriser les variants dont la déformation intrinsèque est orientée dans le sens de la contrainte, au détriment des autres. Les déformations induites par les

différents variants ne se compensent plus et le matériau se déforme macroscopiquement (figure 10c).

Lorsque la contrainte est relâchée, la martensite étant stable à la température considérée, la déformation liée à la réorientation des variants sous contrainte est maintenue. On observe uniquement la restitution de la déformation élastique de la martensite et un léger retour en arrière des interfaces (figure 10d).

Si le matériau est chauffé au-dessus de  $A_f$ , il reprend sa forme initiale. En effet, tous les variants de martensite, quelque soit leur proportion redonnent la même austénite, celle dont ils sont issus (figure 9e).

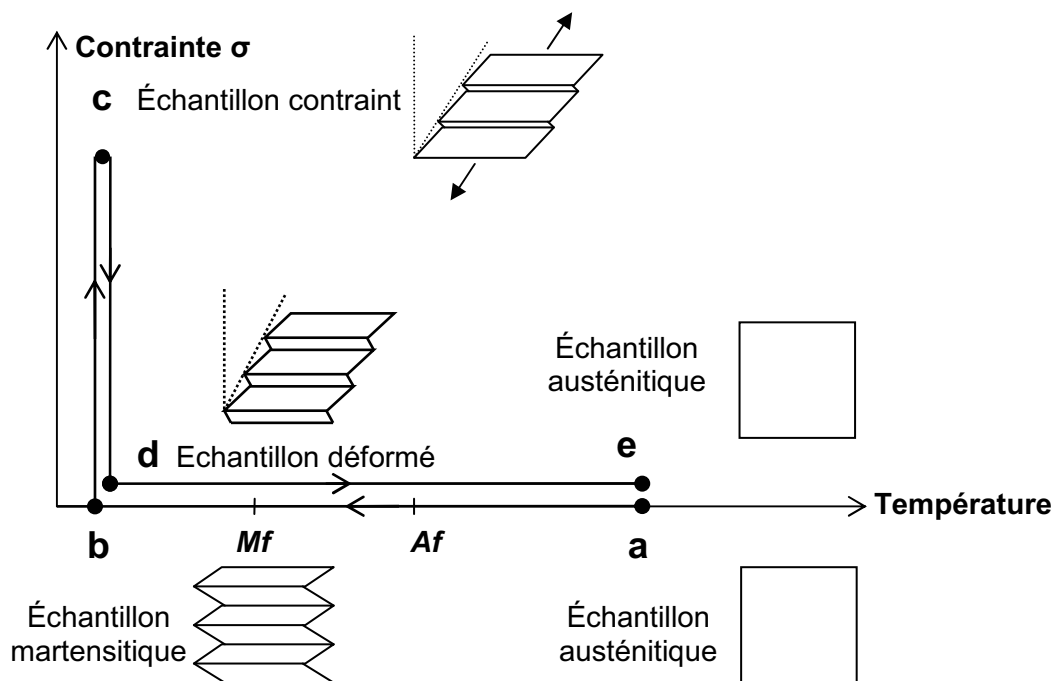


Figure 10 : Effet mémoire simple sens

Un cristal peut donc être déformé à l'état martensitique non par glissement de dislocations (mécanisme usuel de la déformation plastique irréversible) mais au moyen de la croissance de certains variants et de la disparition d'autres variants de martensite. Cette déformation est récupérée lors du passage en phase austénitique, tous les variants de martensite redonnant la même austénite.

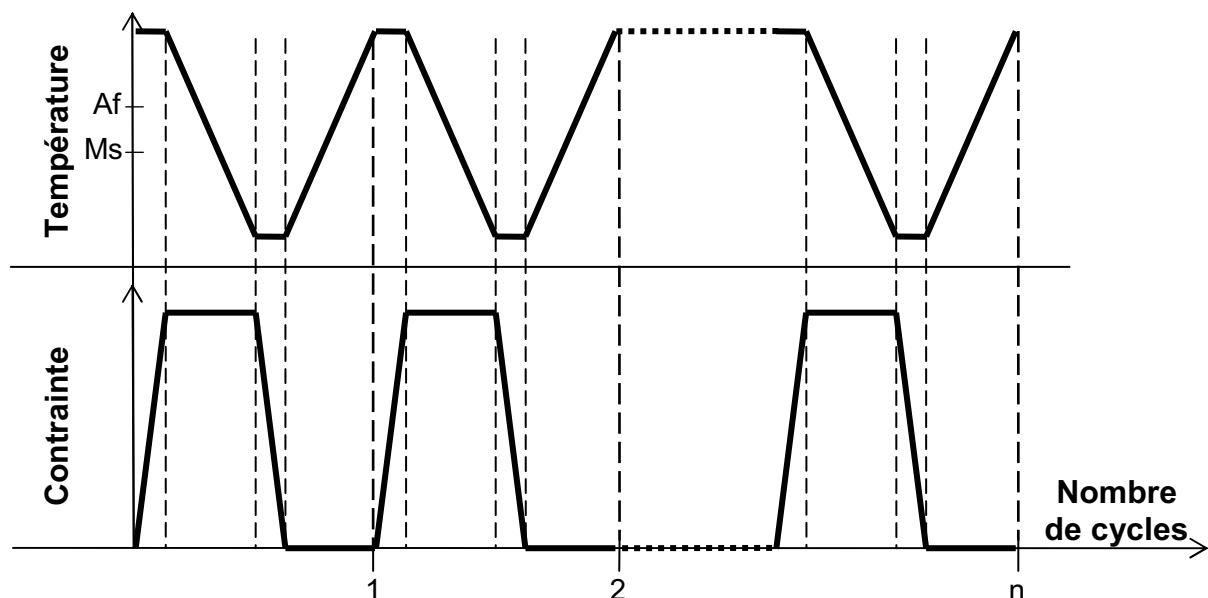
NB : Dans le cas de *martensite non-thermoélastique*, la déformation de l'austénite, liée à l'apparition de martensite en son sein, entre dans le domaine plastique. Les dislocations qui apparaissent bloquent la mobilité des interfaces austénite/martensite. Au chauffage, la

présence des dislocations immobilisant les interfaces, l'austénite se forme par nucléation et croissance au sein de la martensite. Dans ce cas, l'austénite ainsi formée ne retrouve pas forcément l'orientation cristallographique initiale : il y a finalement altération des relations d'orientation et donc de la mémoire de forme.

## 2. L'effet mémoire double sens

*Il s'agit de la capacité d'un matériau à mémoriser une forme austénitique et une forme martensitique et à passer de l'une à l'autre par simple changement de température.*

On considère un échantillon ayant subi plusieurs fois le traitement thermomécanique suivant (figure 11) : dans l'état austénitique de haute température et dans une forme de référence, le spécimen subit une contrainte dans le domaine élastique ; il est ensuite refroidi avec la contrainte maintenue constante (mode de machine molle), il se transforme en martensite et sa forme change; la contrainte est alors relâchée et, hormis le retour élastique, la forme de basse température se maintient. Il est alors porté à haute température sans contrainte appliquée et il retrouve sa forme initiale. Ce protocole est répété un certain nombre de fois, c'est une éducation par cyclage thermomécanique qui le fait évoluer sous contrainte entre les formes haute et basse température.



*Figure 11 : Cyclage thermomécanique*

Pour un nombre  $n$  de cycles suffisant, le spécimen a mémorisé les deux formes et par la suite, un simple changement de température, en l'absence de contrainte externe, le fera adopter la forme haute température à l'état austénitique et la forme basse température à l'état martensitique. Cet effet perdurera pour un très grand nombre de cycles thermiques. La

forme haute température initiale a été conservée tandis que l'apprentissage de la forme basse température vient du traitement d'éducation (figure 12).

Le fait de transformer le spécimen sous contrainte mécanique en martensite sous l'effet de l'abaissement de température a permis de favoriser la germination des variants de martensite dont la déformation intrinsèque est orientée dans le sens de la contrainte au détriment des autres. C'est cette nouvelle organisation de variants de martensite qui ne permet plus l'autoaccommodation qui est responsable de la forme basse température.

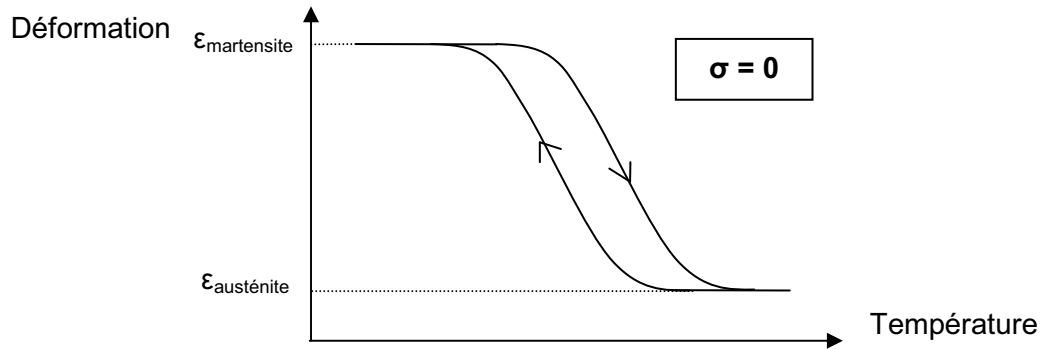
Au terme du traitement d'éducation, cette nouvelle distribution de variants apparaîtra spontanément dans l'état martensitique car le traitement d'éducation aura permis la création de défauts qui induiront préférentiellement la nucléation et la croissance de ces variants particuliers. La nature et l'orientation des défauts dépendent des variants de martensite favorisés pendant l'éducation.

Ces **défauts** peuvent être de plusieurs types :

- dislocations à l'interface austénite/martensite : ces dislocations, observées dans l'austénite après éducation, sont caractéristiques d'un tel traitement. Par exemple, dans un alliage NiTi où l'austénite est de structure cubique type B2, le vecteur de Burger  $\mathbf{b} = \langle 100 \rangle$  associé à ces dislocations est différent de celui associé aux dislocations apparaissant lors de la déformation plastique (en l'occurrence pour un cubique  $\mathbf{b} = \frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ ). Elles forment des empilements caractéristiques du variant de martensite formé. Elles engendrent ainsi des champs de contraintes internes qui favoriseront ultérieurement la croissance de ce variant (notons que, quand le variant particulier se forme, l'énergie de défaut des dislocations est minimisée par rapport à celle qui leur serait associée si un autre variant se formait et les incluait).
- Les variants de martensite privilégiés lors de l'éducation sont stabilisés et se maintiennent malgré le retour dans le domaine de l'austénite, tout du moins si la température n'est pas trop élevée. (l'existence de contraintes internes augmente localement les températures de transformation). Ces variants sont conservés sous forme de germes dans l'austénite et leur croissance est alors favorisée par rapport à la nucléation et à la croissance d'autres variants, lors du refroidissement.

Dans les deux cas, l'accumulation de ces défauts va permettre, au refroidissement à partir de l'état austénitique, de favoriser la germination et la croissance des variants de martensite qui leur ont donné naissance et ainsi d'engendrer la forme basse température mémorisée.

NB : Le traitement d'éducation proposé ici n'est qu'un exemple. Il existe différents modes de traitement permettant d'obtenir un effet mémoire double sens : cyclage par effet superélastique, vieillissement sous contrainte de l'austénite et de la martensite...



*Figure 12 : Effet mémoire double sens*

*Un cyclage thermomécanique appelé éducation permet d'introduire un réseau de défauts au sein du matériau. Ces défauts vont l'aider à se souvenir de sa forme basse température, la forme haute température étant recouvrée par effet mémoire simple.*

### 3. La superélasticité

*La superélasticité est la possibilité de déformer un AMF de plusieurs % à l'état austénitique, à une température légèrement supérieure à  $A_f$ . La forme initiale est recouvrée après relâchement de la contrainte.*

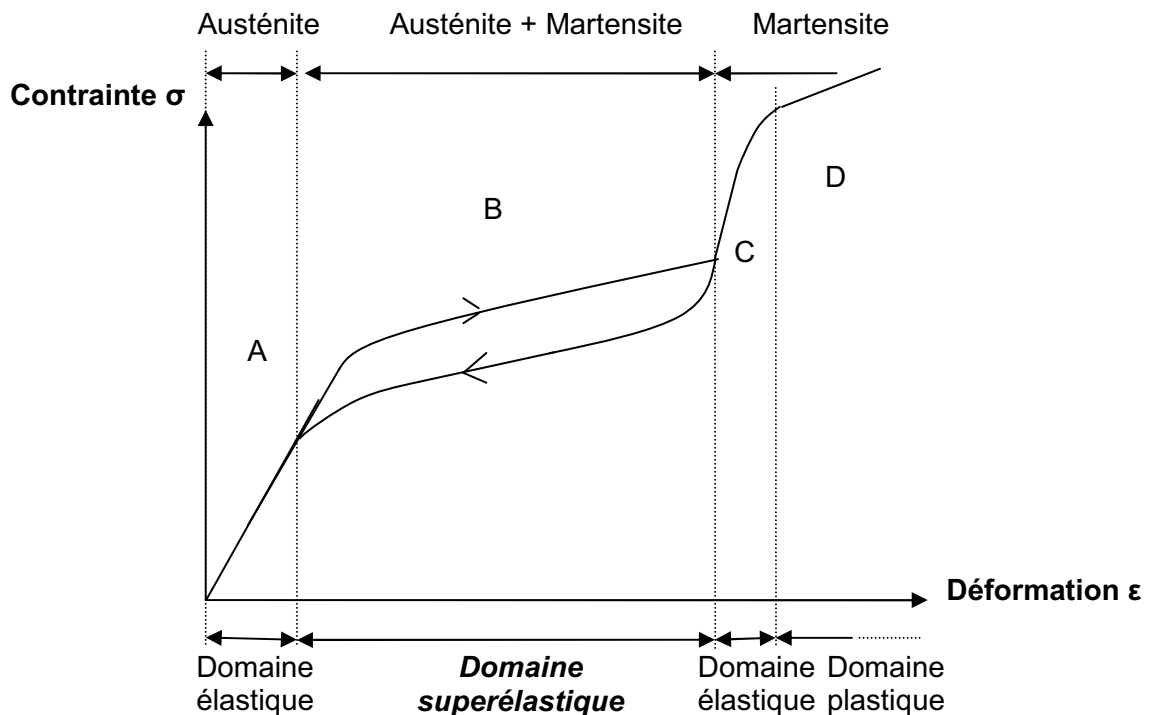
On considère un AMF à une température  $T > A_f$  auquel on applique une contrainte. On a vu (1.4.5) que l'application d'une contrainte fournissait une énergie mécanique capable de déclencher la transformation martensitique à une température supérieure à  $M_s$ .

Au fur et à mesure de l'application de la contrainte, l'austénite se déforme tout d'abord de façon élastique (figure 13 : domaine A). Puis, si la température n'est pas trop éloignée de  $A_f^*$ , il existe une contrainte critique à partir de laquelle l'énergie apportée par la contrainte est suffisante pour qu'il se forme de la martensite. Cette martensite est dite induite sous contrainte. La germination et la croissance des variants orientés dans le sens de la contrainte est favorisée : la déformation qui s'effectue par déplacement des interfaces austénite/martensite peut atteindre plusieurs % (figure 13 : domaine B).

Si la contrainte augmente encore, la transformation martensitique devient totale. La martensite se déforme alors élastiquement, puis plastiquement (figure 13 : domaine C et D). Dans le cas où la martensite reste dans son domaine élastique, le relâchement de la contrainte permet au matériau de recouvrer sa forme initiale. En effet, en absence de contrainte extérieure, la martensite n'est pas stable à la température  $T > A_f$ . L'austénite initiale est reformée.

L'effet superélastique présente une hystérésis. Celle-ci s'explique d'une part par un phénomène dissipatif : le déplacement des interfaces martensite/austénite conduit à une

perte d'énergie par frottement. Or, la résistance opposée par les deux réseaux au mouvement des interfaces est différente selon le sens de transformation. D'autre part, l'énergie stockée de manière non dissipative lors de la formation sous contrainte de la martensite participe également à cet effet d'hystérésis. Cette énergie est récupérée au retour et assiste la réversion. Ceci se manifeste par une contrainte plus faible à la réversion pour une même déformation.



*Figure 13 : Superélasticité*

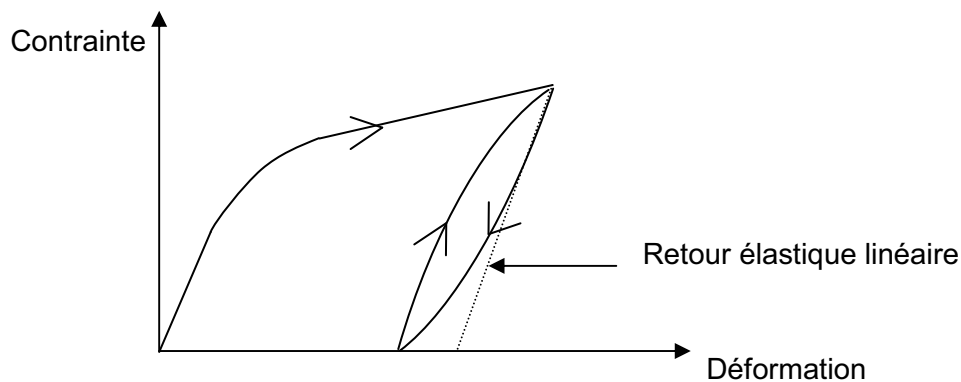
\*Si la température d'essai est trop éloignée de  $A_f$ , la contrainte appliquée risque d'atteindre le seuil critique d'écoulement plastique avant celui d'apparition de la martensite. Dans ce cas, la déformation plastique de l'austénite prend le pas sur l'effet superélastique.

*Le phénomène de superélasticité ne correspond pas à une super déformation élastique de l'austénite mais à la formation de martensite induite sous contrainte. Au relâchement de la contrainte, la martensite disparaît pour redonner l'austénite dont elle est issue. Il s'agit donc de pseudoélasticité.*

#### 4. L'effet caoutchoutique

*La déformation résiduelle observée, après relâchement de la contrainte en phase martensitique, est inférieure à celle que l'on observerait pour un retour élastique linéaire.*

L'application d'une contrainte sur un AMF à l'état martensitique conduit, après déformation élastique de la martensite, à une réorientation des variants de martensite. Les interfaces intervariants se déplacent de façon à favoriser les variants orientés dans le sens de la contrainte. Après relâchement de la contrainte, une réversion partielle de la déformation liée à un retour en arrière partiel des interfaces se superpose au phénomène classique de décharge élastique de la martensite (figure 14).



*Figure 14 : Effet caoutchoutique*

#### 5. L'effet amortissant

*L'effet amortissant correspond à la dissipation de l'énergie mécanique lors de la transformation martensitique.*

Les AMF présentent une faculté d'amortissement remarquable grâce à la formation sous contrainte de multiples plaquettes de martensite ce qui engendre la création et le mouvement d'une multitude d'interfaces entre l'austénite et la martensite et entre les variants. Le déplacement de ces interfaces conduit à une dissipation de l'énergie par frottement, ce qui entraîne un amortissement conséquent. C'est lors de la transformation martensitique (et de la réversion) que le frottement intérieur est le plus important, car il est associé à la création et au déplacement des interfaces austénite/martensite et martensite/martensite très mobiles.

## 6. Conclusion

De ces différentes propriétés naissent un grand nombre d'applications :

- *Effet mémoire simple* : la première application industrielle utilisant un alliage à mémoire de forme fut un manchon de raccordement pour des conduits hydrauliques sur l'avion de chasse F14. « A froid », les extrémités de deux tubes se placent facilement dans un cylindre en alliage à mémoire de forme de diamètre plus important. « A chaud », le diamètre du cylindre diminue : les deux tubes sont maintenus de façon efficace avec une parfaite étanchéité (figure 15).

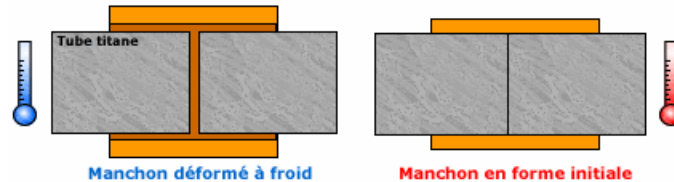


Figure 15 : manchon d'accouplement

De nombreuses applications ont été également développées dans le domaine biomédical. Dans le cas de fracture par exemple, des broches d'ostéosynthèse sont fixées sur les deux parties de l'os cassé. Une fois chauffées en phase austénitique, leurs branches en se resserrant permettent de maintenir les os bien en place (figure 16).



Figure 16 : Agrafe d'ostéosynthèse en position froide (haut) et chaude (bas)

- *Effet mémoire double* : des mitigeurs eau chaude/eau froide en AMF laissent ou non couler l'eau chaude selon la température afin d'éviter les risques de brûlures.
- *Superélasticité* : des montures de lunettes peuvent être fortement déformées et recouvrir leur forme dès que la contrainte est relâchée.
- *Effet amortissant* : dans les constructions anti-sismiques, l'utilisation de matériaux à l'état martensite+austénite permet la dissipation des vibrations mécaniques.

**La transformation martensitique confère aux alliages à mémoire de forme des propriétés singulières. Il est intéressant de noter que toutes ces propriétés ne se rencontrent pas forcément dans un même alliage à mémoire de forme. Elles dépendent en effet fortement des caractéristiques de la transformation martensitique de chaque alliage. Une forte hystérésis est, par exemple, néfaste à l'existence d'un effet superélastique. La capacité d'amortissement d'un alliage dépend pour sa part de la structure de la martensite.**

**Les propriétés des alliages à mémoire de forme étant maintenant connues, il reste encore à savoir quels sont ces alliages.**



### III. Principaux alliages à mémoire de forme

*Il existe de nombreux alliages présentant une transformation martensitique et donc pouvant jouer le rôle d'AMF. Parmi ceux-ci, les alliages base cuivre et base nickel-titane sont les deux types d'alliages utilisés industriellement.*

#### 1. Alliages industriels

##### 1.1. Alliages base cuivre

Plusieurs alliages base cuivre sont susceptibles de présenter un effet mémoire de forme parmi lesquels les alliages CuZnAl et CuAlNi sont actuellement les principaux alliages industriels [6][20][21].

Dans un certain domaine de composition, ces systèmes présentent une phase  $\beta$  à haute température. Il s'agit d'une phase cubique centrée désordonnée de structure A2. Pour des vitesses de refroidissement lentes, cette phase se décompose de façon eutectoïde.

Une trempe depuis la zone de stabilité de la phase  $\beta$  permet de conserver celle-ci à l'état métastable. La phase  $\beta$  subit alors une ou plusieurs transitions de mise en ordre qui peuvent mener, selon la composition, à plusieurs structures ordonnées : B2 (type CsCl), DO<sub>3</sub> (type Fe<sub>3</sub>Al) ou L2<sub>1</sub> (type Cu<sub>2</sub>AlMn). La nouvelle phase ordonnée se transforme alors en martensite dont la nature dépend de la structure ordonnée dont elle est issue.

Alors que dans les alliages CuZnAl, la martensite apparaît à des températures inférieures à l'ambiante, il est possible d'atteindre des températures de transformations élevées dans les alliages CuAlNi. Par exemple, la composition CuAl<sub>13.2%wt</sub>Ni<sub>4%wt</sub>, la température Ms est de l'ordre de 150°C [6]. En jouant sur la composition, la température de transformation peut atteindre jusqu'à 400°C. Cependant, ces alliages sont très sensibles au vieillissement : l'existence d'une réaction péritectoïde vers 350°C conduit à une précipitation qui tend, à terme, à inhiber la transformation. De plus, la stabilisation de la martensite (les interfaces sont piégées par les défauts de trempe de type lacunaire) mène également à une perte de la transformation. En vue d'utiliser ces alliages, la température Ms doit alors être limitée à 250°C.

Les alliages bases cuivre présentent 6% de déformation maximale récupérable pour l'effet mémoire simple sens et 2% pour l'effet mémoire double sens. La déformation superélastique peut dépasser les 10%. Ces matériaux sont peu chers et ils présentent en outre une excellente conductivité électrique et thermique. Leur hystérésis est faible (<30°C). Ils ont aussi l'avantage d'être facilement élaborés sous forme monocristalline, ce qui améliore leurs propriétés de mémoire de forme. Le principal défaut de ces alliages est leur mauvaise tenue au vieillissement qui peut conduire à une perte de l'effet mémoire [6][22].

## 1.2. Alliages base nickel-titane

Historiquement, c'est l'alliage Ni-Ti proche de la composition équiatomique, appelé **nitinol** qui a donné lieu aux premiers développements industriels [23]. Dans les alliages nickel-titane, il existe en effet une gamme de composition très restreinte pour laquelle se forme la phase NiTi. Cette phase se décompose de façon eutectoïde en  $Ti_2Ni$  et  $TiNi_3$  vers 630°C. Mais cette décomposition étant très lente, un refroidissement rapide permet de conserver la phase NiTi à température ambiante. Cette phase est de structure cubique B2 et donne naissance à la martensite monoclinique B19' [23][24][25].

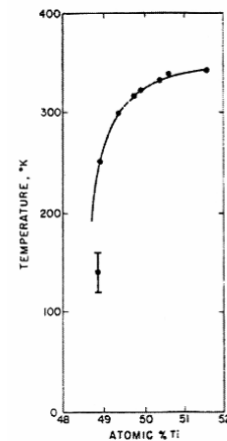
Le diagramme de phase d'équilibre Ni-Ti permet de situer le domaine d'existence de la phase NiTi autour de la composition équiatomique. Cette zone est assez restreinte, particulièrement du côté riche en titane. En effet, un excès de titane, très peu soluble dans la phase NiTi, mène à la formation de  $Ti_2Ni$  par une réaction péritectique. Ce domaine d'existence est légèrement plus étendu du côté du nickel, l'excès de nickel étant soluble dans la matrice NiTi.

La température  $M_s$  d'un alliage NiTi est très sensible aux variations de composition, même faible (figure 17). Lorsque le nickel est en excès par rapport à la composition équiatomique, l'excédent se retrouve en solution solide dans la matrice, ce qui mène à une chute rapide des températures de transformations. Par contre, lorsque le titane est en excès, il y a formation de  $Ti_2Ni$  par réaction péritectique. Ces précipités de  $Ti_2Ni$  piègent le titane en excès et la matrice présente la stoechiométrie 50-50. Les températures de transformation restent stables.

Dans les alliages NiTi, la température de transformation martensitique se situe entre -150°C et 100°C, avec une hystérésis et un étalement de l'ordre de 20°C à 40° C.

Les alliages NiTi présentent également de bonnes propriétés mécaniques : la déformation maximale récupérable est de l'ordre de 8% pour l'effet mémoire simple sens et de 6% pour l'effet double sens [22][24][27].

Ils présentent aussi une très bonne résistance à la corrosion et à la fatigue et des propriétés de biocompatibilité élevées. Ces atouts font que les alliages NiTi sont parmi les AMF les plus couramment utilisés, notamment dans le domaine biomédical [23].



*Figure 17 : Influence de la teneur en nickel sur les températures de transformation dans un NiTi [26]*

Les alliages base Cu et NiTi présentent de bonnes propriétés. Ces AMF touchent de nombreux domaines et peuvent apporter de nouvelles perspectives aux industriels grâce à leurs propriétés originales. Cependant, le domaine de température dans lequel s'effectue la transformation martensitique limite l'utilisation de leur propriétés de mémoire de forme à des applications basse température (<250°C).

***Ouvrir des champs d'application plus vastes aux matériaux si particuliers que sont les alliages à mémoire de forme passe par l'obtention d'alliages alliant de bonnes propriétés thermomécaniques à une haute température de transformation martensitique.***

## 2. Alliages haute température

### 2.1. Alliages ternaires NiTiX

Il est possible d'augmenter la température de transformation martensitique des alliages NiTi par ajout d'un élément d'alliages.

#### 2.1.a. Alliages NiTi(Hf, Zr)

L'ajout de hafnium ou de zirconium en substitution du Ti dans un alliage NiTi permet d'augmenter les températures de transformation jusqu'à 300°C [28][29][30]. Mais, ceci conduit également à augmenter l'hystérésis de la transformation et à diminuer la ductilité des alliages, ce qui rend leur mise en forme plus difficile [28][31][32]. Si les effets mémoire simple et double sens ont été mis en évidence, on déplore l'absence d'effet superélastique pour ces alliages [31].

#### 2.1.b. Alliages Ni(Au,Pd,Pt)Ti

Substituer le nickel par de l'or, du palladium ou du platine permet d'augmenter les températures de transformation d'un alliage NiTi [33].

L'ajout de palladium en substitution du nickel permet d'obtenir des températures plus élevées : Ms atteint 550°C dans un alliage Pd<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> (figure 18) [34]. Dans un alliage Au<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>, Ms=620°C [33]. L'addition de Pt en substitution de Ni permet d'atteindre une température de transformation encore plus élevée. Dans un alliage Pt<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>, Ms=1060°C [35]. Mais ces alliages présentent un effet mémoire médiocre dû à une contrainte d'écoulement faible à haute température. Le glissement des dislocations prend le pas sur la réorganisation de la martensite [37].

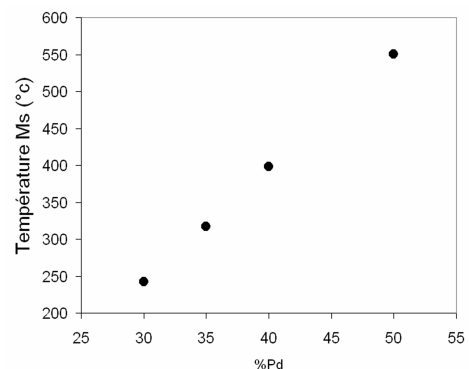


Figure 18 : Ms dans un alliage Ni<sub>50-x</sub>Pd<sub>x</sub>Ti<sub>50</sub> [34]

Dans un alliage Ni<sub>10</sub>Pd<sub>40</sub>Ti<sub>50</sub> (Ms = 400°C), la déformation maximale récupérable est de 2.5% après déformation en phase martensitique à 345°C [34]. Il est intéressant de noter que l'ajout de palladium ne fait pas disparaître la superélasticité [37].

### 2.2. Alliages base NiAl

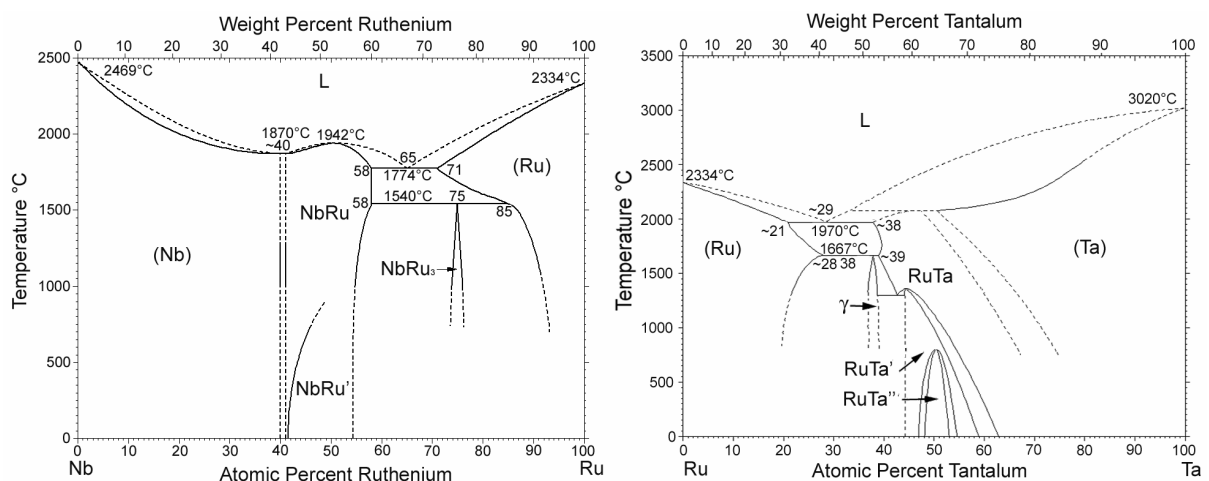
Les alliages type NiAl présentent une transformation martensitique pour une composition atomique en nickel comprise entre 61.5 et 69% [38]. Dans ce cas, la phase haute température de structure cubique type B2 est transformée en martensite tétragonale de type

$L1_0$  à une température  $M_s$  qui augmente avec la teneur en nickel [39][40][41]. Pour un alliage Ni(69%at)Al, la température de transformation martensitique peut atteindre 900°C [42]. Cependant, la phase martensitique n'est obtenue que pour des vitesses de refroidissement suffisantes. En effet, un refroidissement lent à partir du domaine B2 conduit à une décomposition en NiAl +  $Ni_5Al_3$  [43][44].

Ainsi, même s'il est possible d'obtenir des températures de transformation martensitique élevées dans les alliages NiAl, la martensite obtenue n'est pas stable. Lors du chauffage, on pourra observer la transformation directe en austénite, mais l'activation de la diffusion à haute température conduit inévitablement à l'apparition de la phase d'équilibre  $Ni_5Al_3$ . La martensite n'est alors pas récupérée au refroidissement. L'utilisation d'alliages présentant une température de transformation élevée passe par la possibilité de stabiliser la martensite, par exemple par l'ajout d'éléments d'alliages [45][46]. Pour le moment, la décomposition de la phase NiAl en NiAl +  $Ni_5Al_3$  limite l'utilisation des bases NiAl à des alliages présentant une température de transformation maximum de 220°C. C'est le cas des alliages présentant une teneur en nickel inférieure à 64%at. [47].

### 2.3. Alliages base Ru

Les alliages base Ru sont basés sur les systèmes RuNb et RuTa. Selon la composition, ces alliages présentent une ou deux transformations de phase. Au voisinage de l'équiatomique, il se forme à partir de la phase cubique  $\beta$  stable à haute température tout d'abord la phase d'équilibre  $\beta'$  tétragonale vers 900°C puis la phase d'équilibre  $\beta''$  monoclinique vers 750°C. En augmentant la teneur en Ta ou en Nb, il n'y a plus qu'une transformation, la phase  $\beta'$  est la phase d'équilibre à l'ambiante. Ces alliages présentent l'intérêt que les transformations mettent en jeu des phases d'équilibre [48][49]. Cependant, ces systèmes ayant été relativement peu étudiés, les diagrammes de phase présentent plusieurs incertitudes figurant en pointillés (figure 19).



*Figure 19 : diagrammes de phase des systèmes RuNb [53] et RuTa [54]*

Un effet mémoire de forme de simple associé à la transformation martensitique haute température entre les phases  $\beta$  et  $\beta'$  a été mis en évidence dans les alliages  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  et  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$  [50][51][52].

Ces alliages présentent donc l'intérêt de présenter des températures de transformation parmi les plus élevées de la littérature. L'association de températures de transformation élevées et de l'existence d'un effet mémoire de forme sont deux atouts concernant l'utilisation possible des alliages base Ru en tant qu'AMF haute température.

### 3. Conclusion

Les alliages type  $\text{NiTiX}$  ( $X = \text{Hf}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Au}$ ) et  $\text{NiAl}$  présentent des températures de transformation martensitique élevées. Mais des limites apparaissent quant à leur utilisation possible à des températures supérieures à  $250^\circ\text{C}$  :

- Un AMF base  $\text{NiAl}$  fonctionnant à de telles températures verrait rapidement sa transformation martensitique disparaître, du fait de la décomposition du composé  $\text{NiAl}$  à haute température.
- Dans les alliages  $\text{NiTiX}$ , une température de transformation supérieure à  $450^\circ\text{C}$  peut être obtenue. La difficulté concernant l'utilisation de ces alliages vient de la dégradation des propriétés de mémoire de forme à haute température. Dans ces alliages, le glissement des dislocations prend le pas sur la déformation de la martensite par réorientation des variants.

*C'est dans ce contexte que s'est opéré le choix d'orienter les recherches de ce travail de thèse vers les alliages base Ru.*

*En effet, contrairement aux alliages  $\text{NiAl}$ , les transformations mises en jeu dans ces alliages impliquent des phases d'équilibre. Un maintien à haute température de cette catégorie d'alliages ne devrait pas, a priori, mener à une disparition des transformations.*

*Les alliages base Ru, en plus de démontrer des températures de transformation martensitique parmi les plus élevées, présentent également un effet mémoire de forme à haute température.*

## IV. Alliages base Ru

*Le besoin de disposer d'alliages présentant un effet mémoire à des températures supérieures à 450°C se fait sentir chez nombre d'industriels, et plus spécialement chez les motoristes du domaine aéronautique. Le développement d'alliages capables de telles températures de transformation ouvrirait des domaines d'application jusque-là inexplorés, notamment pour les composants chauds dans les turbomachines. Ce contexte révèle l'intérêt des alliages basés sur les systèmes RuNb et RuTa qui présentent à la fois un effet mémoire de forme simple et des températures de transformation martensitique élevées [48][49][50][51][52].*

*Dressons l'état des connaissances sur ces alliages.*

### 1. Structures

Le ruthénium ( $Z=44$ ) est un métal de transition dont l'orbitale 4d est incomplète. Sa structure électronique est  $[\text{Kr}]4d^75s^1$ . Cette structure va lui permettre de former des solutions solides avec des éléments d'alliage dont le rayon atomique ne s'éloigne pas trop du sien : c'est le cas du tantale et du niobium, dont le rayon atomique s'écarte de moins de 7% de celui du ruthénium.

Tableau 1 : Caractéristiques des éléments Ru, Nb et Ta

	Ru	Nb	Ta
Numéro atomique Z	44	41	73
Rayon atomique (pm)	134	142.9	143
Point de fusion (°C)	2310	2468	2996
Structure électronique	$[\text{Kr}]4d^75s^1$	$[\text{Kr}]4d^45s^1$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^36s^2$

Les alliages RuNb et RuTa présentent une structure  $\beta$  cubique à haute température [55][56].

- Pour des compositions pauvre en ruthénium ( $<38\% \text{at. Ru}$  dans RuTa [57][58],  $<35\% \text{at. Ru}$  dans RuNb [53]), cette structure est retenue à température ambiante
- Pour de fortes compositions en Ru, une phase hexagonale compacte apparaît à température ambiante [58][53]). Elle correspond à une solution solide de ruthénium.
- Pour les compositions intermédiaires, de premières études [57][53] ont montré que la phase haute température  $\beta$  donne naissance à une phase tétragonale  $\beta'$  de groupe d'espace  $P4/mmm$ .
- Des RX à l'ambiante et en températures [55][56][59] ainsi que des mesures de résistivités électriques [59][60][61] ont permis d'établir que, pour une gamme de composition resserrée autour de l'équiatomique, la phase tétragonale  $\beta'$  subit une deuxième transformation de phase pour donner naissance à une phase  $\beta''$ .

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux suivants :

Tableau 2 : Structures observées dans les alliages RuNb

%at. Ru	Structure à l'ambiante	Structure en température	Références
15-35	$\beta$		[53]
40-45	$\beta'$		[53] [59]
46-55	$\beta''$	46.95 $\rightarrow$ 1000 $^{\circ}$ C : $\beta'$ , 1115 $^{\circ}$ C : $\beta$	[59] [61] [55]
60	$\beta''$ + hc		[55]
71-100	hc		[53]

Tableau 3 : Structures observées dans les alliages RuTa

%at. Ru	Structure à l'ambiante	Structure en température	Références
30-38	$\beta$		[58]
40	$\beta$ + $\beta'$		[56]
44-45	$\beta'$		[58] [60]
46.5	$\beta'$ + $\beta''$		[56]
47.7	$\beta''$		[60]
50	$\beta''$	730 $^{\circ}$ C : $\beta'$ + $\beta''$ , 900 $^{\circ}$ C : $\beta'$ , 1160 $^{\circ}$ C : $\beta$	[58] [60] [56]
51.7	$\beta'$ + $\beta''$		[56]
55	$\beta'$		[58] [60]
60-75	$\beta'$ + hc	61.5 $\rightarrow$ 1650 $^{\circ}$ C : $\beta$ + $\beta'$	[58] [56]
80-100	hc		[58]

### 1.1. Phase cubique $\beta$

La phase  $\beta$  présente une structure cubique ordonnée B2 de type CsCl de groupe d'espace Pm3m. Chaque maille est constituée de deux atomes : un atome de Ru à la position (0,0,0) et un atome de Ta (ou Nb) à la position ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ) (figure 20).

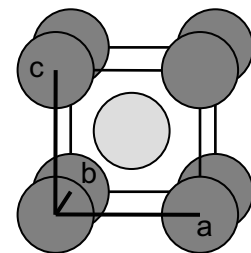


Figure 20 : maille cubique de la phase  $\beta'$

Dans l'alliage RuTa, la nature de cette phase a été déterminée par diffraction des RX à haute température [56].

Par contre, pour l'alliage RuNb, cette structure n'a été vérifiée que très récemment, grâce à des expériences de neutrons en température car les facteurs de diffusion atomique du ruthénium et du niobium sont très proches [62][63].

Tableau 4 : Paramètre de maille a de la phase cubique  $\beta$

	a
Ru <sub>50</sub> Nb <sub>50</sub>	3.184 Å [55] 3.176 [63]
Ru <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub>	3.187 Å [56]

## 1.2. Phase tétragonale $\beta'$

La comparaison des diagrammes de diffraction de RX dans les phases  $\beta$  et  $\beta'$  montre que la distance interréticulaire correspondant au plan (101) <sub>$\beta$</sub>  reste constante lors de la transformation [59].

La distorsion tétragonale de la phase  $\beta$  opère de telle sorte qu'il existe des relations particulières d'orientation entre austénite  $\beta$  et martensite  $\beta'$  :

- $\langle 100 \rangle_{\beta} // [100]_{\beta'}$
- $\{100\}_{\beta} // \{100\}_{\beta'}$
- $\{100\}_{\beta} // \{001\}_{\beta'}$

Cette phase présente une structure tétragonale de groupe d'espace P4/mmm (figure 21). Les paramètres de maille sont donnés dans le tableau suivant :

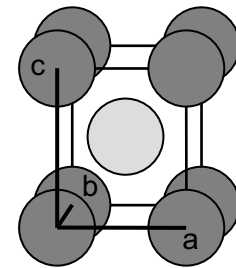


Figure 21 : maille tétragonale de la phase  $\beta'$

Tableau 5 : Paramètres de maille de la phase  $\beta'$  tétragonale

	a	c
RuNb [55]	3.11 Å	3.332 Å
RuTa [56]	3.10 Å	3.334 Å

Une convention différente consiste à représenter la maille de  $\beta'$  comme une structure L1<sub>0</sub> (figure 22).

D'après la géométrie proposée, on remarque que  $a_{L10} = a_t \sqrt{2}$

$$a_{L10} = a_t + b_t$$

$$b_{L10} = -a_t + b_t$$

$$c_{L10} = c_t$$

Tableau 6 : Paramètres de maille de la phase  $\beta'$  L1<sub>0</sub>

	a	c
RuNb [55]	4.40 Å	3.332 Å
RuTa [56]	4.34 Å	3.35 Å

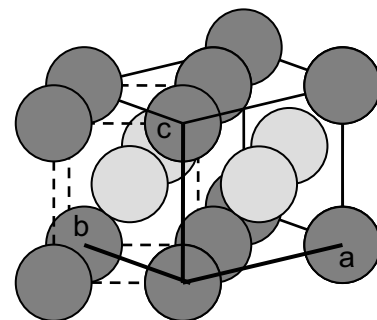


Figure 22 : maille tétragonale L1<sub>0</sub> de la phase  $\beta'$



### 1.3. Phase $\beta''$ :

La structure de cette phase a été déterminée initialement par diffraction des RX comme étant orthorhombique [55][56][60][59]. Plus récemment, une nouvelle structure monoclinique a été proposée pour cette phase après analyse de clichés de diffraction électronique [48][49].

#### 1.3.a. Hypothèse orthorhombique

La phase résultante  $\beta''$  a été initialement qualifiée d'orthorhombique, avec une structure ordonnée Cmmm, d'après la structure tétragonale  $L1_0$  dont elle est issue [55][56] (figure 23).

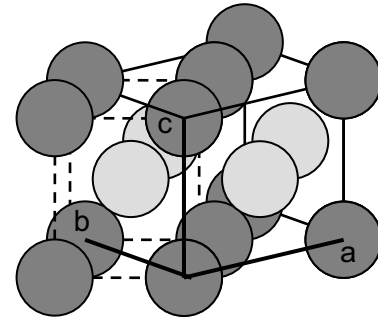


Tableau 7 : Paramètres de maille de la phase  $\beta''$  orthorhombique

	a	b	c
<b>RuNb</b> [55]	4.33 Å	4.23	3.42 Å
<b>RuTa</b> [56]	4.37 Å	4.25	3.34 Å

Figure 23 : maille orthorhombique de la phase  $\beta''$

#### 1.3.b. Hypothèse monoclinique

Fonda et al [48][49] ont montré d'après des observations en microscopie électronique en transmission que la phase  $\beta''$  est de structure monoclinique. Sur les clichés de diffraction électronique, certaines réflexions ne peuvent être indexées en se basant sur la structure orthorhombique présentée plus haut.

Sur les clichés de diffraction, les taches les plus intenses peuvent être attribuées à la structure tétragonale  $\beta'$ , dont la phase  $\beta''$  est issue. Les réflexions associées à la structure monoclinique apparaissent alors comme des taches de surstructure.

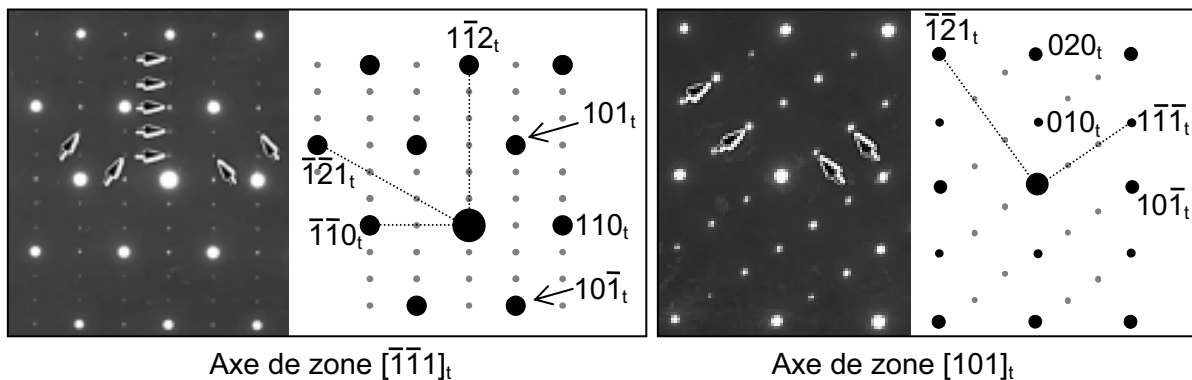


Figure 24 : Axes de zone particulier dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  mettant en évidence les réflexions de surstructure caractéristiques de la structure monoclinique [48]

L'examen d'axes de zone particuliers permet d'écrire dans l'espace indirect :

$$(100)_{\beta''}^* = 1/6 (1\bar{1}2)_{\beta'}^*$$

$$(010)_{\beta''}^* = 1/2 (\bar{1}\bar{1}0)_{\beta'}^*$$

$$(001)_{\beta''}^* = 1/3 (1\bar{1}\bar{1})_{\beta'}^*$$

Il est maintenant possible d'écrire les paramètres de maille de la phase  $\beta''$  à l'aide de vecteurs de la phase  $\beta'$  et donc construire la maille de la phase  $\beta''$  :

$$a_{\beta''} = 6*[1\bar{1}2]_{\beta'}$$

$$b_{\beta''} = 2*[\bar{1}\bar{1}0]_{\beta'}$$

$$c_{\beta''} = 3*[1\bar{1}\bar{1}]_{\beta'}$$

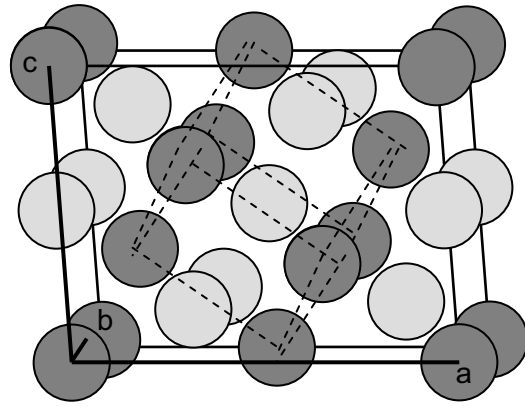


Figure 25 : maille monoclinique de la phase  $\beta''$

Cette maille contient 6 atomes de Ru et 6 atomes de Nb ou Ta.

Les paramètres de maille de la structure monoclinique ont été calculés à l'aide des diagrammes de diffraction des RX à température ambiante dans les alliages  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$  et  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$ . L'angle  $\beta$  a été déterminé grâce aux clichés de diffraction électronique.

Tableau 8 : Paramètres de maille de la phase monoclinique  $\beta''$

	a	b	c	$\beta$
<b>RuNb</b> [48]	8.06 Å	4.28 Å	5.48 Å	97°
<b>RuTa</b> [49]	8.01 Å	4.37 Å	5.51 Å	96.5°

## 2. Températures de transformations

### 2.1. Alliages équiatomiques

Les alliages  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  et  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$  sont les deux compositions sur lesquelles nous détenons le plus d'informations. Les températures associées aux transformations  $\beta \rightarrow \beta'$  et  $\beta' \rightarrow \beta''$  dans ces alliages sont récapitulées dans le tableau 9. Les températures mesurées varient selon la technique utilisée et le traitement thermique subi par l'alliage.

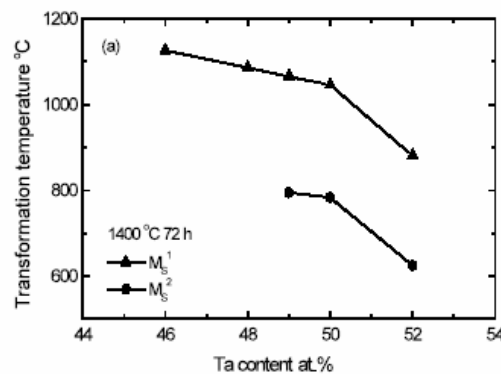
Tableau 9 : Températures de transformations pour les alliages  $\text{RuNb}$  et  $\text{RuTa}$  équiatomiques

référence	TT	Méthode	<b><math>\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}</math></b>		<b><math>\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}</math></b>	
			<b><math>\text{Ms}(\beta')</math></b>	<b><math>\text{Ms}(\beta'')</math></b>	<b><math>\text{Ms}(\beta')</math></b>	<b><math>\text{Ms}(\beta'')</math></b>
[61]	1600°C, 7jours	Susceptibilité magnétique	900°C	780°C		
[64]	1350°C, 20h	DSC	887°C	741°C		
[50]	1600°C, 40h +1500°C, 190h	Dilatométrie	885°C	735°C	1120°C	815°C
[65]	1400°C, 72h	DSC			1050°C	775°C
[60]	x	résistivité			1020°C	800°C
[51]	1200°C, 2h	ATD			1033°C	754°C

## 2.2. Influence de la composition

### 2.2.a. Alliages binaires

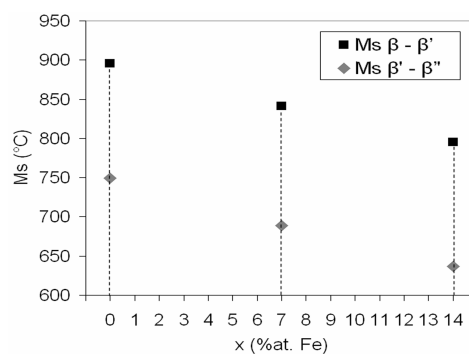
Dans la littérature, seule l'influence de la teneur en Ta sur les températures de transformations d'un alliage RuTa a été étudiée [65]. Une variation de composition, même faible, autour de la composition équiatomique a une forte influence sur les températures de transformation (figure 26). Un excès de tantale par rapport à l'équiatomique conduit à une diminution des températures de transformation.



*Figure 26 : Températures de transformation dans un alliage base  $Ru_{100-x}Ta_x$  traité à 1400°C pendant 72h [65]*

### 2.2.b. Alliages ternaires RuNbFe

Le fer et le ruthénium étant situés dans la même colonne du tableau périodique, l'ajout de fer en substitution du ruthénium a été étudié dans un alliage RuNb, en vue de réduire les coûts et d'améliorer les propriétés mécaniques [66]. Cette étude a montré qu'ajouter jusqu'à 14%at. de fer ne modifie ni les structures ni les microstructures par rapport à un alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ . Par contre, l'ajout de fer contribue à diminuer les températures de transformation (figure 27).



*Figure 27 : Températures de transformation d'un alliage  $Ru_{50-x}Fe_xNb_{50}$  [66]*

### 3. Diagrammes de phase

L'exploitation des analyses structurales (diffraction des rayons X à l'ambiante et en température, microscopie électronique en transmission) couplée avec les mesures des températures de transformations et les diagrammes de phase existants [54] a permis à Fonda [50] de proposer les diagrammes de phases suivants pour les systèmes RuNb et RuTa, aux alentours de la composition atomique (figure 28).

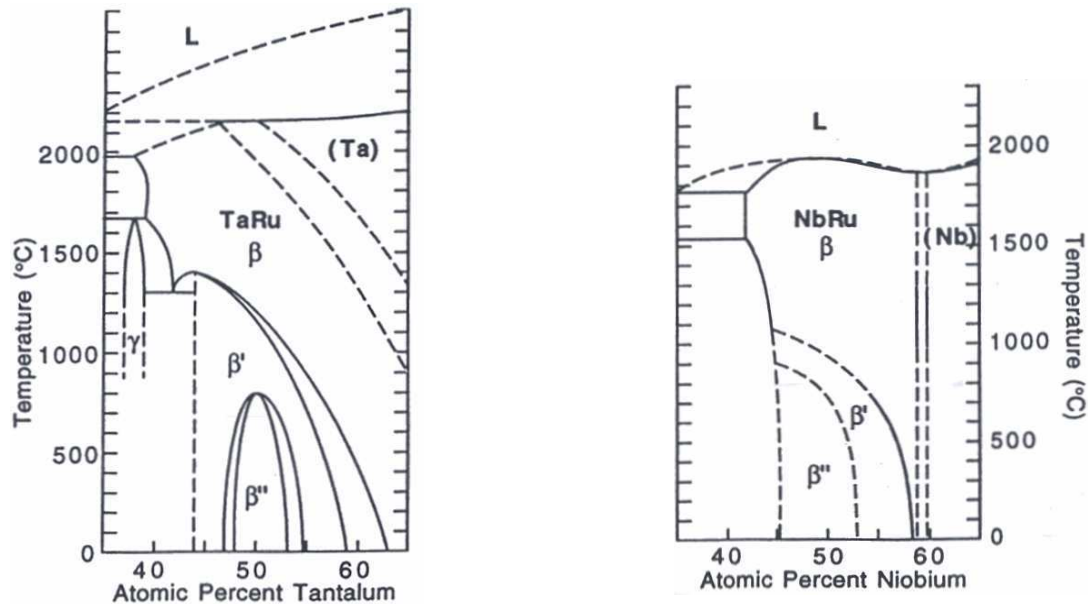


Figure 28 : diagrammes de phase des systèmes RuTa et RuNb au voisinage de l'équiatomique [50]

### 4. Microstructures

Les observations effectuées en microscopie électronique en transmission l'ont été principalement sur des alliages  $Ru_{50}Ta_{50}$  et  $Ru_{50}Nb_{50}$  [48][49]. Ces observations révèlent l'existence d'une microstructure fortement maclée dans ces alliages. Elle est constituée de lattes grossières de l'ordre du micron, qui présentent elles-mêmes un maillage interne très fin de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres (figure 29a). L'analyse par microscopie en transmission a montré que le maillage opère selon un plan de macle du type  $(101)_t$  (figure 29b et c). Fonda attribue donc ce maillage à la transformation  $\beta \rightarrow \beta'$ .

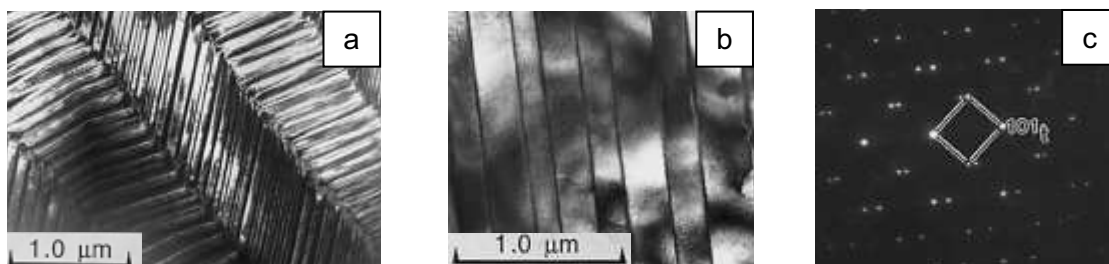


Figure 29 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  : (a) morphologie typique, (b) macles fines proches de l'axe de zone  $[010]_t$  et (c) diagramme de diffraction associé [48]

Pour certaines orientations, généralement celles présentant des réflexions monocliniques de surstructure, on observe des modulations du contraste à l'intérieur des macles.

D'après Fonda, il s'agit soit de parois d'antiphase, soit de parois  $\delta$ , selon qu'il existe ou non une désorientation cristallographique de part et d'autre de la paroi. L'observation in-situ de la transition  $\beta'' \rightarrow \beta'$  par Fonda dans un alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$  montre que les modulations de contraste disparaissent lorsque l'on passe en phase  $\beta'$ . Ceci tend à prouver que ces parois sont bien à mettre en relation avec la transformation tétragonale-monoclinique [49].

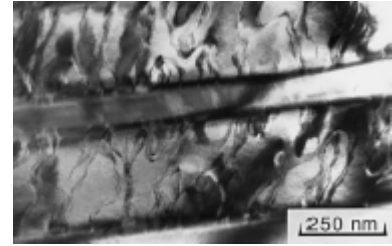


Figure 30 :  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  [48]

## 5. Propriétés de mémoires de forme

Les propriétés de mémoire de forme des alliages base Ru ont été étudiées tout d'abord par Fonda [50][52] puis par Gao [51]. Fonda a étudié l'effet mémoire simple dans des alliages  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$  et  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  déformés en flexion dans le domaine  $\beta'$ , soit à 800°C pour  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  et à 900°C pour  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$  [50][52]. Dans ce cas, Fonda estime la déformation maximale récupérée à 4% pour  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  et 5% pour  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$ . Cette déformation correspond à la déformation récupérée au niveau de la fibre externe où la déformation est la plus forte.

Gao a étudié l'effet mémoire simple observé dans un alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$  déformé en compression à l'ambiante. Après chauffage à 900°C, il observe un faible effet mémoire associé à la transformation  $\beta'' \rightarrow \beta'$ . C'est au chauffage à 1200°C que la transformation  $\beta' \rightarrow \beta$  permet de récupérer la majeure partie de la déformation introduite à l'ambiante. La déformation maximale récupérable est de 2%. Ce résultat est comparable avec celui obtenu par Fonda dans le même alliage [50].

## V. Conclusion

Les alliages base Ru présentent plusieurs propriétés qui font d'eux de bons candidats potentiels comme AMF haute température. Les températures de transformation martensitique dans ces alliages sont élevées et un effet mémoire de forme simple a pu être observé. Cependant, relativement peu d'informations sont disponibles sur ces alliages, notamment sur leur comportement mécanique. Ceci est sans doute dû au fait que l'effet mémoire simple n'a été mis en évidence dans ces alliages qu'assez récemment : en 1998 pour l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$  et en 1999 pour l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  [50][52].

L'objectif de cette thèse est d'arriver à une meilleure compréhension du comportement haute température des alliages RuNb et RuTa afin de déterminer s'ils peuvent être utilisés comme AMF haute température. Pour cela, une étude assez exhaustive se révèle nécessaire afin de compléter et d'approfondir les données sur ces systèmes. Il s'agit d'évaluer l'influence de la composition sur les transformations de phase dans cette catégorie d'alliage puis de déterminer et d'analyser leurs propriétés fonctionnelles au regard de leurs caractéristiques chimiques et microstructurales.



# CHAPITRE 2 :

# MATERIAUX ET METHODES

Avant d'aborder l'étude à proprement parler des alliages base Ru, il apparaît nécessaire de décrire les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail de thèse.

Ce chapitre expose dans un premier temps comment s'est opérée la sélection des compositions d'alliages étudiées et décrit leur mode d'élaboration.

Dans un second temps, les techniques expérimentales de caractérisation (physico-chimique et microstructurale) et leurs principes de fonctionnement sont détaillés.

Les essais de caractérisation mécanique mis en place au laboratoire sont présentés dans la dernière partie de ce chapitre.

<b>I.</b>	<b>Alliages RuNb et RuTa .....</b>	<b>41</b>
1.	<i>Choix des compositions d'alliage .....</i>	<i>41</i>
1.1.	Alliages $Ru_{50-x}Nb_{50+x}$ .....	41
1.2.	Alliages $Ru_{50-x}Ta_{50+x}$ .....	42
1.3.	Alliages ternaires $Ru_{50}(Nb_xTa_{50-x})$ .....	43
2.	<i>Elaboration.....</i>	<i>44</i>
3.	<i>Vérification des compositions.....</i>	<i>45</i>
<b>II.</b>	<b>Caractérisation physico-chimique .....</b>	<b>46</b>
1.	<i>Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....</i>	<i>46</i>
2.	<i>Analyse thermique différentielle (ATD).....</i>	<i>47</i>
3.	<i>Limites .....</i>	<i>47</i>
<b>III.</b>	<b>Caractérisation microstructurale .....</b>	<b>48</b>
1.	<i>Diffraction des rayons X (DRX) .....</i>	<i>48</i>
1.1.	Source de RX .....	48
1.2.	Mesure par diffraction des rayons X .....	48
1.3.	Influence de la microstructure sur les diagrammes de diffraction .....	49

2.	<i>Microscopie optique</i> .....	49
3.	<i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i> .....	50
3.1.	Principe de la microscopie électronique à balayage .....	50
3.2.	Contraste cristallin .....	51
3.3.	Utilisation du MEB .....	52
4.	<i>Microscopie électronique en transmission (MET)</i> .....	53
4.1.	Microscopie conventionnelle .....	53
4.2.	Microscopie en Haute Résolution (MHR) .....	54
4.3.	Préparation des échantillons transparents aux électrons .....	54
4.3.a.	Préparation de lames minces par polissage ionique .....	55
4.3.b.	Préparation de lames minces par polissage électrochimique .....	55
i.	Principe de l'électropolissage .....	55
ii.	Choix d'un électrolyte .....	56
iii.	Détermination des conditions d'amincissement électrochimique .....	58
4.4.	Microscopie in situ en traction .....	58
4.4.a.	Mise en œuvre expérimentale .....	58
4.4.b.	Préparation électrochimique des échantillons pour le MET in situ .....	59
<b>IV.</b>	<b>Caractérisation Mécanique</b> .....	<b>61</b>
1.	<i>Essais mécaniques en flexion et compression</i> .....	61
1.1.	Machine d'essai .....	61
1.2.	Compression .....	62
1.3.	Flexion 3 points .....	63
2.	<i>Cyclage thermique sous contrainte</i> .....	64

---



## I. Alliages RuNb et RuTa

Les études précédentes portant sur les alliages RuNb et RuTa concernaient principalement les compositions équiatomiques  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  et  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$ . Dans ces alliages, il existe deux transformations. Il se forme à partir de la phase cubique  $\beta$  stable à haute température tout d'abord la phase d'équilibre  $\beta'$  tétragonale puis la phase d'équilibre  $\beta''$  monoclinique. L'effet mémoire a été attribué à la transformation  $\beta/\beta'$ .

Mieux comprendre le comportement haute température des alliages RuNb et RuTa permettrait de déterminer s'ils peuvent être utilisés comme AMF haute température. Pour cela, découpler l'effet de chacune des deux transformations sur les propriétés de mémoire de forme est un point essentiel de cette étude.

### 1. Choix des compositions d'alliage

L'idée est de disposer à la fois d'alliages présentant deux transformations et d'alliages présentant uniquement la transformation  $\beta/\beta'$  afin de comparer leurs propriétés.

#### 1.1. Alliages $\text{Ru}_{50-x}\text{Nb}_{50+x}$

Sur le diagramme de phase proposé par Fonda, la limite de composition entre les alliages RuNb présentant deux transformations (structure  $\beta''$  à l'ambiante) et les alliages présentant une unique transformation (structure  $\beta'$  à l'ambiante) se situe aux environs de 53,1%at. de niobium (figure 1). On va donc choisir :

- deux alliages  $\text{Ru}_{50-x}\text{Nb}_{50+x}$ , avec  $x < 3\%$ at. présentant deux transformations de phase
- deux alliages  $\text{Ru}_{50-x}\text{Nb}_{50+x}$ , avec  $x > 3\%$ at. présentant une seule transformation

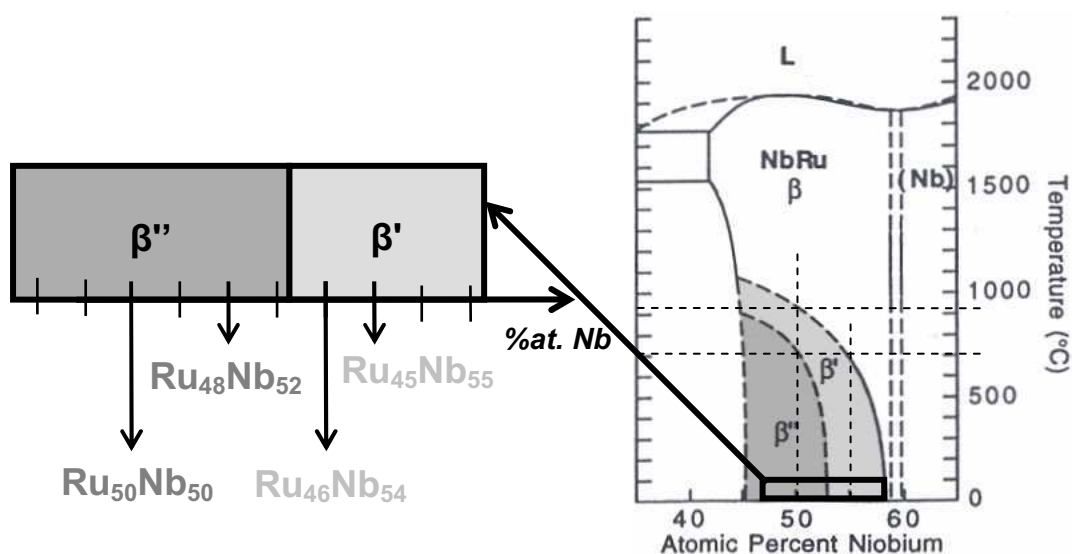


Figure 1: Compositions sélectionnées pour le système RuNb

Le premier choix pour les alliages  $\text{Ru}_{50-x}\text{Nb}_{50+x}$  avec  $x < 3\% \text{at.}$  s'est bien sûr porté sur la composition équiatomique  **$\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$**  afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux obtenus dans la littérature. Pour le deuxième alliage, la sélection est fondée sur des considérations en terme de températures de transformation. En effet, dans l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$ , la température  $M_s$  de la transformation  $\beta/\beta'$  atteint les  $900^\circ\text{C}$ . Cette température est déjà très élevée compte tenu des applications envisageables pour les alliages base Ru. Dès lors, sélectionner un alliage présentant une teneur en niobium inférieure à  $50\% \text{at.}$  n'a pas grand intérêt, puisque, d'après le diagramme de phase, la température  $M_s$  d'un tel alliage est plus élevée que dans un équiatomique. Parmi les choix possibles dans le domaine de composition situé entre  $50\% \text{at.}$  de niobium et  $53\% \text{at.}$  de niobium, c'est la composition  **$\text{Ru}_{48}\text{Nb}_{52}$**  qui a été retenue.

La sélection d'alliages présentant une transformation unique s'est basée, d'une part, sur la nécessité de choisir une teneur en niobium supérieure à  $53\% \text{at.}$  et d'autre part, sur la volonté de limiter la diminution des températures de transformation prévue par le diagramme de phase pour des teneurs en niobium trop élevées. Dans cette optique, les compositions  **$\text{Ru}_{46}\text{Nb}_{54}$**  et  **$\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$**  ont semblé être un bon compromis.

Quatre compositions ont été retenues pour le système RuNb. Il s'agit des alliages  $\text{Ru}_{50-x}\text{Nb}_{50+x}$  avec  $x = 0, 2, 4$  et  $5$ . L'examen de ces alliages permettra d'étudier l'influence de la teneur en niobium sur les transformations d'une part et de vérifier la position à  $53\% \text{at.}$  Nb de la limite entre alliages tétraonaux et monocliniques d'autre part.

## 1.2. Alliages $\text{Ru}_{50-x}\text{Ta}_{50+x}$

La sélection de deux alliages RuTa s'appuie sur le même type de raisonnement. La composition équiatomique  **$\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$**  a été sélectionnée pour représenter les alliages de structure  $\beta''$  monoclinique subissant deux transformations. Pour l'alliage de structure  $\beta'$  tétraonale, le choix était plus complexe. Le diagramme de phase (figure 2) montre en effet qu'il existe deux domaines de compositions pour lesquels la structure  $\beta'$  est obtenue à l'ambiante :

- Teneur en tantale comprise entre environ  $44\% \text{at.}$  et  $47\% \text{at.}$
- Teneur en tantale comprise entre environ  $55\% \text{at.}$  et  $59\% \text{at.}$

D'après le diagramme de phase, un alliage RuTa dans la gamme de composition comprise entre environ  $44\% \text{at.}$  et  $47\% \text{at.}$  de tantale présente une température de transformation bien supérieure à  $1000^\circ\text{C}$ , ce qui rendrait sa caractérisation mécanique difficile.

La teneur en tantale de l'alliage RuTa tétraonale a donc été choisie entre  $55\% \text{at.}$  et  $59\% \text{at.}$  Afin d'être sûr d'obtenir au final un alliage présentant une transformation, c'est la valeur moyenne de cet intervalle qui a été retenue, à savoir la composition  **$\text{Ru}_{43}\text{Ta}_{57}$** .

Les deux compositions étudiées pour le système RuTa sont les alliages  $\text{Ru}_{50-x}\text{Ta}_{50+x}$  avec  $x = 0$  et  $7$ .

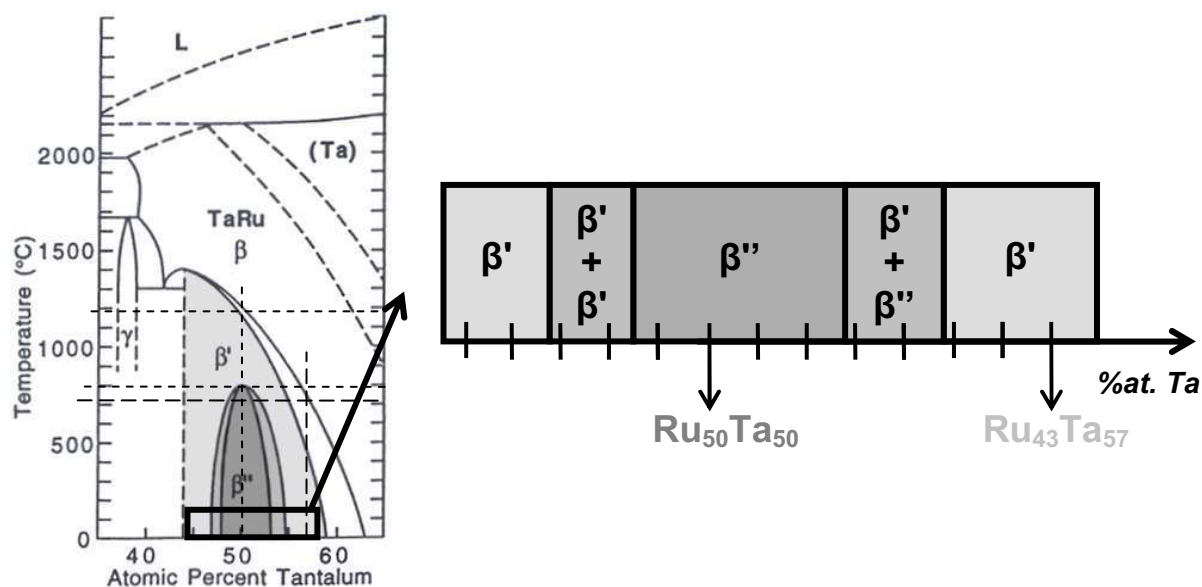


Figure 2 : Compositions sélectionnées pour le système RuTa

### 1.3. Alliages ternaires Ru<sub>50</sub>(Nb<sub>x</sub>Ta<sub>50-x</sub>)

Les alliages RuNb et RuTa présentant des caractéristiques similaires, il est apparu judicieux d'étudier des alliages ternaires RuNbTa.

Les éléments Ta et Nb appartiennent tous deux à la 5<sup>e</sup> colonne du tableau périodique. Le diagramme de phase du système Nb-Ta montre que ces deux éléments sont parfaitement miscibles (figure 3). Ceci laisse supposer que le tantale et le niobium vont jouer un rôle équivalent par rapport au ruthénium.

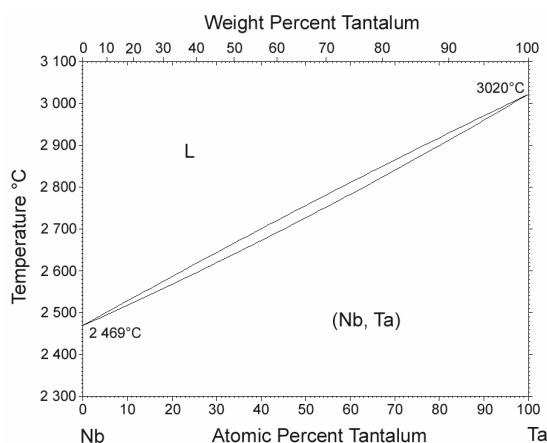


Figure 3 : diagramme de phase Nb-Ta [67]

Les compositions équiatomiques font partie des alliages sélectionnés pour les systèmes binaires RuTa et RuNb. L'idée est donc de fixer la teneur en ruthénium à 50%at. et de choisir ensuite différents ratio Nb/Ta. La première option retenue est l'alliage **Ru<sub>50</sub>Nb<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>** où la teneur en niobium et celle en tantale sont identiques. Afin de mieux discriminer les effets du

tantale et du niobium, il a semblé intéressant d'étudier un alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{35}$  présentant un excès de tantale ainsi qu'un alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{35}\text{Ta}_{15}$  présentant un excès de niobium.

L'étude des alliages ternaires RuNbTa sera basée sur les 3 alliages  $\text{Ru}_{50}(\text{Nb}_x\text{Ta}_{50-x})$  avec  $x = 15, 25$  et  $35$ .

*Tableau 1 : Récapitulatif des différentes compositions sélectionnées*

Alliages RuTa	Alliages RuNb	Alliages RuNbTa
$\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$	$\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$	$\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{35}$
$\text{Ru}_{43}\text{Ta}_{57}$	$\text{Ru}_{48}\text{Nb}_{52}$	$\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{25}\text{Ta}_{25}$
	$\text{Ru}_{46}\text{Nb}_{54}$	$\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{35}\text{Ta}_{15}$
	$\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$	

L'étude des différentes nuances d'alliages permettra d'évaluer l'influence de la composition sur les transformations de phase dans cette catégorie d'alliage puis de déterminer et d'analyser leurs propriétés fonctionnelles au regard de leurs caractéristiques chimiques et microstructurales.

## 2. Elaboration

Les différents alliages étudiés ont été élaborés à l'ONERA par fusion des éléments purs dans un four à arc sous vide. D'une puissance de 30 kW, il permet l'élaboration de lingots d'alliages sous forme de « boutons » de  $10 \text{ cm}^3$  ou de « demi-savonnettes » de  $30 \text{ cm}^3$ . A partir d'un vide secondaire d'environ  $10^{-6}$  mbar, la fusion est faite sous argon à la pression de 250 mbar.

Les éléments purs sont placés dans un creuset en cuivre, refroidi par circulation d'eau. Il est alors possible de former un arc électrique entre une électrode en tungstène thorié et la charge métallique à fondre, qui joue alors le rôle de masse. Sous l'effet de la chaleur dégagée par cet arc, la charge entre en fusion. Il se forme un puits liquide animé de mouvements turbulents sous l'action conjuguée de la convection naturelle et du brassage électromagnétique. Le métal liquide arrivant au contact du creuset en cuivre refroidi par circulation d'eau se solidifie. Plusieurs fusions successives permettent d'assurer une bonne homogénéité des lingots ainsi obtenus.

### 3. Vérification des compositions

La composition des différents alliages élaborés a été vérifiée par analyse chimique : la teneur en ruthénium, niobium et tantale a été déterminée par dosage par émission plasma tandis que la détection de l'oxygène a été réalisée par fusion-détection.

- L'analyse par émission plasma nécessite de solubiliser l'échantillon à l'aide d'une solution acide. L'échantillon liquide est nébulisé puis transmis vers un plasma de gaz rares. Les atomes contenus dans l'échantillon sont excités et émettent de la lumière dont la longueur d'onde leur est caractéristique.
- La fusion réductrice de la matrice sous balayage d'hélium (four à effet Joule) libère l'oxygène présent au sein de l'échantillon sous forme de CO<sub>2</sub> (interaction avec le creuset en graphite). Le dioxyde de carbone formé est dosé par absorption dans l'infrarouge.

Les analyses élémentaires réalisés sur chacune des compositions n'ont mis en évidence qu'un léger écart à l'idéalité. La teneur en oxygène est faible dans tous les alliages.

*Tableau 2 : Compositions des alliages déterminées par analyse chimique*

Alliages analysés	%at. Ru	%at. Nb	%at. Ta	O ppm
Ru <sub>50</sub> Nb <sub>50</sub>	49.8	50.25		270
Ru <sub>48</sub> Nb <sub>52</sub>	47.9	52.0		740
Ru <sub>46</sub> Nb <sub>54</sub>	46.1	53.9		475
Ru <sub>45</sub> Nb <sub>55</sub>	44.7	55.3		250
Ru <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub>	49.0		51.0	570
Ru <sub>43</sub> Ta <sub>57</sub>	42.9		57.1	730
Ru <sub>50</sub> Nb <sub>15</sub> Ta <sub>35</sub>	49.6	14.6	35.8	
Ru <sub>50</sub> Nb <sub>25</sub> Ta <sub>25</sub>	51.0	24.7	24.3	
Ru <sub>50</sub> Nb <sub>35</sub> Ta <sub>15</sub>	51.2	33.7	15.0	

On dispose des alliages sélectionnés, leur analyse va maintenant nécessiter l'utilisation d'outils spécifiques.

## II. Caractérisation physico-chimique

La première étape des investigations sur nos alliages est de déterminer s'ils présentent une transformation martensitique. En effet, une absence de transformation martensitique est synonyme d'une absence de propriétés de mémoire de forme. Dans un second temps, il nous faut caractériser cette transformation. A quelle température la martensite apparaît-elle ? La transformation possède-t-elle une hystérésis importante ? Ce sont autant de questions auxquelles il faudra répondre pour pouvoir comparer nos alliages.

Quand un matériau subit un changement de phase du premier ordre, il se produit un échange de chaleur avec le milieu extérieur. Ainsi, la transformation martensitique est exothermique alors que la réversion est endothermique. La détection de ces échanges pendant la transformation permet de déterminer les caractéristiques de la transformation : températures  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  et  $A_f$ , étalement et hystérésis de la transformation.

### 1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Transformation martensitique et réversion s'accompagnent d'un échange de chaleur. L'analyse calorimétrique différentielle consiste à quantifier cet échange en mesurant le flux de chaleur nécessaire pour maintenir une référence inerte à la même température qu'un échantillon subissant une transformation.

Les appareils utilisés sont un METTLER DSC830e (Métallurgie Structurale de l'ENSCP) et un NETZSCH DSC404 (Département MTM de l'Université Catholique de Louvain). L'échantillon à analyser se présente sous la forme d'une pastille de 3mm de diamètre d'environ 20mg. Cet échantillon est placé dans un creuset en platine (ENSCP) ou en alumine (Louvain). Un creuset vide constitue la référence. Cette référence est placée avec l'échantillon dans la chambre de l'appareil. Un cyclage en température est effectué à une vitesse de 10°C/min sur une gamme de température couvrant la transformation martensitique et la réversion. Un flux d'azote permet de maintenir une atmosphère inerte dans la chambre.

Deux thermocouples mesurent la température au niveau de l'échantillon et de la référence. Lors du balayage thermique, ces températures varient de façon similaire, en l'absence de phénomène endo ou exothermique. Ce n'est plus le cas lors de la transformation martensitique. La DSC permet alors de mesurer le flux de chaleur à fournir pour maintenir identiques les températures de l'échantillon et du témoin. Ce flux est proportionnel à la quantité de chaleur absorbée ou dégagée par unité de temps par l'échantillon.

Une courbe DSC représente le flux thermique (en mW/mg ou en mW) en fonction du temps ou de la température. La transformation martensitique est caractérisée sur cette courbe par

un pic exothermique. L'intégration de ce pic permet d'accéder à la chaleur latente de transformation. La mesure de la chaleur latente de transformation de phase permet en outre de quantifier la réversibilité de la transformation thermoélastique martensitique. Par exemple, il est possible de mettre en évidence des phénomènes de stabilisation de martensite par traitement thermique. En effet, avant traitement thermique, l'énergie de transformation mesurée correspond à la transformation martensitique complète. Après traitement, la martensite stabilisée ne se transforme que partiellement en austénite. La transformation est incomplète ce qui se traduit par une chaleur latente de transformation plus faible.

L'appareil du Groupe de Métallurgie Structurale permet d'atteindre une température maximale de 700°C. Une partie des mesures des températures de transformation plus élevées a été effectuée sur l'appareil Louvain, qui couvre une gamme de températures allant jusqu'à 1200°C. Pour les autres, une technique différente a été utilisée : l'analyse thermique différentielle.

## **2. Analyse thermique différentielle (ATD)**

L'appareil utilisé est un Setaram 92-16, situé sur le site de l'ONERA à Palaiseau, qui permet de réaliser des analyses jusqu'à 1600°C. Comme dans le cas de la DSC, l'échantillon est placé dans un premier creuset, un deuxième creuset, vide, jouant le rôle de référence. Chacun des deux creusets est positionné dans l'enceinte de l'appareil, au niveau d'un thermocouple. Une cellule mesure en permanence la différence de température  $\Delta T$  entre échantillon et référence. Toute transformation exo ou endothermique de l'échantillon se manifeste par un pic sur la courbe représentant  $\Delta T$  en fonction de la température. Le signal de sortie de l'ATD est donc une tension car mesuré par les thermocouples.

Une courbe ATD représente la différence de température  $\Delta T$  (en  $\mu V/mg$  ou en  $\mu V$ ) en fonction du temps ou de la température. La transformation martensitique est caractérisée sur cette courbe par un pic exothermique. Cependant, comme la mesure effectuée est une différence de température et non un flux thermique, cette technique ne permet pas de mesurer la chaleur latente de transformation.

## **3. Limites**

Les résultats obtenus par analyse thermique et calorimétrique présentent certaines limites :

- Une forte vitesse de balayage élargit l'étalement de transformation, l'augmentation de la masse de l'échantillon accroît l'hystérésis. Ces effets sont à mettre en relation avec l'inertie thermique. Afin de pallier ce problème, une vitesse de balayage de 10°C/min a été utilisée systématiquement.
- L'oxydation de surface réduit la conductivité thermique du matériau et affecte les mesures des températures de transformation. Pour éviter cela, les échantillons ont subi un polissage au papier SiC 1200.
- Lors de la préparation des échantillons, des déformations plastiques locales sont introduites. Il en résulte des contraintes résiduelles qui contribuent à l'augmentation des températures de transformation (cf partie biblio). En se limitant à un papier SiC 1200, cet effet est limité.

### III. Caractérisation microstructurale

Le comportement macroscopique d'un alliage à mémoire de forme est le reflet de sa microstructure. Comprendre ce comportement passe donc par une étude microstructurale détaillée dont les outils vont être décrits ici.

#### 1. Diffraction des rayons X (DRX)

Le phénomène physique à la base de la diffraction des rayons X est l'interaction des radiations de faibles longueurs d'ondes (quelques Angstrom) sur les atomes d'un réseau cristallin. Cette technique permet de caractériser les différentes structures cristallographiques par la mesure des distances et des angles interplanaires.

##### 1.1. Source de RX

Le rayonnement X est produit dans un tube à rayons X comprend une source d'électrons, appelée cathode, et une cible, l'anticathode, entre lesquelles on peut établir une forte différence de potentiel. La cathode est un filament de tungstène chauffé qui émet des électrons avec une intensité qui est fonction de l'intensité du courant de chauffage. Ces électrons, accélérés par le champ électrique créé par la différence de potentiel viennent frapper les atomes de l'anticathode. Ils possèdent une énergie suffisante pour ioniser les couches profondes des atomes. Ceux-ci se désexcitent en émettant un rayonnement X composé d'un spectre continu auquel se superpose un spectre de raies dont les longueurs d'onde dépendent de l'énergie des couches profondes des atomes constituant l'anticathode.

Le canon à rayons X utilisé à l'ONERA est pourvue d'une anticathode en cuivre utilisant la raie  $K\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda=1.5456 \text{ \AA}$ .

##### 1.2. Mesure par diffraction des rayons X

Le faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon en faisant varier l'angle d'incidence. Lorsqu'une famille de plans (hkl) diffracte, le diagramme de diffraction présente un pic d'intensité  $I_{hkl}$  pour l'angle d'incidence  $2\Theta_{hkl}$  (figure 4). Cet angle  $\Theta_{hkl}$  est donné par la relation de Bragg :

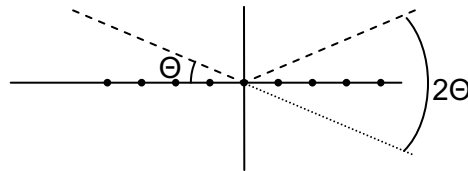
$$n \lambda = 2 d_{hkl} \cdot \sin\Theta$$

Où  $n$  représente l'ordre de diffraction.

La relation de Bragg donne la condition pour que l'interférence entre les rayons diffractés par deux plans différents de la famille (hkl) soit constructive.

Le principe de cette technique consiste à mesurer l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle d'incidence.





*Figure 4 : faisceau incident et faisceau diffracté forment un angle de  $2\Theta_{hkl}$*

Le système mécanique du diffractomètre permet à la source et au détecteur de pivoter simultanément autour de l'axe central pour réaliser un balayage de l'angle d'incidence  $2\Theta$  sur l'échantillon. Toutes ces opérations sont automatisées et commandées par un ordinateur spécifique au diffractomètre.

### 1.3. Influence de la microstructure sur les diagrammes de diffraction

#### Élargissement des pics

Lorsque la taille des domaines diffractant devient très inférieure au micron, le nombre de plans (hkl) cohérents participant à une réflexion hkl devient suffisamment petit pour que l'on observe un relâchement des conditions de diffraction qui provoque un élargissement des raies sur le diffractogramme.

#### Effet de texture

Si la surface de l'échantillon présente une orientation préférentielle, c'est-à-dire une texture particulière, l'intensité diffractée par les familles de plans (hkl) privilégiés sera plus importante. Sur le diagramme de diffraction, les pics correspondants seront plus intenses. Deux échantillons similaires présentant des textures différentes présenteront des diagrammes de diffraction différents du point de vue des intensités relatives.

## 2. Microscopie optique

Après enrobage à chaud dans une résine conductrice de type Polyfast, l'échantillon est poli sur papier SiC du grade 220 (52 microns) au 2400 (10 microns), puis sur des draps de polissage de 3  $\mu\text{m}$  et de 1/4  $\mu\text{m}$ . La finition a été réalisée sur feutre à l'OPS.

Pour pouvoir observer la microstructure des échantillons, nous les avons attaqués à l'aide d'une solution d'attaque préconisée pour les alliages contenant du Nb ou du Ta et dont la composition en volume est la suivante :

- 1/4 d'acide fluorhydrique
- 1/4 d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$
- 1/2 de glycérol.

L'observation se fait sur un microscope optique de type Olympus PMG3 permettant d'obtenir des grossissements allant de 22 à 2900 pour la sortie imprimante thermique et de 69 à 6900 pour la sortie numérique : il constitue une première source d'information sur nos échantillons.

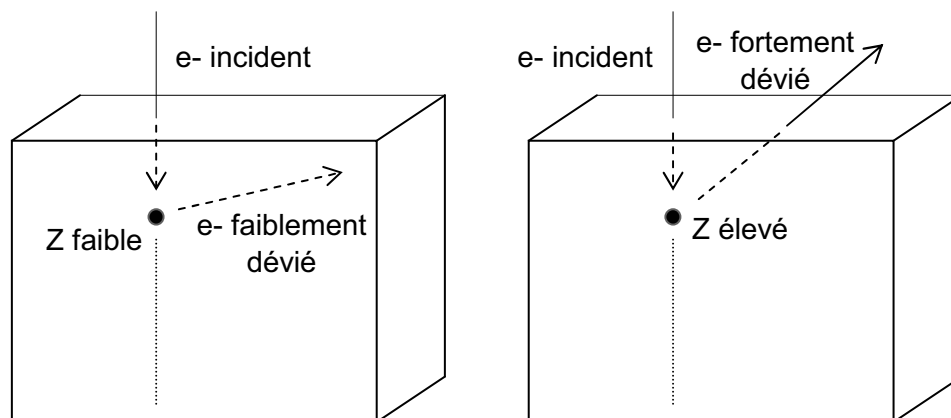
### 3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des images de l'échantillon atteignant une résolution nanométrique.

#### 3.1. Principe de la microscopie électronique à balayage

Le canon, un filament de tungstène chauffé, engendre un faisceau d'électrons, qui va être accéléré par passage dans un système complexe de lentilles. Le faisceau incident arrive ensuite au niveau de l'échantillon où deux événements peuvent se produire (figure 5) :

- Un électron du faisceau percute un électron du cortège électronique d'un élément du matériau. Cet électron, appelé électron secondaire, est arraché. Le choc entre deux électrons étant inélastiques, les électrons secondaires sont de faible énergie (50-100eV). Comme ils subissent plusieurs chocs successifs avant de sortir du matériau, ils perdent progressivement leur énergie cinétique. Seuls ceux qui sont assez proches de la surface pourront s'échapper du matériau et être détectés. L'émission des électrons secondaires croît avec l'inclinaison de la surface. L'analyse de ces électrons donne une information topologique.
- Un électron du faisceau percute l'atome. L'électron incident est dévié mais garde la même énergie car le choc est cette fois élastique : on parle d'électron rétrodiffusé. A l'intérieur du matériau, ils subissent plusieurs chocs élastiques. Comme ils sont plus énergétiques, ils peuvent pénétrer plus loin dans le matériau (jusqu'à 100nm). Plus la charge du noyau est importante (élément avec un numéro Z élevé), plus la déviation angulaire est importante, plus l'électron a une chance de ressortir du matériau et d'être détecté. L'analyse de ces électrons donne une information chimique sur la surface.



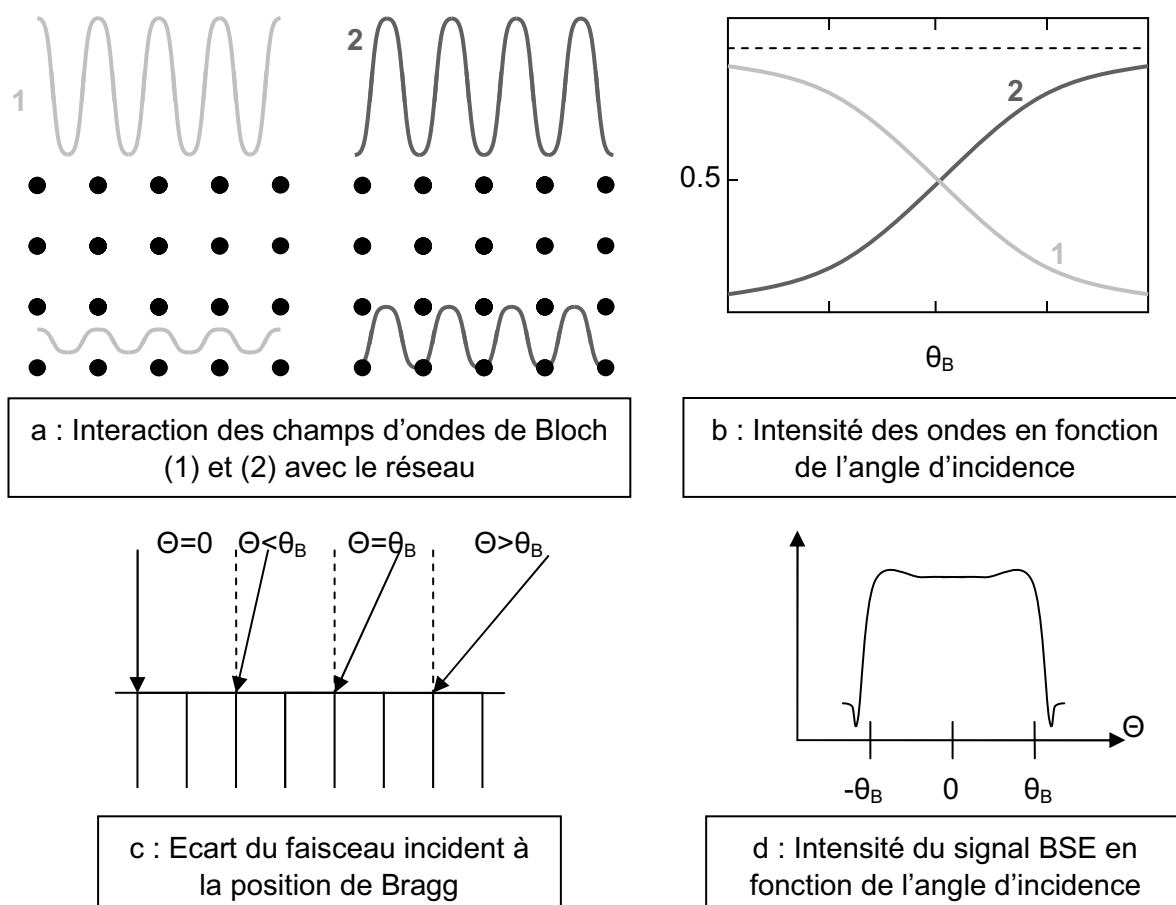
Un électron rétrodiffusé a plus de chance d'être détecté s'il ressort de l'échantillon, c'est-à-dire s'il est rétrodiffusé par un atome à fort numéro atomique

*Figure 5 : effet du numéro atomique Z sur la rétrodiffusion des électrons*

### 3.2. Contraste cristallin

Si le coefficient de rétrodiffusion est lié au numéro atomique, il dépend aussi de l'angle du faisceau incident d'électrons avec les plans réticulaires. Le mode d'imagerie en électron rétrodiffusés permet donc d'obtenir un contraste cristallin [68][69][70].

Lorsqu'un faisceau d'électrons se propage dans un réseau cristallin, on observe des variations des propriétés de propagation des particules incidentes au voisinage d'une direction satisfaisant à la loi de Bragg. Ce phénomène s'explique dans le cadre de la théorie dynamique de la propagation des électrons dans les cristaux. Cette théorie considère que la fonction d'onde associée aux électrons se propageant dans le cristal est une combinaison linéaire d'ondes de Bloch qui décrivent chacune un mode propre de propagation des particules. Dans le cas simple où une seule famille de plans (hkl) diffracte, le faisceau d'électrons est alors décrit par deux champs d'ondes (1) et (2) qui n'ont des amplitudes comparables qu'au voisinage de la position de Bragg.



*Figure 6 : Origine du cristallin lié aux électrons rétrodiffusés [69]*

L'onde (1) présente des maxima de densité de probabilité au niveau des sites atomiques (figure 6a) : elle interagit fortement avec le réseau. Ceci se traduit par une forte atténuation de l'onde en profondeur ainsi qu'une rétrodiffusion importante. On peut noter aussi que celle-ci est d'autant plus marquée que les plans réticulaires concernés sont de bas

indice (la probabilité d'interaction faisceau/réseau est d'autant plus élevée que les plans sont denses). Inversement, les maxima de l'onde (2) sont centrés sur des « canaux » entre les plans atomiques. De ce fait, les électrons de cette onde ont peu de chance d'interagir avec le réseau (et donc d'être rétrodiffusés), cette onde est simplement transmise dans le cristal, en étant faiblement atténuée car les électrons tendent à être « canalisés » à l'intérieur du cristal.

L'excitation initiale des deux ondes de Bloch dépend de l'angle d'incidence (figure 6b, c et d).

- Lorsque l'angle d'incidence satisfait aux conditions de Bragg, l'amplitude des deux ondes est la même.
- Lorsque l'angle est plus grand, l'onde (2) est préférentiellement excitée : dans ce cas, la rétrodiffusion est faible du fait du peu d'interaction des électrons de cette onde avec le réseau.
- Pour un angle d'incidence plus petit, l'onde (1) domine et le taux de rétrodiffusion augmente. Comme l'onde (1) est rapidement absorbée, les informations obtenues proviennent d'une zone proche de la surface.

Lorsque le faisceau électronique balaye la surface observée, l'angle d'incidence varie. Dans le cas d'échantillons présentant des domaines d'orientations différentes (polycristaux, macles), du fait de la faible taille de ces domaines, l'angle d'incidence pour un domaine varie très peu. Chaque domaine (grain, macle) présente donc un écart aux conditions de Bragg qui lui est propre, c'est-à-dire finalement un taux de rétrodiffusion qui lui est propre. Il en résulte un contraste dit cristallin.

### 3.3. Utilisation du MEB

Les observations ont été réalisées sur le microscope Zeiss DSM 962 (figure 7), muni d'un filament LaB<sub>6</sub> avec une tension d'accélération de 15kV. Cette tension est un bon compromis pour obtenir une bonne résolution tout en conservant un bon contraste cristallin.



*Figure 7 : Microscope électronique à balayage Zeiss DSM 962*

## 4. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission permet de recueillir des informations sur la microstructure des échantillons. En outre, l'obtention d'images de clichés de diffraction électronique des phases en présence renseigne sur la structure et l'orientation de ces phases.

### 4.1. Microscopie conventionnelle

Dans un microscope électronique, nous retrouvons une source, composée, dans ce cas, d'un filament porté à haute température, qui émet un faisceau d'électrons. Le faisceau électronique est ensuite légèrement focalisé, et accéléré par une électrode (anode) reliée à la masse. Puis, ce faisceau est dirigé, grâce à un système de lentilles électromagnétiques, ou **condenseurs**, vers l'échantillon à examiner ; ces lentilles sont composées d'un assemblage complexe de bobines électromagnétiques qui produisent un champ magnétique lorsqu'elles sont traversées par un courant électrique, de telle manière qu'il agisse sur le faisceau d'électrons pour le faire converger ou diverger.

L'échantillon est placé sur une platine possédant un nombre de degrés de liberté suffisant pour pouvoir orienter la préparation dans différentes directions par rapport au flux d'électrons. Ces électrons vont pouvoir traverser l'échantillon, si celui-ci est assez fin.

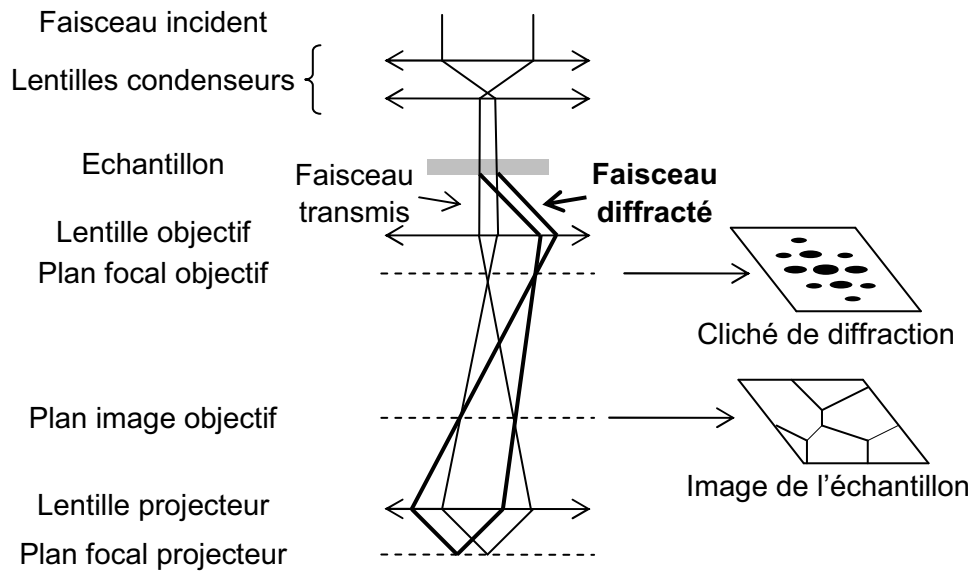
Nous observons des électrons transmis et des électrons diffusés élastiquement par les particules constitutives du noyau des atomes lors de leur traversée de l'échantillon, formant ainsi une série d'ondelettes qui vont interférer entre-elles. Comme cela a été vu dans la partie traitant de la diffraction des rayons X, l'ensemble discret de directions, pour lesquelles l'interférence des ondes diffractées par la matière est constructive, est donnée par la relation de Bragg  $n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$  où :

- $\lambda$  est la longueur d'onde des électrons
- $\theta$  est l'angle entre le faisceau d'électrons incident et les plans (hkl)
- $d_{hkl}$  la distance interréticulaire des plans (hkl)

Les faisceaux transmis et diffractés passent alors à travers une lentille appelée **objectif**. Ils sont condensés dans le plan focal de la lentille objectif : on voit se former des taches brillantes qui correspondent aux différentes directions d'interférence constructive. Cet ensemble de taches constitue un cliché de diffraction électronique. Son allure (angle, distance) est caractéristique de la famille de plans (hkl) qui diffracte. Dans le plan focal image de la lentille objectif, les rayons se recombinent en fonction de leur origine géométrique au niveau de l'objet : il se forme l'image de l'échantillon proprement dite.

Les électrons traversent pour finir un ensemble de lentilles magnétiques, constituant le système appelé **projecteur**. Il est possible de régler la distance focale de ce système de lentilles de façon à placer son plan focal objet au niveau (figure 8) :

- du plan focal de la lentille objectif : la lentille projecteur forme alors l'image du cliché de diffraction.
- du plan image de la lentille objectif : la lentille projecteur forme alors l'image de l'échantillon.



*Figure 8 : Principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission*

Dans ce dernier cas, deux possibilités dont à envisager. Il est en effet possible de positionner un diaphragme (placé après la lentille objectif) de façon à réaliser l'image de l'échantillon à partir du faisceau transmis (champ clair) ou d'un faisceau diffracté particulier (champ sombre).

Le microscope utilisé est un Philips CM20 muni d'un filament de  $LaB_6$  sous une tension d'accélération de 200 kV (figure 9).



*Figure 9 : Microscope en transmission Philips CM20*

## 4.2. Microscopie en Haute Résolution (MHR)

Certains électrons sont déviés (diffractés), d'autres sont simplement transmis. Si l'on fait interférer un faisceau transmis en ligne directe avec un faisceau diffracté, on va obtenir une figure d'interférence. Cette figure d'interférence est une image du potentiel périodique créé par les atomes ; les taches claires correspondent aux positions des atomes.

## 4.3. Préparation des échantillons transparents aux électrons

L'observation au MET nécessite de disposer d'échantillons transparents aux électrons. L'obtention de tels échantillons se fait par amincissement progressif jusqu'à former un trou. Les zones situées en bord du trou sont suffisamment minces pour permettre aux électrons

de traverser l'échantillon. Ces échantillons se présentent sous la forme de disque de diamètre 3mm appelés lames minces.

Les techniques d'amincissement d'échantillons pour MET sont généralement de deux types :

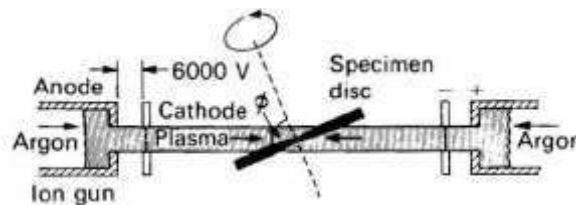
- amincissement ionique
- amincissement électrochimique

Dans la littérature, c'est principalement la voie ionique qui a été utilisée pour réaliser des échantillons minces d'alliages RuNb et RuTa. C'est cette voie qui nous a permis de réaliser les premiers échantillons pour le MET.

#### 4.3.a. Préparation de lames minces par polissage ionique

Les échantillons se présentent sous la forme de lames de 3mm de diamètre et 0,5mm d'épaisseur découpées par électroérosion. Chaque lame est ensuite ramenée à une épaisseur de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$  par un premier polissage mécanique à l'aide d'un papier SiC 1200. La lame est amincie à 50  $\mu\text{m}$  par polissage mécanique au papier 2400 (papier assez fin afin de ne pas écrouir trop le matériau). Une cuvette de 25  $\mu\text{m}$  est alors réalisée au dimpler à l'aide tout d'abord d'une roue en cuivre et d'une pâte diamantée de 6  $\mu\text{m}$  puis la finition est réalisée avec une roue en feutre et une pâte de diamantée 3  $\mu\text{m}$ . Le coût en temps de ce prépolissage mécanique est estimé à 6 heures par lame.

L'échantillon cuveté est alors placé dans un amincisseur ionique GATAN 691 appelé PIPS (Precision Ion Polishing System). Cet appareil permet d'envoyer, via deux canons, deux faisceaux d'ions argon en incidence rasante (4° dans notre cas) au niveau de la cuvette (figure 10). Le bombardement de l'échantillon par les ions argon arrache des atomes au fur et à mesure, jusqu'à percer la lame mince. Cette étape nécessite généralement entre 4 et 8 heures par lame.



*Figure 10 : Schéma de principe d'un amincisseur ionique*

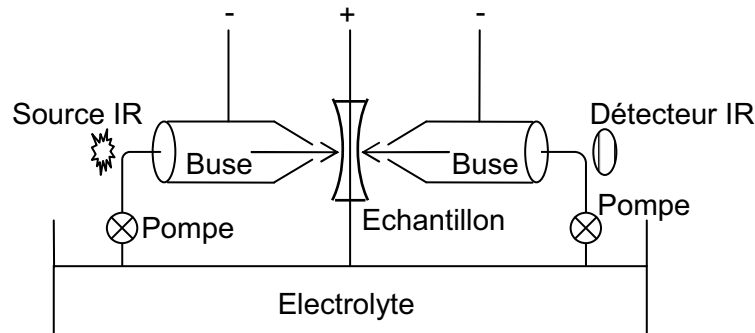
La voie ionique de préparation des lames minces permet d'obtenir des lames de qualité moyenne. Elle présente l'inconvénient d'être très coûteuse en temps.

#### 4.3.b. Préparation de lames minces par polissage électrochimique

##### i. Principe de l'électropolissage

Chaque lame de 3mm de diamètre et 0,5mm d'épaisseur est ramenée à une épaisseur de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$  par un prépolissage mécanique à l'aide d'un papier SiC 1200.

La lame est ensuite percée grâce à une unité de polissage électrochimique (Struers Tenupol-5 - Métallurgie Structurale de l'ENSCP). Le principe est le suivant : une pompe permet d'envoyer deux jets d'électrolyte de part et d'autre de l'échantillon (figure 11). En fonctionnement, un circuit électrique est établi par l'intermédiaire de l'électrolyte entre un contact en platine et l'échantillon. L'échantillon est branché sur la borne positive du générateur et subit une dissolution anodique. Dès qu'un trou se forme au niveau de la lame mince, un système de détection optique arrête la pulvérisation et coupe le courant.



*Figure 11 : Amincisseur électrochimique*

Cette méthode présente plusieurs avantages : elle est rapide et exerce peu de contraintes mécaniques sur le matériau (elle introduit donc peu de défauts).

## ii. Choix d'un électrolyte

La sélection de l'électrolyte s'est basée sur les données de la littérature (Electron microscope specimen preparation techniques in materials science) : il est apparu que les alliages contenant du niobium, du tantale ou du ruthénium sont généralement amincis électrochimiquement grâce à des solutions à base d'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$  ou sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ceci nous a mené à essayer les quatre électrolytes suivants :

- solution « TiAl » : 60%  $\text{CH}_3\text{OH}$  / 34% 2-butoxyéthanol / 6%  $\text{HClO}_4$   
il s'agit de l'électrolyte utilisé pour préparer des lames minces d'alliages TiAl
- solution « Ni » : 45% 2-butoxyéthanol / 45%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  / 10%  $\text{HClO}_4$   
il s'agit de l'électrolyte utilisé pour préparer des lames minces de superalliages
- solution «  $\text{HClO}_4$  » : 10%  $\text{HClO}_4$  / 90%  $\text{CH}_3\text{OH}$
- solution «  $\text{H}_2\text{SO}_4$  » : 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / 80%  $\text{CH}_3\text{OH}$

Il s'agit alors de comparer l'efficacité potentielle de chaque électrolyte quant à son utilisation pour la réalisation de lames minces d'alliages base Ru.

Pour cela, il est apparu judicieux de réaliser des courbes intensité-potential par potentiométrie dans une cellule électrochimique classique, avant d'utiliser l'unité de polissage.



Une cellule électrochimique (figure 12) est constituée de trois électrodes :

- une électrode de référence : dans notre cas, il s'agit d'une électrode de calomel saturée
- une contre électrode de platine
- une électrode de travail, réalisée à partir d'un échantillon de  $Ru_{50}Nb_{50}$  enrobé dans une résine acrylique type Acryfix de manière à offrir une surface libre de  $3\text{ cm}^2$ . Avant enrobage, un fil de nickel est soudé sur l'échantillon.

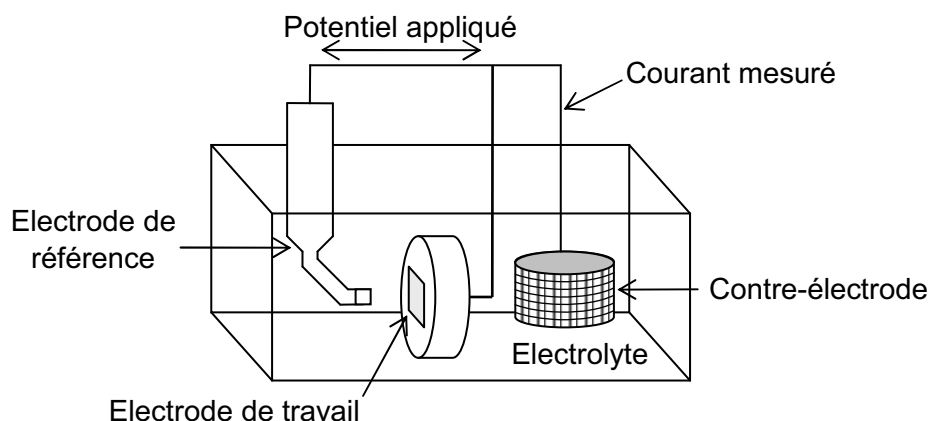


Figure 12 : Cellule électrochimique

Le montage est ensuite introduit dans un bac thermostaté à la température de  $-20^{\circ}\text{C}$ . Un balayage en tension est réalisé à l'aide d'un potentiostat Princeton 273A et les courbes intensité-potential sont obtenues à l'aide du logiciel SoftCorr III. Elles présentent toutes globalement la même allure. Pour de faibles tensions, on observe une partie cathodique caractéristique de la réduction de l'oxygène dissous en solution à la surface de l'électrode de travail. Puis apparaît un pic caractéristique du potentiel de corrosion du matériau dans l'électrolyte. Enfin, un plateau caractérise la partie anodique de polissage.

Au vu de l'allure des plateaux de polissage observés sur les courbes de la figure 13, c'est l'électrolyte «  $\text{H}_2\text{SO}_4$  » qui a été sélectionné pour préparer les lames minces des alliages base Ru.

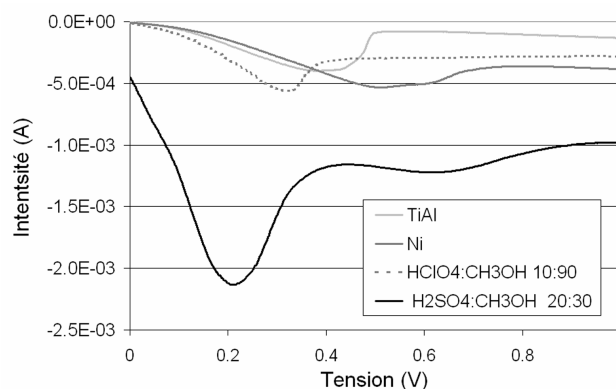


Figure 13 : Courbes intensité-potential d'un alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  dans différents électrolytes

## iii. Détermination des conditions d'amincissement électrochimique

Dans l'unité de polissage, la tension appliquée correspond à la différence de potentiel entre la lame à amincir et les buses. Il n'est donc pas possible d'utiliser les résultats obtenus dans la cellule électrochimique pour déterminer les conditions de polissage pour le tenupol.

De nouveaux balayages en tension ont donc été réalisés dans l'unité de polissage en utilisant l'électrolyte 80% CH<sub>3</sub>OH, 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à trois températures (-40°C, -20°C et à température ambiante) de façon à déterminer les conditions d'obtention d'un palier de polissage. Ces essais ont permis de dégager le fait que le palier de polissage est plus marqué à -20°C.

*Tableau 3 : conditions de préparation de lames minces pour les alliages Ru<sub>50-x</sub>Nb<sub>50+x</sub>*

Echantillon	Température (°C)	Tension (V)	Intensité (mA)
Ru <sub>50</sub> Nb <sub>50</sub>	-20	25	90
Ru <sub>45</sub> Nb <sub>55</sub> *	-20	19	75
Ru <sub>46</sub> Nb <sub>54</sub> *	-20	24	80
Ru <sub>48</sub> Nb <sub>52</sub> *	-20	24	90

\* Les alliages traités ici sont tous homogénéisés par un traitement thermique à 1400°C pendant 7 jours.

Les temps de perçage sont assez longs (entre 20 et 40min). Ceci ramène le temps de préparation aux alentours de 1 heure par lame ce qui reste bien plus économique en temps que la voie ionique (au moins 10 heures/lame). Cette technique présente aussi l'avantage d'obtenir des zones minces plus importantes que par voie ionique.

#### 4.4. Microscopie in situ en traction

L'observation au microscope électronique en transmission d'un échantillon contraint présente l'intérêt de pouvoir relier le comportement mécanique d'un matériau à l'évolution de sa microstructure.

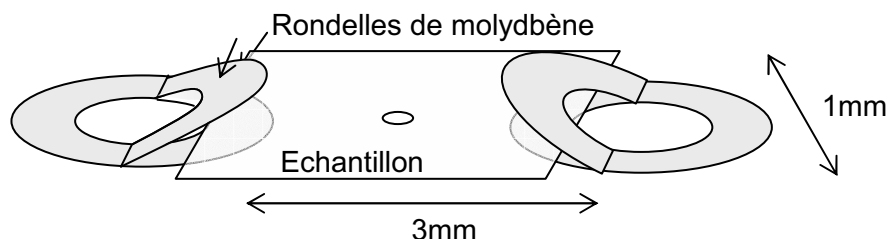
##### 4.4.a. Mise en œuvre expérimentale

Le laboratoire du CEMES de Toulouse dispose d'un porte-échantillon particulier permettant d'imposer une contrainte de traction à un échantillon tout en chauffant.

Ce porte-objet conçu pour un microscope JEOL 210CX est muni de deux plots. Tandis que le plot situé à l'extrémité est fixe, l'autre est relié à une partie mobile pilotée par un moteur permettant de réaliser des déplacements micrométriques. L'utilisation de ce porte-échantillon

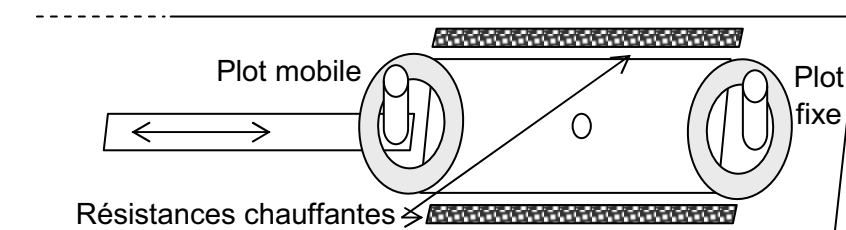
nécessite de disposer d'échantillons présentant une géométrie particulière. En effet, les échantillons utilisés ont la forme de parallélépipèdes quasi plats de dimension 3x1mm.

Afin de fixer l'échantillon sur les plots du porte-objet, deux rondelles de molybdène à clapet sont préalablement collées à ses extrémités (figure 14). La colle utilisée est adaptée pour les hautes températures (elle se recuit vers 100°C).



*Figure 14 : Fixation de l'échantillon entre deux rondelles de molybdène*

Les deux rondelles de molybdène viennent ensuite autour des deux plots du porte-objet. Des résistances chauffantes sont placées de part et d'autre de l'échantillon de façon à le porter à la température souhaitée pour réaliser l'essai de traction in situ. Il ne reste plus qu'à déplacer le plot mobile pour appliquer une contrainte à l'échantillon (figure 15).

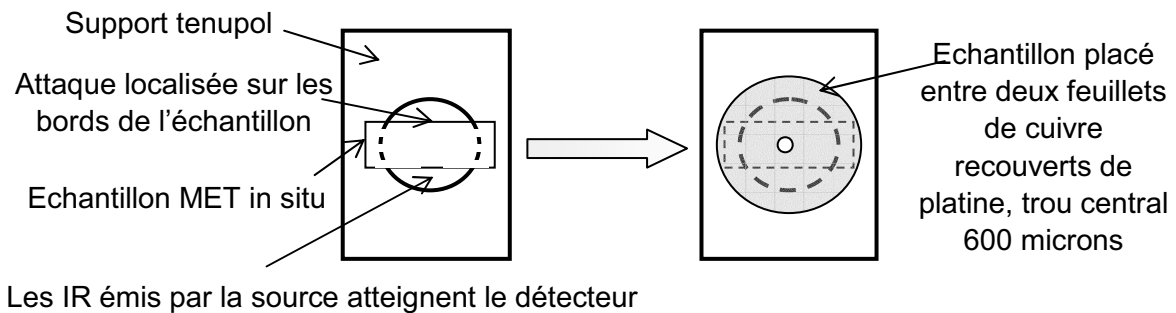


*Figure 15 : Porte-objet de traction in-situ*

#### 4.4.b. Préparation électrochimique des échantillons pour le MET in situ

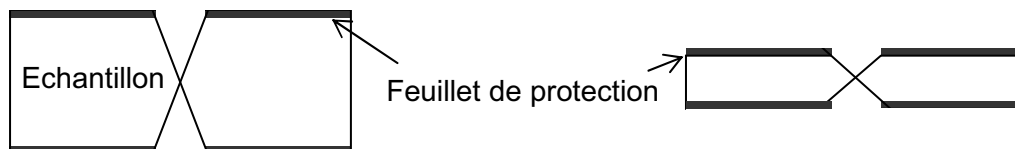
Les lames utilisées pour le MET in situ se présentent sous la forme de rectangle 3x1mm : elles sont trop petites pour le support du TenuPol-5 car elles ne permettent pas d'obstruer complètement l'orifice du support ce qui d'une part conduit à une attaque préférentielle au niveau des bords libres de l'échantillon et d'autre part empêche l'utilisation du système de détection IR de formation d'un trou.

Pour pallier ces problèmes, il est apparu judicieux de placer les lames entre deux feuillets de cuivre de diamètre 3mm recouverts de platine et présentant un trou central de 600 microns de diamètre. La couche de platine n'étant pas attaquée lors du polissage électrochimique, le trou se forme au niveau de la surface libre de l'échantillon (figure 16).



*Figure 16 : Préparation des lames pour le MET in situ*

La réduction de la surface d'attaque à un disque de diamètre 600 microns impose cependant d'autres contraintes au niveau de la géométrie de l'échantillon. Il devient en effet nécessaire de travailler avec des lames d'épaisseur très faible (<30microns) au risque de ne pas obtenir de zones minces en bord du trou. En effet, dans le cas d'échantillon épais (100 microns), il y a formation d'un puits qui rend l'attaque trop localisée. Ce n'est plus le cas si l'épaisseur de l'échantillon est suffisamment faible comme cela est illustré sur la figure 17.



*Figure 17 : Utilisation d'échantillons d'autant plus fins que la surface d'attaque est petite*

Ce changement de géométrie de l'échantillon et de la surface d'attaque modifie les conditions d'utilisation du tenupol par rapport aux échantillons conventionnels.

*Tableau 4 : Conditions de préparation des échantillons de MET in situ*

Echantillon	Température (°C)	Tension (V)	Intensité (mA)
Ru <sub>50</sub> Nb <sub>50</sub> MET in situ	-20	20.5	40
Ru <sub>45</sub> Nb <sub>55</sub> MET in situ	- 20	19	32

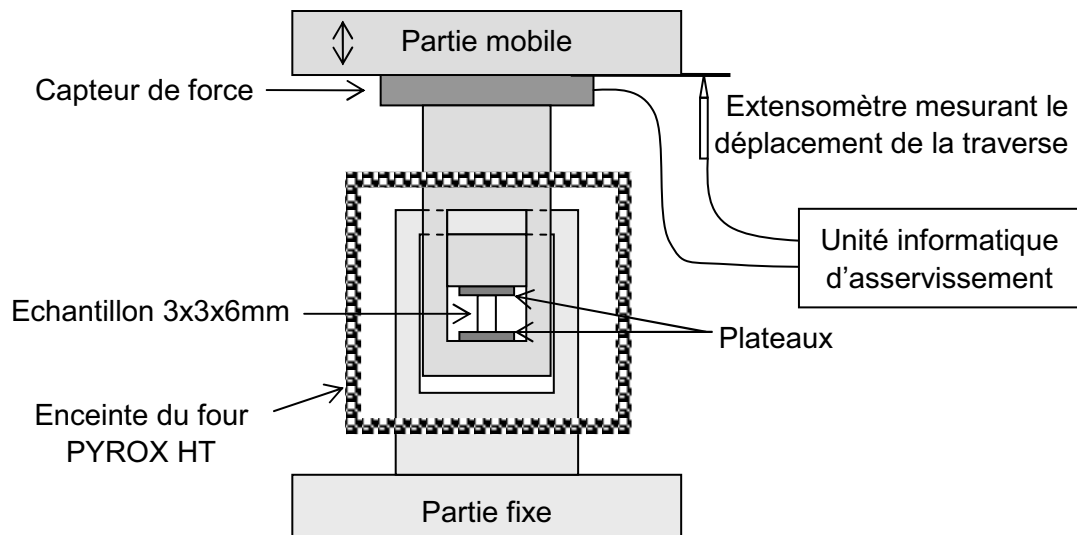
## IV. Caractérisation Mécanique

La détermination du comportement mémoire de forme passe par la réalisation de différents essais mécaniques. Ceux-ci sont présentés ici.

### 1. Essais mécaniques en flexion et compression

#### 1.1. Machine d'essai

Les différents essais mécaniques en température ont été réalisés sur une machine SCHENCK dans un four PYROX haute température sous un vide secondaire de  $10^{-5}$  Torr.



*Figure 18 : Machine EDC, mors de compression, four HT*

La machine est présentée sur la figure 18. On peut décrire les différents éléments qui la composent :

- Structure de la machine  
La structure métallique en acier est constituée d'une traverse mobile et d'une partie fixe. C'est le déplacement de la traverse mobile qui permet de mettre l'échantillon sous contrainte
- Mors d'essai mécanique  
Les mors ont été réalisés à l'ONERA en TZM, alliage particulièrement bien adapté pour réaliser des essais à haute température.
- Capteurs de force  
Deux dynamomètres sont utilisés selon la gamme de déformation et donc de force à appliquer sur l'échantillon. Pour les faibles déformations, on utilise le capteur 10kN, qui permet d'atteindre une contrainte de 1100MPa sur un échantillon de surface  $3 \times 3 = 9 \text{mm}^2$ . Si le besoin apparaît d'appliquer une contrainte plus élevée, ce capteur est remplacé par le dynamomètre 100kN.

- Capteur de déplacement  
La machine dispose d'un capteur qui mesure le déplacement de la traverse mobile. Ce capteur a l'inconvénient d'enregistrer les relâches des parties mécaniques. De plus, il mesure le déplacement d'une partie froide et ne tient pas compte de la dilatation de la tige et des mors à l'intérieur du four. Les essais en température doivent donc être réalisés après stabilisation thermique de l'ensemble du système, afin que le déplacement mesuré représente le déplacement effectif au niveau de l'échantillon. (Les essais étant réalisés à haute température, il n'était pas possible d'utiliser d'extensomètre au niveau de l'échantillon.)
- Système d'Asservissement  
Un asservissement en force (mode de machine molle) ou en déformation (mode de machine dure) est possible grâce au logiciel EDC via un micro-ordinateur. L'asservissement pilote le déplacement de la traverse de façon à maintenir une force constante ou à charger l'échantillon jusqu'à une certaine contrainte.
- Enceinte PYROX HT  
Le four PYROX permet d'atteindre des températures d'essai théorique de 1400°C. L'enceinte extérieure du four est refroidie par circulation d'eau de façon à éviter une surchauffe des joints. Une deuxième enceinte intérieure en TZM permet de limiter les pertes thermiques. Les quatre murs de cette enceinte sont couverts de résistances chauffantes en fil de molybdène. La face avant du four est munie d'un hublot permettant de visualiser l'échantillon pendant l'essai. La régulation du four est assurée par un thermocouple en W-WRe<sub>5,26</sub>. Le thermocouple de mesure est un Thermocoax adapté aux températures supérieures à 250°C. Ce thermocouple est entouré d'une gaine empêchant toute modification superficielle, ce qui assure une très bonne fiabilité des mesures de températures.

Cette machine permet de réaliser des essais mécaniques à haute température. L'inconvénient majeur provient du fait que les températures auxquelles sont réalisés les essais ne permettent pas d'utiliser d'extensomètre au niveau de l'échantillon. Pour éviter les effets de la dilatation, des temps de stabilisation longs sont nécessaires. De plus, lors d'expériences de cyclage thermique, la mesure de la déformation inclue celle de la dilatation, ce qui entraîne un traitement des données spécifiques.

## 1.2. Compression

Les essais de compression ont été réalisés sur des parallélépipèdes de 3x3x6 mm découpés par électroérosion. La couche d'électroérosion a été retirée par polissage mécanique avec au papier SiC 1200. Les essais de compression ont été effectués sur la machine EDC, avec une vitesse de déformation de 0,1mm/min. Les mors de compression ont été réalisés de façon à obtenir un montage inversé permettant d'assurer une bonne axialité du système (figure 19).

L'intérêt des essais de compression est que la mesure de la différence  $\Delta L$  entre la longueur de l'échantillon avant essai ( $L_0$ ) et après essai permet de déterminer facilement la déformation  $\varepsilon$  de l'échantillon ( $\varepsilon = \Delta L/L_0$ ) introduite par l'essai mécanique.

L'échantillon est porté à température  $T$ . Pendant le chauffage, une force de 30N est maintenue constante sur l'échantillon. Sous l'effet de la dilatation, les mors de compression

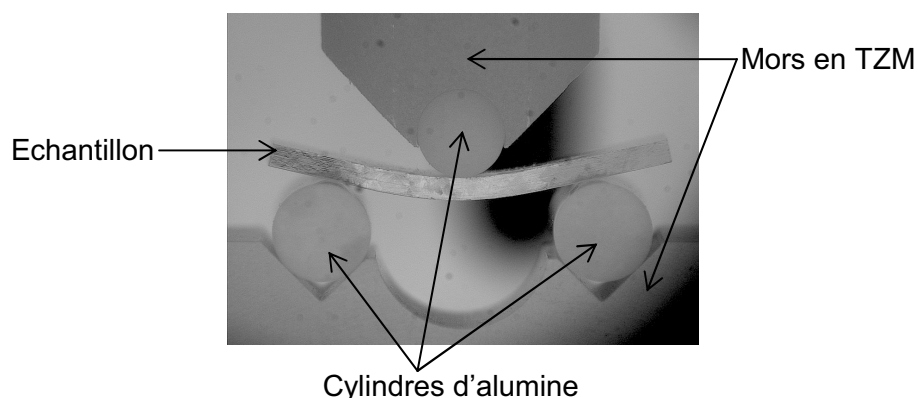
ont tendance à relâcher cette contrainte. L'asservissement demande donc à la traverse de se déplacer pour rattraper l'effet de la dilatation. La stabilisation de la position de la traverse indique la stabilisation thermique du montage.



*Figure 19 : Montage de compression*

### 1.3. Flexion 3 points

Ces essais ont été réalisés sur des éprouvettes plates, de 23 mm de longueur, 9 mm de largeur et 1,3 mm d'épaisseur, découpées par électroérosion. Une rectification a été nécessaire pour retirer la couche d'électroérosion. L'éprouvette est soutenue par deux cylindres en alumine d'un diamètre de 5 mm et distants de 16 mm. Le poinçon supérieur du montage est lui aussi muni d'un cylindre d'alumine en son extrémité. Le montage est en compression directe : la traverse mobile permet de venir appuyer le poinçon sur la face supérieure de l'échantillon (Figure 20). La vitesse d'application de la flèche est de 0.1 mm/min.



*Figure 20 : Montage de flexion*

Cet essai conduit à l'analyse d'un comportement complexe du matériau ayant une moitié en compression et l'autre en tension avec, entre les deux, une fibre neutre qui ne subit aucune contrainte. La contrainte maximale est ressentie par la fibre externe de l'éprouvette. Elle est

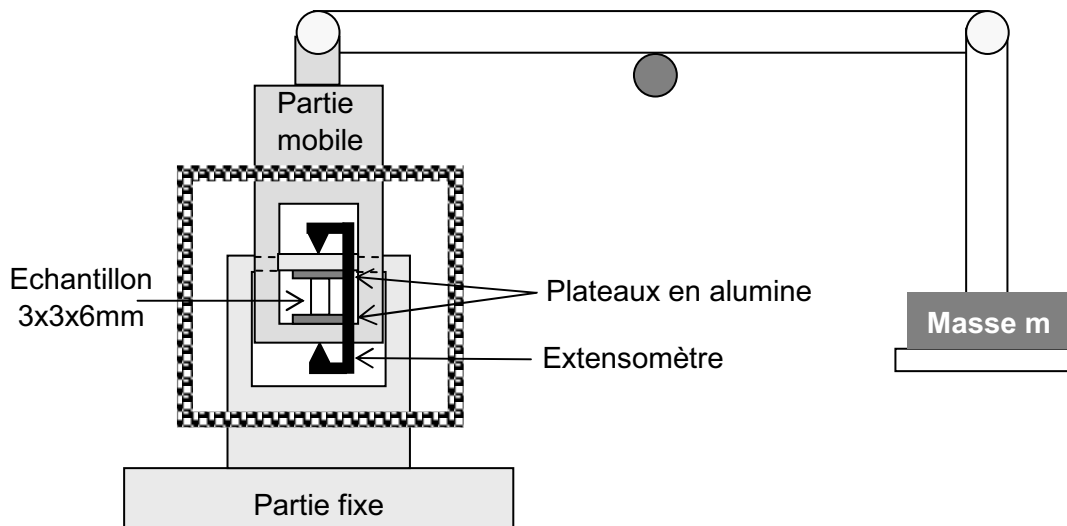
située à une distance  $d=e/2$  de la fibre neutre ( $e$  est l'épaisseur de l'éprouvette). La déformation à son niveau est égale à  $d/\rho$  et où  $\rho$  est le rayon de courbure de la déformation. La mesure de ce rayon de courbure étant complexe, on n'utilise pas les essais de flexion pour des mesures quantitatives. En réalité, l'intérêt principal de ces essais est de permettre d'accéder à une idée qualitative du comportement de nos échantillons grâce à une observation visuelle directe.

## 2. Cyclage thermique sous contrainte

Les essais de cyclage thermique sous contrainte ont été réalisés sur des parallélépipèdes de 3x3x6 mm découpés par électroérosion après avoir retiré la couche d'électroérosion au papier SiC 1200. La machine de fluage utilisée pour ces essais est présentée sur la figure 21. L'échantillon est porté à température  $T_1 > A_f$ . Pendant le chauffage, une force de 20N est maintenue constante sur l'échantillon. Afin d'appliquer cette force, une masse de 0,2 kg est placée sur le plateau prévu à cet effet et la force correspondante est transmise de la tige qui soutient le plateau à l'échantillon.

Une fois la température  $T_1$  atteinte, l'échantillon est chargé à la contrainte  $\sigma$  souhaitée en rajoutant la masse correspondante sur le plateau de chargement. Le cyclage thermique de l'échantillon est alors réalisé entre les températures  $T_1 > A_f$  et  $T_2 < M_f$ .

Lors des différents cycles, la température et le déplacement, donné par l'extensomètre placé à l'intérieur du four, sont relevés à une fréquence de 1Hz.



*Figure 21 : Machine de fluage*

Le fait de disposer d'une mesure par extensométrie à l'intérieur du four permet de limiter les effets de dilatation et d'obtenir une valeur précise de la déformation. Toutefois, cette machine présente l'inconvénient suivant : le chargement étant effectué manuellement, il n'est pas possible de relâcher la contrainte en cours d'essai, au risque de perturber la mesure de la déformation.



# CHAPITRE 3 :

# INFLUENCE DE LA COMPOSITION SUR LES

# TEMPÉRATURES DE TRANSFORMATIONS

# DE PHASE ET LES STRUCTURES

# CRISTALLINES

A l'issue de l'élaboration, certaines compositions sont très marquées par une ségrégation chimique qui conduit à un étalement des températures de transformation. Un traitement thermique d'homogénéisation est donc nécessaire pour la détermination des températures de transformation de phase et des structures cristallines.

La première partie de ce chapitre traite de l'homogénéisation des différentes compositions sélectionnées pour cette étude. La mise en évidence des températures de transformation est corrélée aux observations de la microstructure en fonction des différents traitements thermiques.

L'évolution des structures cristallines avec la composition est présentée dans la deuxième partie. La troisième partie traite du vieillissement de l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$ . L'ensemble de ces résultats est discuté et comparé aux résultats de la littérature.

---

<b>I.</b>	<b>Homogénéisation des alliages .....</b>	<b>67</b>
1.	<i>Alliages bruts</i> .....	67
1.1.	Structure de solidification dans les alliages bruts.....	67
1.1.a.	Alliages $\text{Ru}_{50-x}\text{Nb}_{50+x}$ .....	67
1.1.b.	Alliages $\text{Ru}_{50-x}\text{Ta}_{50+x}$ .....	70
1.1.c.	Alliages ternaires $\text{Ru}_{50}(\text{Ta}_x\text{Nb}_{50-x})$ .....	71
1.2.	Températures de transformations dans les alliages bruts .....	72
1.2.a.	Alliages $\text{Ru}_{50-x}\text{Nb}_{50+x}$ bruts .....	72

1.2.b.	Alliages Ru <sub>50-x</sub> Ta <sub>50+x</sub> bruts .....	75
1.2.c.	Alliages Ru <sub>50</sub> (Ta <sub>x</sub> Nb <sub>50-x</sub> ) bruts .....	76
2.	<i>Traitement thermique d'homogénéisation</i> .....	78
2.1.	Alliages Ru <sub>50-x</sub> Nb <sub>50+x</sub> .....	78
2.1.a.	Traitements à 1400°C .....	78
i.	Optimisation du temps de traitement sur l'alliage Ru <sub>45</sub> Nb <sub>55</sub> .....	78
ii.	Effet d'un traitement de 7 jours à 1400°C sur les alliages Ru <sub>50-x</sub> Nb <sub>50+x</sub> .....	80
2.1.b.	Traitements à 1600°C .....	82
2.2.	Alliages Ru <sub>50-x</sub> Ta <sub>50+x</sub> .....	84
2.2.a.	Traitements à 1400°C .....	84
2.2.b.	Traitements à 1600°C sur l'alliage Ru <sub>43</sub> Ta <sub>57</sub> .....	85
2.3.	Alliages Ru <sub>50</sub> (Ta <sub>x</sub> Nb <sub>50-x</sub> ) .....	86
2.3.a.	Comparaison des microstructures après différents traitements thermiques .....	86
2.3.b.	Mesures des températures de transformations après traitement 7 jours à 1600°C .....	86
3.	<i>Conclusion</i> .....	87
<b>II.</b>	<b>Structures cristallines à température ambiante</b> .....	<b>90</b>
1.	<i>Détermination de la structure cristalline par diffraction des rayons X</i> .....	90
1.1.	Alliages Ru <sub>50-x</sub> Nb <sub>50+x</sub> .....	90
1.1.a.	Alliages Ru <sub>46</sub> Nb <sub>54</sub> et Ru <sub>45</sub> Nb <sub>55</sub> .....	91
1.1.b.	Alliages Ru <sub>50</sub> Nb <sub>50</sub> et Ru <sub>48</sub> Nb <sub>52</sub> .....	92
1.2.	Alliages Ru <sub>50-x</sub> Ta <sub>50+x</sub> .....	93
1.3.	Alliages Ru <sub>50</sub> (Ta <sub>x</sub> Nb <sub>50-x</sub> ) .....	94
2.	<i>Confirmation de la structure cristalline par diffraction électronique</i> .....	95
2.1.	Alliages tétraonaux : Ru <sub>46</sub> Nb <sub>54</sub> , Ru <sub>45</sub> Nb <sub>55</sub> et Ru <sub>43</sub> Ta <sub>57</sub> .....	95
2.2.	Alliages monocliniques : Ru <sub>50</sub> Nb <sub>50</sub> , Ru <sub>48</sub> Nb <sub>52</sub> et Ru <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub> .....	96
2.2.a.	Structures .....	96
2.2.b.	Monoclinicité : mesure de l'angle β .....	96
2.2.c.	Relation entre la phase monoclinique β'' et la phase tétraonale β' .....	97
3.	<i>Conclusion</i> .....	98
<b>III.</b>	<b>Vieillessement et stabilisation de la martensite</b> .....	<b>99</b>
1.	<i>Vieillessement</i> .....	99
2.	<i>Stabilisation</i> .....	100
3.	<i>Conclusion</i> .....	101
<b>IV.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>102</b>

## I. Homogénéisation des alliages

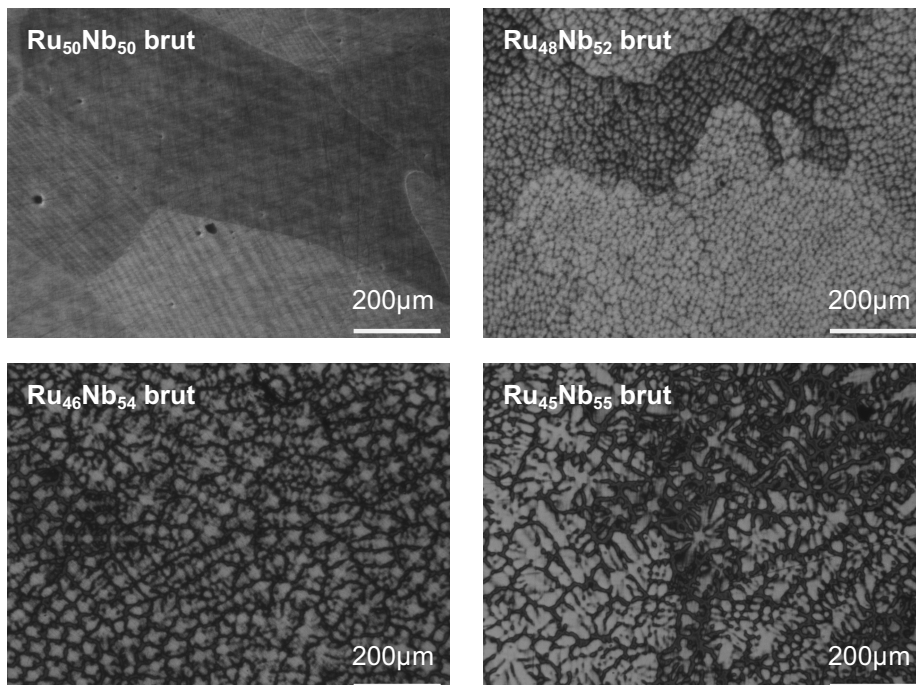
### 1. Alliages bruts

#### 1.1. Structure de solidification dans les alliages bruts

##### 1.1.a. Alliages $Ru_{50-x}Nb_{50+x}$

L'observation au microscope optique, après révélation de la microstructure par attaque chimique, montre clairement l'existence d'une structure de solidification dendritique d'autant plus marquée que la composition est éloignée de l'équiatomique (figure 1).

- Dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ , on observe des grains de taille comprise entre 200 et 500 microns. A l'intérieur des grains se dessine une structure lamellaire qui correspond aux différents domaines de martensite
- Dans l'alliage  $Ru_{48}Nb_{52}$ , la structure granulaire est encore visible. Par contre, la structure lamellaire n'est pas observée car masquée par la structure dendritique de solidification
- Dans les alliages  $Ru_{46}Nb_{54}$  et  $Ru_{45}Nb_{55}$ , la structure de solidification est si marquée que l'on ne distingue plus les grains.



*Figure 1 : Micrographies optiques des alliages  $Ru_{50-x}Nb_{50+x}$  bruts après attaque chimique*

L'observation des mêmes alliages au microscope électronique à balayage aux électrons rétrodiffusés (figure 2) permet de révéler la microstructure à une échelle plus fine.

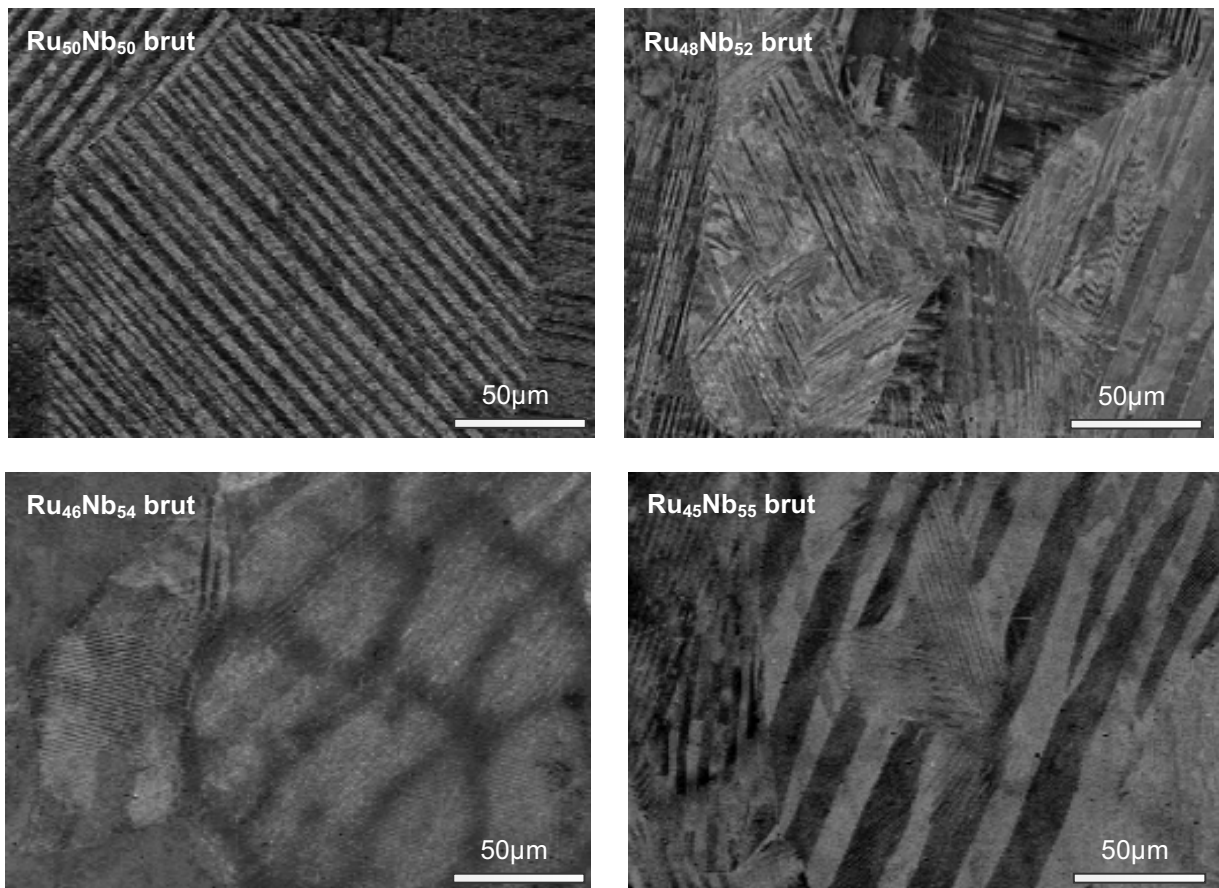


Figure 2 : Alliages  $Ru_{50-x}Nb_{50+x}$  bruts - Observation par microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés)

On constate ainsi que :

- les alliages  $Ru_{50-x}Nb_{50+x}$  présentent une taille de grains de 100 à 500  $\mu\text{m}$ . Le contraste cristallin associé aux électrons rétrodiffusés met en évidence une structure intragranulaire composée de lamelles présentant des orientations cristallines distinctes dans les grains (figure 3).

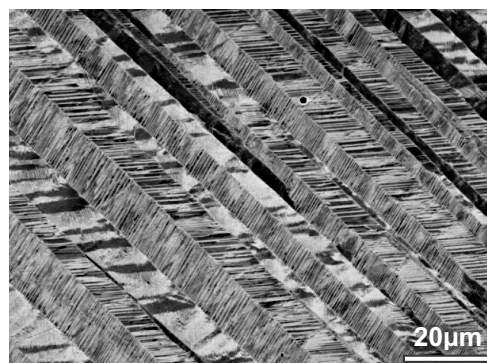


Figure 3 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  - Observation par microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés)

- l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  est entièrement homogène : aucune ségrégation d'ordre chimique ne semble être intervenue lors de la solidification. Par contre, en ce qui concerne les alliages  $Ru_{50-x}Nb_{50+x}$  ( $x = 2, 4, 5$ ), la structure de solidification est d'autant plus marquée que la valeur de  $x$  est grande. Le contraste chimique lié aux électrons rétrodiffusés fait apparaître les dendrites plus claires que le liquide interdendritique. Ceci indique que, lors de la solidification, une ségrégation mineure intervient : le liquide interdendritique se retrouve enrichi en l'élément le plus léger, c'est-à-dire en niobium.

L'enrichissement en Nb de l'espace interdendritique s'explique bien par l'observation du diagramme de phase du système RuNb sur la figure 4. Au début de la solidification d'un alliage de composition  $c_0$ , la composition  $c_{Si}$  de la première partie solidifiée est bien inférieure à  $c_0$ . Le niobium en sursaturation est rejeté dans le liquide au fur et à mesure de la croissance dendritique. La dernière composition à se solidifier présente la concentration  $C_{Lf}$  : elle est fortement enrichie en Nb par rapport à la composition nominale  $C_0$ . On peut remarquer sur la figure 4 que l'écart entre le liquidus et le solidus tend à augmenter lorsque la concentration en Nb varie de 50 à 55% atomiques, ce qui permet d'expliquer une ségrégation d'autant plus marquée que la concentration en Nb augmente.

Le comportement particulier de l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ , qui ne présente pas de ségrégation mineure à l'échelle de la microscopie optique, s'explique également par l'observation du diagramme de phase. En effet, on observe que pour cette composition particulière, liquidus et solidus se rejoignent en passant par un point congruent. C'est donc directement la composition  $Ru_{50}Nb_{50}$  qui se solidifie.

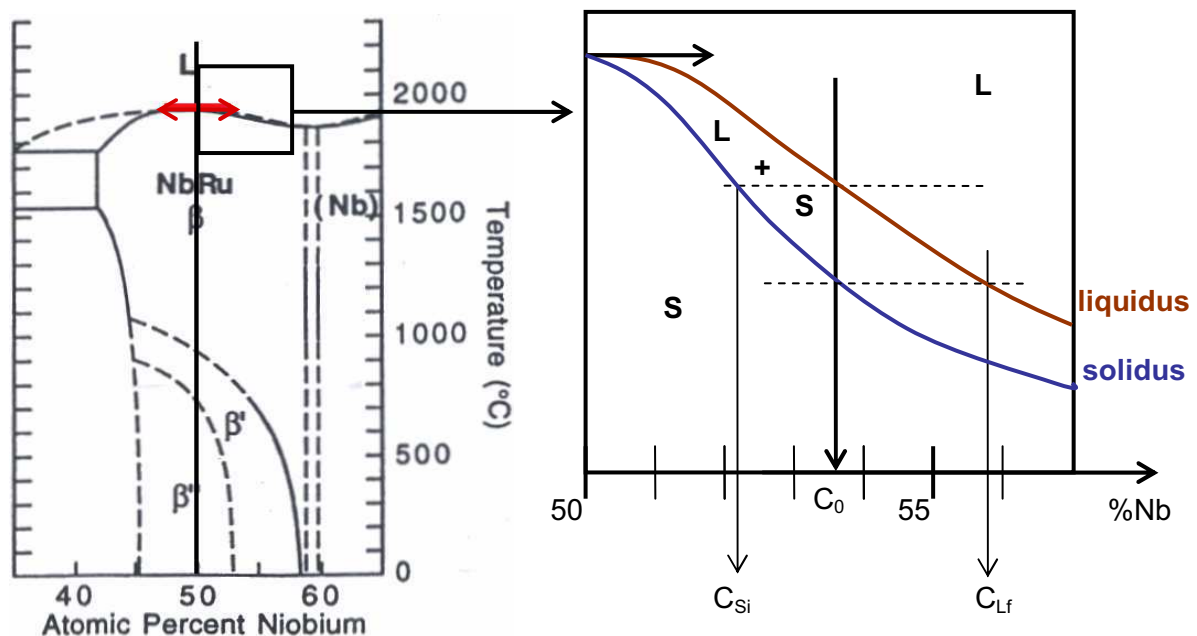
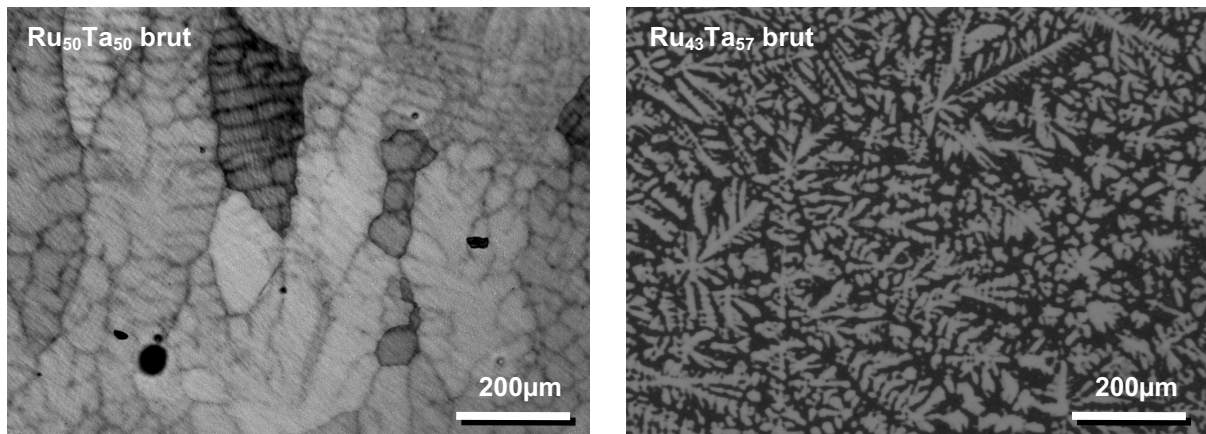


Figure 4 : Solidification dans les alliages  $Ru_{50-x}Nb_{50+x}$

1.1.b. Alliages  $Ru_{50-x}Ta_{50+x}$

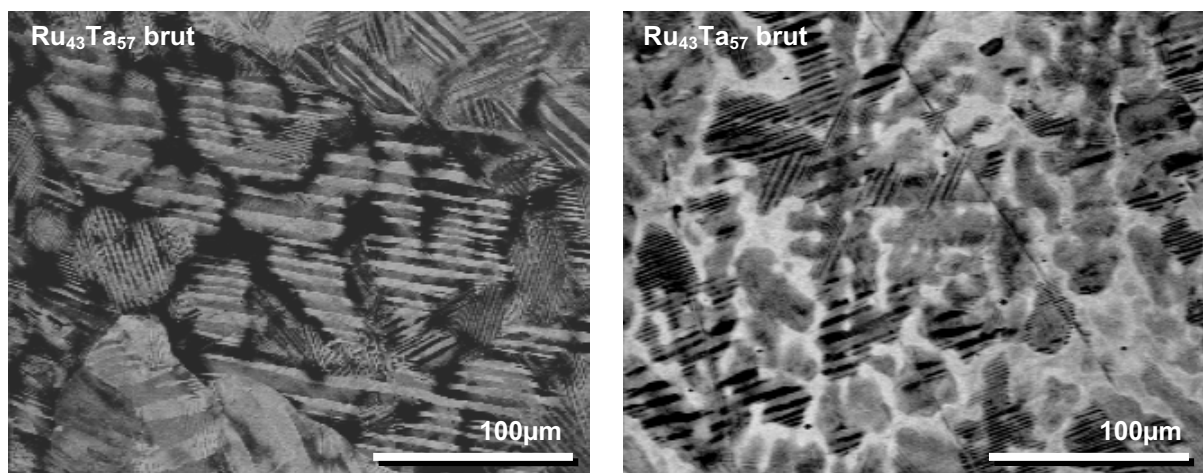
L'observation au microscope optique (figure 5) des alliages  $Ru_{50-x}Ta_{50+x}$ , après attaque chimique, révèle l'existence d'une structure de solidification dendritique similaire à celle observée dans les alliages  $Ru_{50-x}Nb_{50+x}$  présentant une composition éloignée de l'équiatomique.

- Dans l'alliage  $Ru_{50}Ta_{50}$ , on observe l'existence de dendrites qui sont à l'origine des grains de taille comprise entre 200 et 500 microns. A l'intérieur des grains se dessine une structure lamellaire qui correspond aux différents domaines de martensite.
- Les structures granulaires et lamellaires ne sont pas observées dans l'alliage  $Ru_{43}Nb_{57}$ . Celles-ci sont masquées par la structure de solidification très marquée.



*Figure 5 : Micrographies optiques des alliages  $Ru_{50-x}Ta_{50+x}$  bruts après attaque chimique*

La mise en évidence du contraste chimique au microscope électronique à balayage montre que le liquide interdendritique est plus sombre que les dendrites. Il existe cependant quelques rares endroits où celui-ci peut apparaître plus clair que les dendrites (figure 6). Il est important de rappeler que le contraste chimique est relatif et ne donne pas d'information quantitative sur la concentration des éléments.



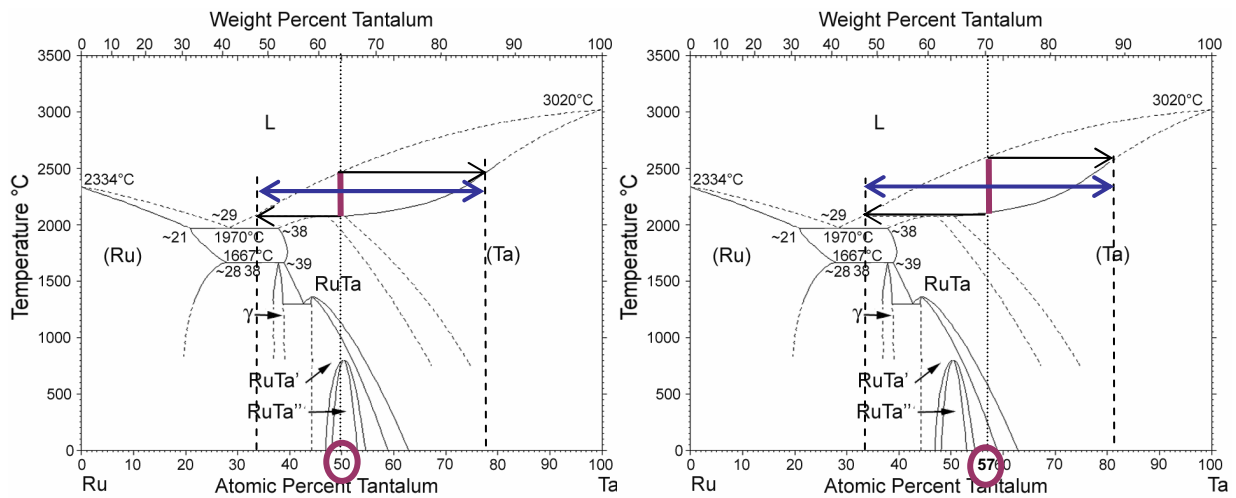
*Figure 6 : Alliages  $Ru_{50-x}Ta_{50+x}$  bruts - Observation par microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés)*

Des deux éléments tantale et ruthénium, c'est le ruthénium qui possède le numéro atomique le plus petit. Ainsi, le liquide interdendritique qui apparaît plus clair est enrichi en tantale par rapport aux dendrites, alors qu'il est plutôt riche en ruthénium dans les zones où il apparaît plus sombre que les dendrites.

Cette différence de gradient chimique entre dendrite et liquide interdendritique s'explique comme dans le cas des alliages  $Ru_{50-x}Nb_{50+x}$  par l'observation du diagramme de phase du système RuTa (figure 7). En début de solidification, la première phase solidifiée est riche en tantale : il y a ségrégation mineure du ruthénium vers le liquide interdendritique.

Il est à noter que le solidus présente un plateau horizontal. En toute fin de solidification, il existe donc une température où toutes les compositions de ce plateau sont susceptibles de se former simultanément. De ce fait, il existe des zones où le liquide interdendritique, enrichi en tantale, apparaît plus clair que les dendrites.

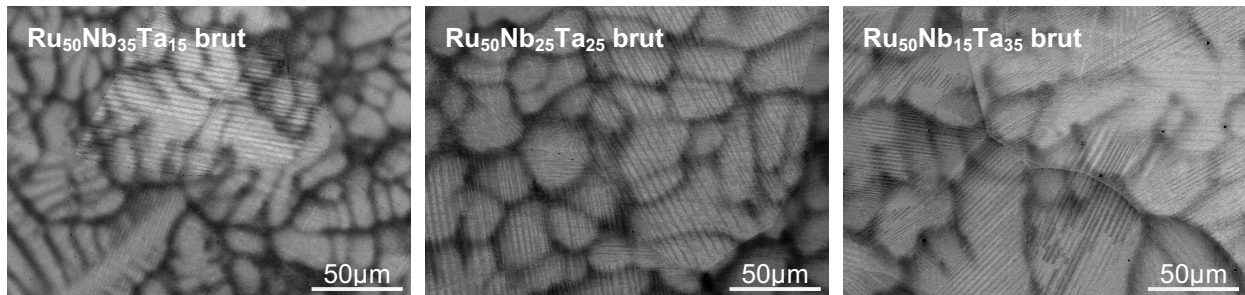
La gamme globale de compositions chimiques qui apparaissent théoriquement au cours de la solidification est plus importante dans l'alliage  $Ru_{43}Ta_{57}$  que dans l'alliage  $Ru_{50}Ta_{50}$ . Ceci explique pourquoi la structure de solidification est plus marquée dans cet alliage (comme le montrent les micrographies optiques de la figure 5).



*Figure 7 : Solidification dans les alliages  $Ru_{50-x}Ta_{50+x}$*

### 1.1.c. Alliages ternaires $Ru_{50}(Ta_xNb_{50-x})$

Les alliages ternaires présentent également à l'état brut d'élaboration une microstructure granulaire lamellaire plaquée sur une structure de solidification dendritique. Sur les images MEB de la figure 8, le liquide interdendritique apparaît plus sombre que les dendrites. Ceci indique une ségrégation du niobium et/ou du ruthénium vers le liquide interdendritique.



*Figure 8 : Alliages bruts  $Ru_{50}(Ta_xNb_{50-x})$  - Observation par microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés)*

Dans les alliages bruts d'élaboration, il existe une structure de solidification plus ou moins marquée selon la composition. Cette structure se traduit par l'existence d'un gradient chimique entre dendrites et liquide interdendritique. On va voir que cet étalement de composition au sein des alliages bruts influence les températures de transformation.

## 1.2. Températures de transformations dans les alliages bruts

### 1.2.a. Alliages $Ru_{50-x}Nb_{50+x}$ bruts

La détermination des températures de transformation dans les alliages bruts a été réalisée par analyse thermique différentielle (ATD). Les courbes obtenues sont rassemblées sur la figure 9.

Dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  brut, on observe deux transformations de phase caractérisées par deux pics endothermiques au chauffage et deux pics exothermiques au refroidissement. Ces pics sont particulièrement intenses et bien définis.

Dans l'alliage  $Ru_{48}Nb_{52}$  brut, deux transformations de phase ont également pu être mises en évidence. Cependant, les pics associés à ces deux transformations sont moins marqués que ceux obtenus pour l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  brut.

Dans les alliages  $Ru_{46}Nb_{54}$  et  $Ru_{45}Nb_{55}$  bruts, aucun pic de transformation n'a pu être détecté.

La difficulté de mesure des températures de transformation augmente donc avec la concentration en niobium. Ce résultat est à mettre en relation directe avec les structures de solidification observées dans les différents alliages au paragraphe précédent. On a vu que plus la teneur en niobium de l'alliage est élevée par rapport à l'équiatomique, plus la différence de composition chimique entre dendrites et liquide interdendritique est marquée. Cette ségrégation chimique peut donc produire un étalement des températures de transformation, d'autant plus marqué que la concentration en Nb est élevée.



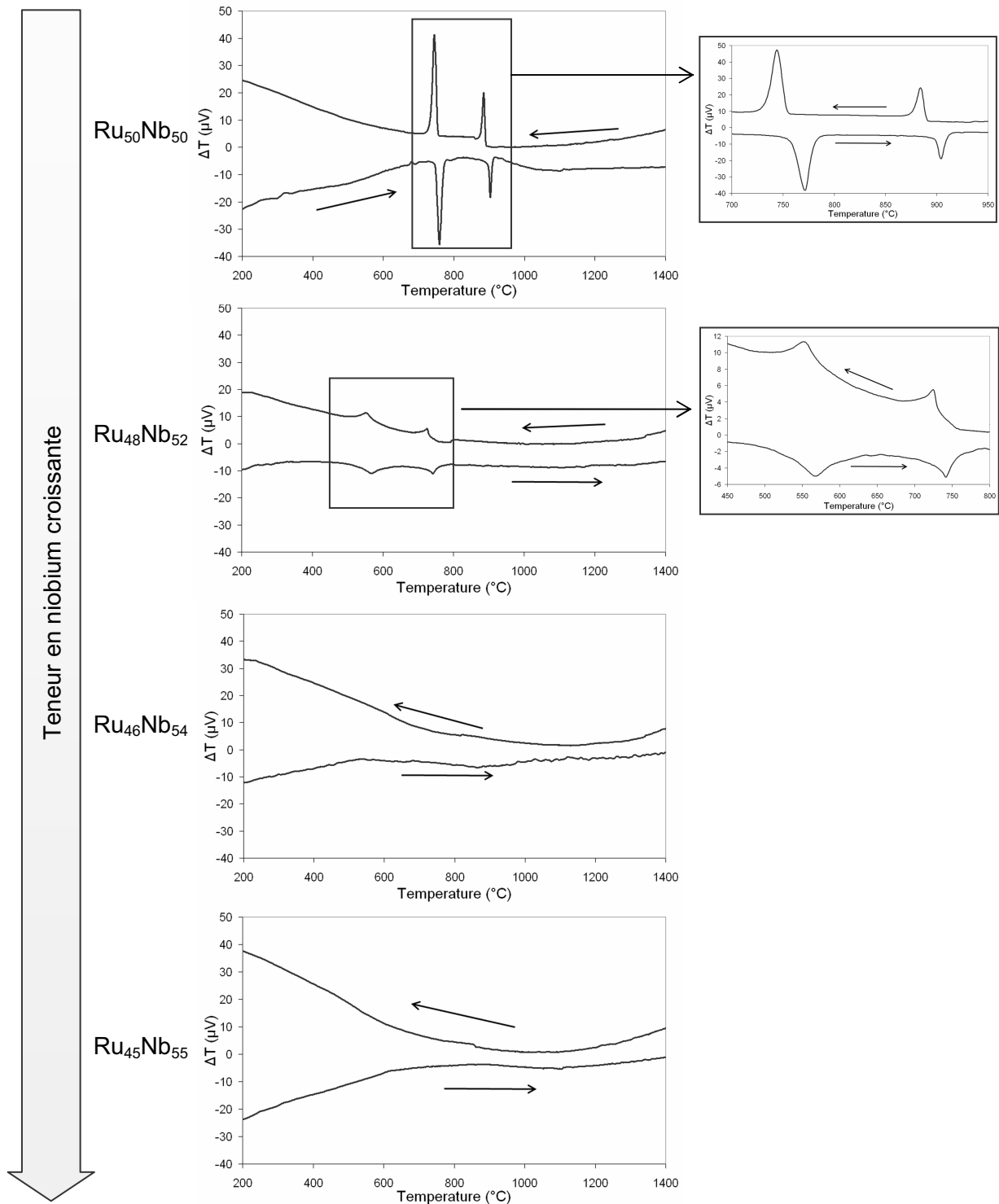


Figure 9 : Courbes ATD obtenues dans les alliages  $Ru_{50-x}Nb_{50+x}$  bruts

L'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  brut ne présente pas de structure dendritique de solidification. L'absence de ségrégation mineure permet d'obtenir une composition uniforme. L'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  brut présente ainsi deux transitions donnant lieu en analyse thermique à des pics bien définis.

Lors de la solidification de l'alliage  $Ru_{48}Nb_{52}$ , le niobium est rejeté dans le liquide interdendritique. L'alliage brut présente donc localement des compositions différentes. Cet étalement de la composition sur une gamme  $\Delta c$  conduit à un certain étalement  $\Delta T$  pour les températures de transformation comme illustré sur la figure 10. Ce  $\Delta T$  explique pourquoi les pics de transformation sont bien moins définis dans l'alliage  $Ru_{48}Nb_{52}$  brut.

Dans les alliages  $Ru_{46}Nb_{54}$  et  $Ru_{45}Nb_{55}$  bruts, la différence de composition liée à la structure dendritique est bien plus marquée que dans l'alliage  $Ru_{48}Nb_{52}$  brut, du fait des positions relatives du solidus et du liquidus. Ceci conduit à un gradient de compositions locales  $\Delta c$  plus important pour ces alliages. De plus, l'observation du diagramme de phase montre que la pente locale des courbes délimitant les domaines d'existence des phases  $\beta'$  et  $\beta''$  augmente avec la teneur en niobium.

Dans ces alliages, on a donc à la fois une variation plus importante des températures de transformation avec la composition et une gamme de compositions locales plus étendue. Ces deux paramètres conduisent à un  $\Delta T$  plus important en ce qui concerne les températures de transformation. L'étalement des températures de transformation dans les alliages  $Ru_{46}Nb_{54}$  et  $Ru_{45}Nb_{55}$  bruts est tel qu'il est impossible de mettre en évidence le moindre pic de transformation par analyse thermique.

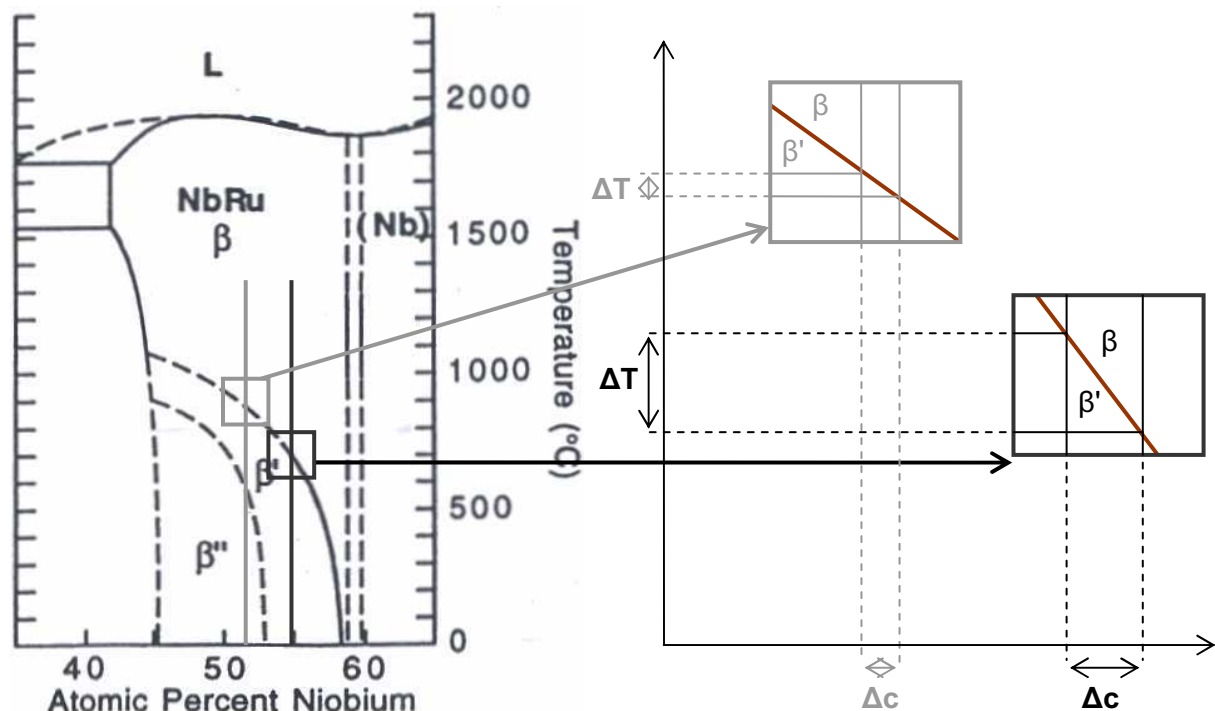


Figure 10 : Variation des températures de transformation avec la composition dans les alliages  $Ru_{50-x}Nb_{50+x}$

1.2.b. Alliages  $Ru_{50-x}Ta_{50+x}$  bruts

Dans l'alliage  $Ru_{50}Ta_{50}$  brut, on observe deux transformations de phase caractérisées par deux pics endothermiques au chauffage et deux pics exothermiques au refroidissement (figure 11). Ces pics sont moins bien définis que dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ . Dans l'alliage  $Ru_{43}Ta_{57}$  brut, aucun pic de transformation n'a pu être détecté.

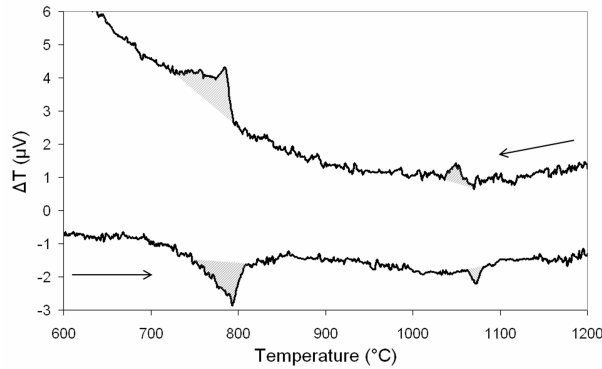


Figure 11 : Températures de transformation dans l'alliage  $Ru_{50}Ta_{50}$  brut

Des considérations sur le diagramme de phase du système RuTa permettent d'expliquer les résultats obtenus en analyse thermique dans les alliages  $Ru_{50-x}Ta_{50+x}$  bruts en s'appuyant sur la figure 12.

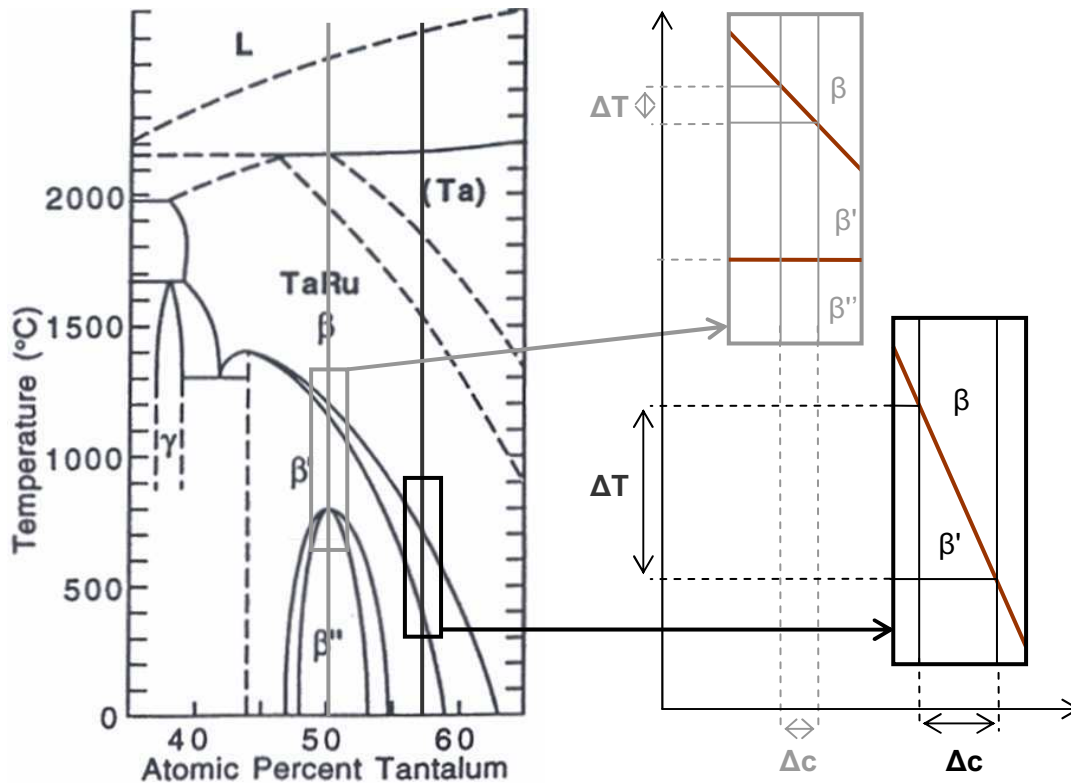


Figure 12 : Variation des températures de transformation avec la composition dans les alliages  $Ru_{50-x}Ta_{50+x}$

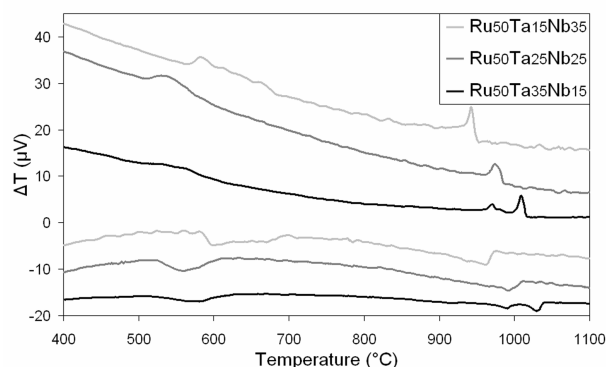
Comme dans le cas des alliages RuNb bruts, deux types de paramètre entrent en compte :

- D'une part, la différence de composition introduite lors de la solidification de ces alliages est plus marquée que dans les alliages RuNb. L'alliage équiatomique  $Ru_{50}Ta_{50}$  brut se différencie à ce niveau fortement de l'alliage équiatomique  $Ru_{50}Nb_{50}$  qui est lui parfaitement homogène à l'état brut d'élaboration. L'étude du diagramme de phase révèle aussi que la différence de composition chimique  $\Delta c$  est plus importante dans l'alliage  $Ru_{43}Ta_{57}$  brut que dans l'alliage  $Ru_{50}Ta_{50}$  brut.
- D'autre part, les températures de transformation dans l'alliage  $Ru_{50}Ta_{50}$  sont moins sensibles à une variation de composition. Ainsi, la courbe délimitant les domaines d'existence des phases  $\beta'$  et  $\beta''$  prévoit une température de transformation quasi-constante pour les compositions très proches de l'équiatomique. En ce qui concerne la transformation  $\beta/\beta'$ , le diagramme de phase prévoit pour l'alliage  $Ru_{43}Ta_{57}$  à la fois un étalement et une variation avec la composition plus importants des températures de transformation.

L'étalement des températures de transformation dans l'alliage  $Ru_{50}Ta_{50}$  brut conduit à des pics de transformation mal définis. Cet étalement est tel dans l'alliage  $Ru_{43}Ta_{57}$  brut que la mesure des températures de transformation est impossible.

### 1.2.c. Alliages $Ru_{50}(Ta_xNb_{50-x})$ bruts

Il a été possible de mettre en évidence deux transformations de phase dans chacun des trois alliages  $Ru_{50}Ta_{15}Nb_{35}$ ,  $Ru_{50}Ta_{25}Nb_{25}$  et  $Ru_{50}Ta_{35}Nb_{15}$  bruts comme le montre la figure 13. Cependant, les pics de transformation obtenus par analyse thermique sont peu intenses et très étalés. Ces résultats sont à mettre en relation avec la structure de solidification observée dans ces alliages. L'observation au MEB des alliages bruts a en effet révélé un fort contraste chimique entre dendrites et liquide interdendritique.



*Figure 13 : Températures de transformations dans les alliages  $Ru_{50}(Ta_xNb_{50-x})$  bruts*

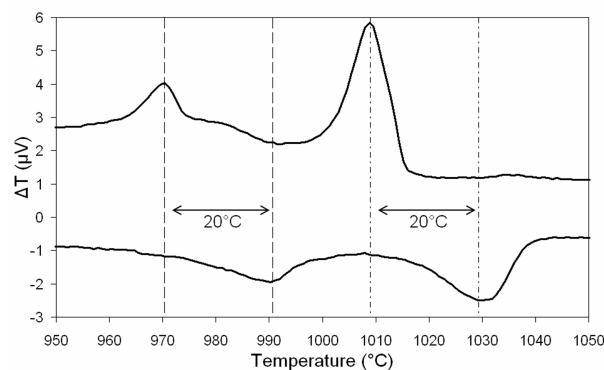
En l'absence de diagramme d'équilibre pour les systèmes ternaires, il semble judicieux de s'inspirer des caractéristiques des compositions binaires équiatomiques  $Ru_{50}Nb_{50}$  et  $Ru_{50}Ta_{50}$ . Ces compositions sont celles dont les températures de transformations sont le moins sensibles aux variations de composition. Ainsi, comme dans le cas des alliages binaires équiatomiques  $Ru_{50}Nb_{50}$  et  $Ru_{50}Ta_{50}$ , il reste possible de mettre en évidence les

transformations de phases dans les alliages ternaires  $Ru_{50}(Ta_xNb_{50-x})$ . En outre, les températures restent de l'ordre de celles obtenues dans le cas des alliages binaires

Parmi les alliages ternaires, l'alliage  $Ru_{50}Ta_{35}Nb_{15}$  présente un comportement un peu particulier. En effet, la transformation de phase haute température n'est pas caractérisée par un mais deux pics de transformation, à la transformation comme à la réversion. Trois hypothèses peuvent être émises :

- il s'agit de la même martensite qui se forme à des températures légèrement différentes du fait des hétérogénéités de composition
- il s'agit de la même martensite qui se forme à des températures légèrement différentes du fait de la non-relaxation d'éventuelles contraintes internes nées lors du refroidissement.
- il s'agit d'une double transformation faisant intervenir des phases de structures différentes

Plusieurs considérations permettent de nous orienter vers la première hypothèse, comme l'existence d'une forte structure de solidification. En outre, Il semble peu probable que ce dédoublement soit à attribuer à des contraintes internes, car les températures atteintes lors de l'analyse auraient dû permettre de les relaxer. Enfin, l'hystérésis associée aux deux pics (figure 14) est la même ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ) ce qui va à l'encontre de la troisième hypothèse.



***Figure 14 : Transformation haute température dans l'alliage  $Ru_{50}Ta_{35}Nb_{15}$  brut***

Cette présentation des alliages à l'état brut d'élaboration met clairement en évidence une structure dendritique très marquée pour la plupart des compositions étudiées. Cette ségrégation chimique induit un étalement des températures de transformation au sein de l'alliage, qui peut conduire à une absence apparente de transformation pour certains cas. Afin de vérifier l'existence de transformations de phase indiquées par le diagramme et de déterminer précisément l'évolution des températures de transformation avec la composition chimique, il est nécessaire de supprimer les hétérogénéités d'ordre chimique et donc de mettre au point un traitement thermique d'homogénéisation adéquat. L'optimisation de ce traitement est basée sur l'observation de la microstructure et sur la détermination des températures de transformation

## 2. Traitement thermique d'homogénéisation

### 2.1. Alliages $\text{Ru}_{50-x}\text{Nb}_{50+x}$

La structure de solidification étant d'autant plus marquée que la composition est éloignée de l'équiatomique, un traitement permettant d'homogénéiser l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  devrait a priori permettre d'homogénéiser également les autres nuances d'alliage. Deux températures d'homogénéisation ont été considérées : 1400°C et 1600°C.

#### 2.1.a. Traitements à 1400°C

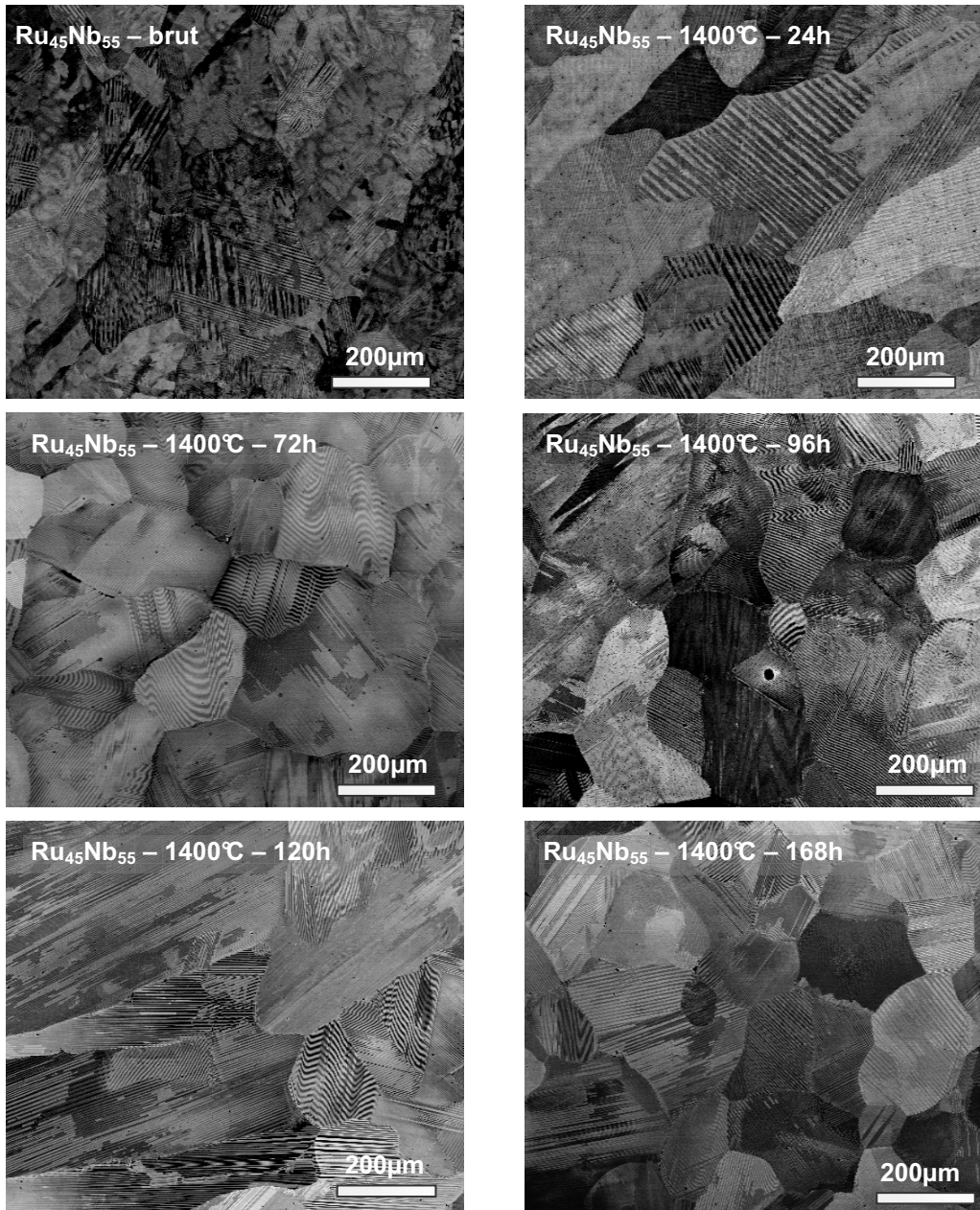
Obtenir une bonne homogénéisation nécessite d'effectuer un traitement thermique à une température suffisamment élevée pour activer la diffusion atomique. Or, d'après le diagramme de phase du système RuNb, les alliages  $\text{Ru}_{50-x}\text{Nb}_{50+x}$  présentent une température de fusion  $T_f$  de l'ordre de 1900°C/1950°C. Effectuer un traitement thermique à une température de l'ordre de  $0,7 \cdot T_f$  devrait permettre de mettre en place les phénomènes de diffusion dans les alliages  $\text{Ru}_{50-x}\text{Nb}_{50+x}$ . Une température de traitement thermique de 1400°C a ainsi été retenue dans un premier temps.

##### i. Optimisation du temps de traitement sur l'alliage $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$

La diffusion atomique à l'état solide est généralement assez lente. La durée du traitement thermique doit donc être suffisamment longue pour que l'alliage soit homogène. Cependant, la température de traitement thermique étant élevée, d'autres phénomènes sont susceptibles de se produire dans un domaine monophasé, notamment une croissance et une coalescence des grains, néfaste pour les propriétés mécaniques. L'optimisation du traitement doit ainsi prendre en compte une éventuelle croissance de grains.

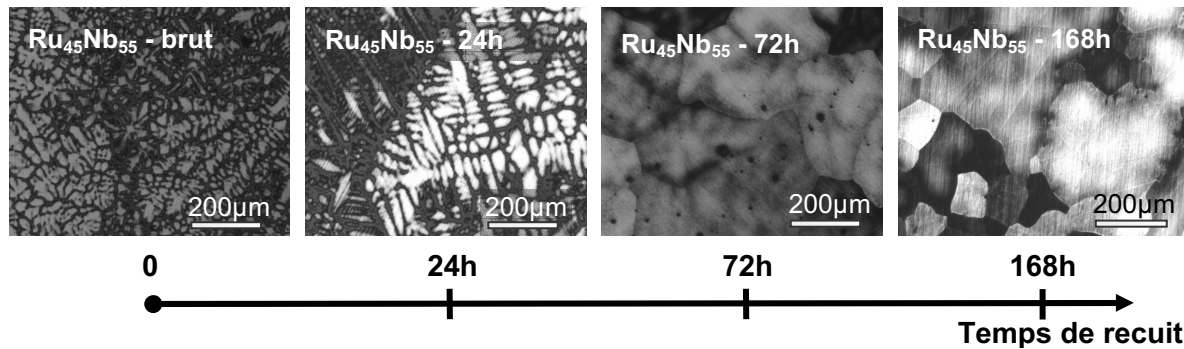
***Le traitement thermique idéal consiste donc à maintenir l'alliage à une température  $T$  pendant un temps  $t$  le plus court possible pour obtenir une homogénéisation totale.***

Dans cette optique, des traitements thermiques sous vide à 1400°C de différentes durées ont été réalisés. Les temps de recuit choisis s'étendent de 24h à 168h, soit de 1 à 7 jours. L'observation de l'évolution de la microstructure en fonction du temps de recuit permet de déterminer quelle est la durée minimale de recuit pour homogénéiser l'alliage (figure 15). L'observation du contraste chimique au microscope électronique à balayage nous donne une première information sur la disparition progressive des hétérogénéités avec le temps croissant de traitement thermique. Ainsi pour des temps de recuit courts (24h et 72h, soit 1 et 3 jours), les zones correspondant au liquide interdendritique apparaissent toujours plus sombres que les dendrites. Après un traitement de 96 heures, le contraste est moins visible mais toujours présent. Finalement, c'est à partir d'un traitement de 120 heures (5 jours) que la structure de solidification disparaît dans l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$ . Cependant, un traitement plus long de 168 heures (7 jours) a aussi été réalisé. On ne note pas de différence significative en ce qui concerne la taille des grains entre l'échantillon traité 5 jours et celui traité 7 jours. De ce fait, le traitement de 7 jours à 1400°C semble être une bonne solution pour homogénéiser l'alliage.



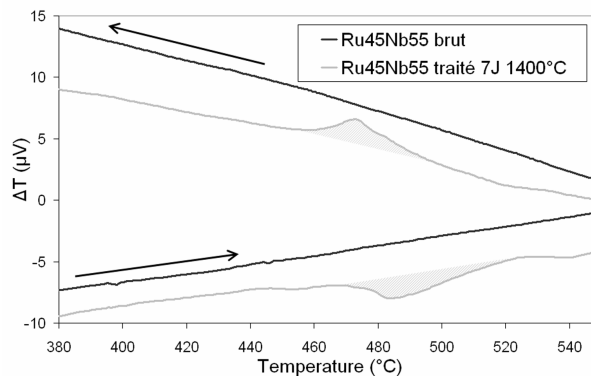
*Figure 15 : Evolution de la microstructure de l'alliage Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub> avec le temps de traitement thermique à 1400°C*

Des vérifications complémentaires ont été réalisées par microscopie optique (figure 16). Un recuit de 24 heures n'a aucun effet sur la structure de solidification dendritique de l'alliage. Elle est tellement marquée que l'attaque chimique ne révèle même pas la présence de grains. Par contre, au bout de 72 heures, la structure granulaire est révélée par l'attaque. Ceci prouve qu'un tel traitement commence à atténuer la structure de solidification. Après 168 heures, on constate que la structure de solidification a pratiquement totalement disparu.



*Figure 16 : Micrographies optiques de l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  après différents temps de traitement à  $1400^{\circ}C$*

Le traitement de 7 jours à  $1400^{\circ}C$  permet de mettre en évidence une transformation de phase par analyse thermique différentielle dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  (figure 17).



*Figure 17 : Températures de transformation dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  traité 7 jours à  $1400^{\circ}C$*

ii. Effet d'un traitement de 7 jours à  $1400^{\circ}C$  sur les alliages  $Ru_{50-x}Nb_{50+x}$

L'observation de la microstructure des alliages  $Ru_{50-x}Nb_{50+x}$  après traitement thermique à  $1400^{\circ}C$  sous vide pendant 7 jours montre que ce traitement a permis de faire disparaître les ségrégations chimiques comme le montrent les images de la figure 18.

L'analyse thermique différentielle (ATD) des alliages traités 7 jours à  $1400^{\circ}C$  se caractérise par des pics de transformation qui n'étaient pas visibles, notamment dans les alliages  $Ru_{46}Nb_{54}$  et  $Ru_{45}Nb_{55}$  bruts (figure 19). En ce qui concerne ces deux alliages, un seul pic de transformation a été mis en évidence par ATD. D'après l'évolution des températures de transformation en fonction de la composition prédite par le diagramme de phase, le pic observé dans ces deux alliages correspondrait à la même transformation que la transformation haute température mise en évidence dans les alliages  $Ru_{50}Nb_{50}$  et  $Ru_{48}Nb_{52}$ .



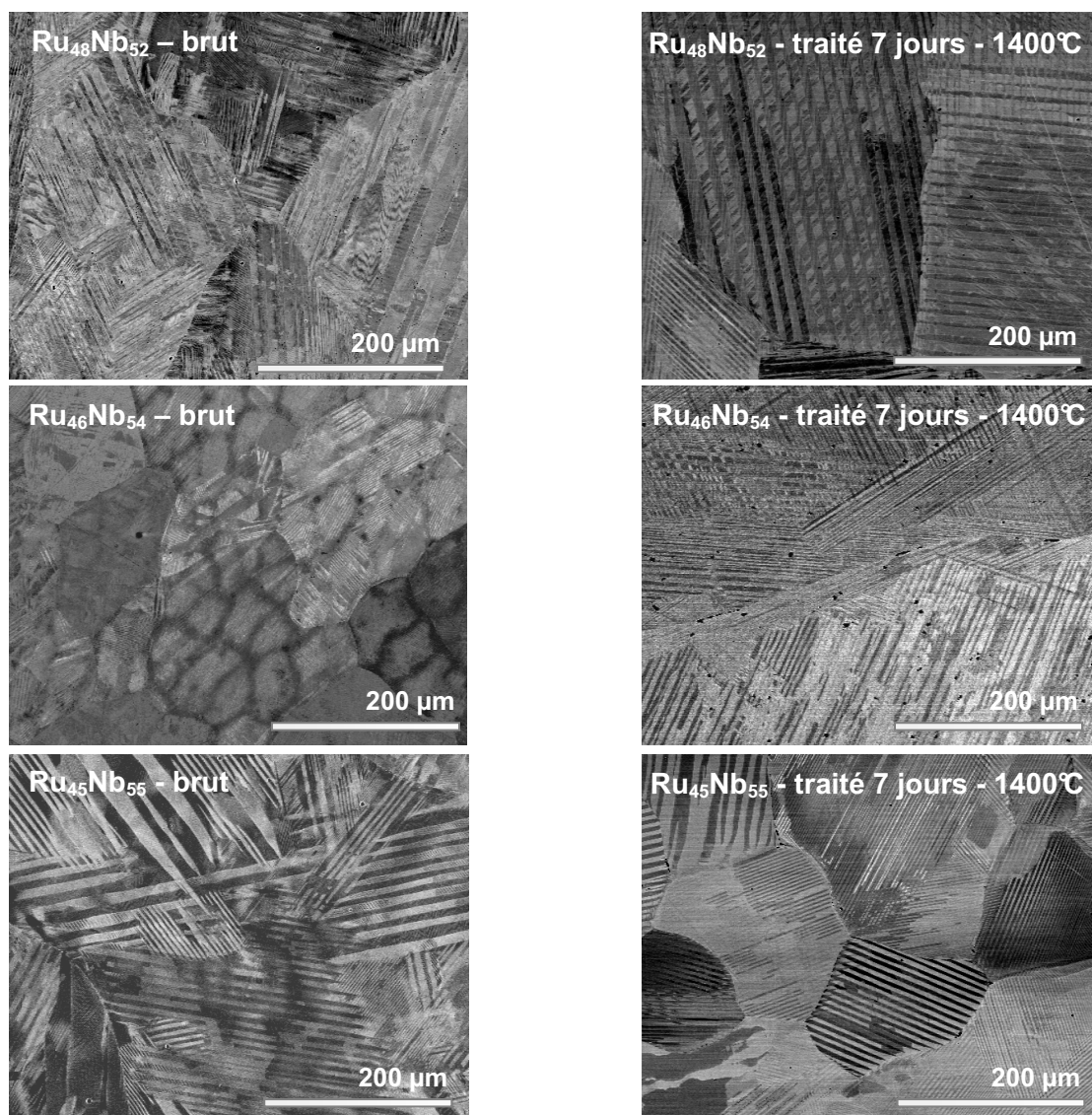


Figure 18 : Comparaison des alliages  $Ru_{50-x}Nb_{50+x}$  bruts et traités 7 jours à 1400°C observations par microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés)

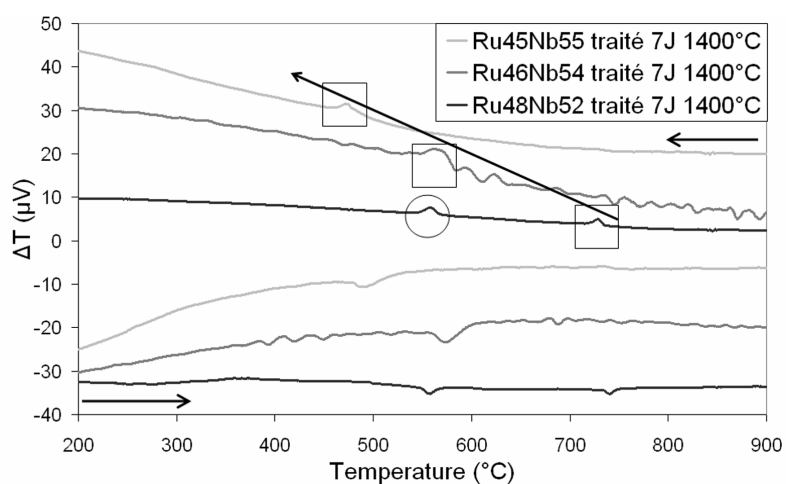
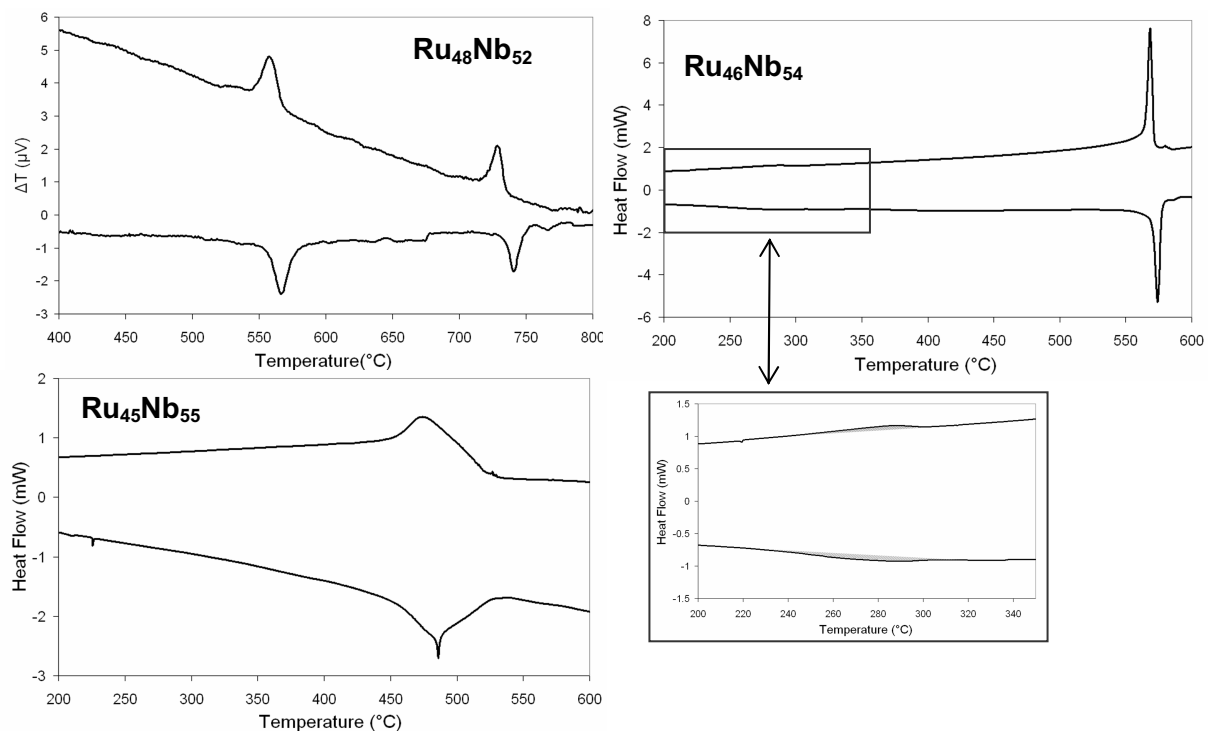


Figure 19 : Températures de transformations dans les alliages  $Ru_{48}Nb_{52}$ ,  $Ru_{46}Nb_{54}$  et  $Ru_{45}Nb_{55}$  traités 7 jours à 1400°C

La courbe ATD obtenue pour l'alliage  $Ru_{48}Nb_{52}$  traité 7 jours à  $1400^{\circ}C$  est présentée à nouveau sur la figure 20. Elle comporte deux pics de transformation aux mêmes températures que ceux observés dans l'alliage brut (figure 9). Le traitement thermique a cependant permis d'améliorer leur définition.

Pour les alliages  $Ru_{46}Nb_{54}$  et  $Ru_{45}Nb_{55}$  traités 7 jours à  $1400^{\circ}C$ , des courbes ont également été obtenues par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Ces courbes sont également présentées sur la figure 20. Cette technique étant plus sensible que l'ATD, des pics mieux définis ont pu être obtenus dans ces alliages en ce qui concerne la transformation haute température. De plus, une deuxième transformation a pu être mise en évidence dans l'alliage  $Ru_{46}Nb_{54}$  traité 7 jours à  $1400^{\circ}C$ . Le pic associé à cette transformation est très étalé.



**Figure 20 : Analyse thermique pour les alliages  $Ru_{48}Nb_{52}$ ,  $Ru_{46}Nb_{54}$  et  $Ru_{45}Nb_{55}$  traités 7 jours à  $1400^{\circ}C$**

Si l'observation de la microstructure indique une bonne homogénéisation des alliages  $Ru_{50-x}Nb_{50+x}$  par un traitement de 7 jours à  $1400^{\circ}C$ , cette homogénéisation semble encore insuffisante au regard de l'étalement des températures de transformation. Il apparaît judicieux de traiter les alliages à plus haute température.

### 2.1.b. Traitements à $1600^{\circ}C$

La température de  $1600^{\circ}C$  correspond environ à  $0,83 \cdot T_f$  pour les alliages  $Ru_{50-x}Nb_{50+x}$ . Un traitement thermique effectué à cette température devrait permettre d'homogénéiser totalement ces alliages. Les observations par MEB confirment cette hypothèse : celles-ci montrent une disparition de la ségrégation interdendritique sans augmentation notable de la taille de grains. A titre d'exemple, la figure 21 présente la microstructure de l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  traité 7 jours à  $1600^{\circ}C$ .



Figure 21 : Alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  traité 7 jours à  $1600^{\circ}C$  - observation par microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés)

Cependant, il est apparu précédemment que ces observations étaient insuffisantes pour conclure définitivement quant à l'homogénéité des alliages. Pour cela, il faut s'intéresser aux températures de transformations. Après un traitement de 7 jours à  $1600^{\circ}C$ , les analyses thermiques présentés sur la figure 22 montrent :

- deux pics bien définis dans les alliages  $Ru_{50}Nb_{50}$  et  $Ru_{48}Nb_{52}$
- Un unique pic de transformation bien défini dans l'alliage  $Ru_{46}Nb_{54}$  ainsi que dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$

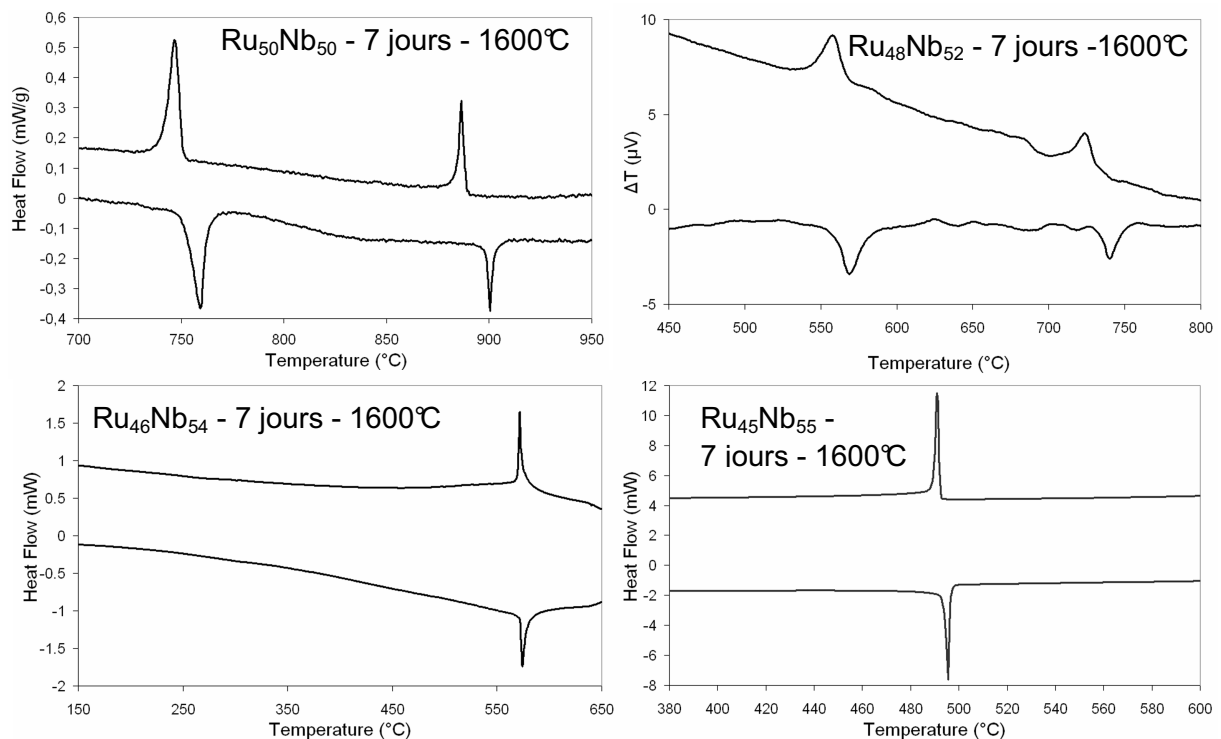


Figure 22 : Températures de transformation dans les alliages  $Ru_{50-x}Nb_{50+x}$  traités 7 jours à  $1600^{\circ}C$

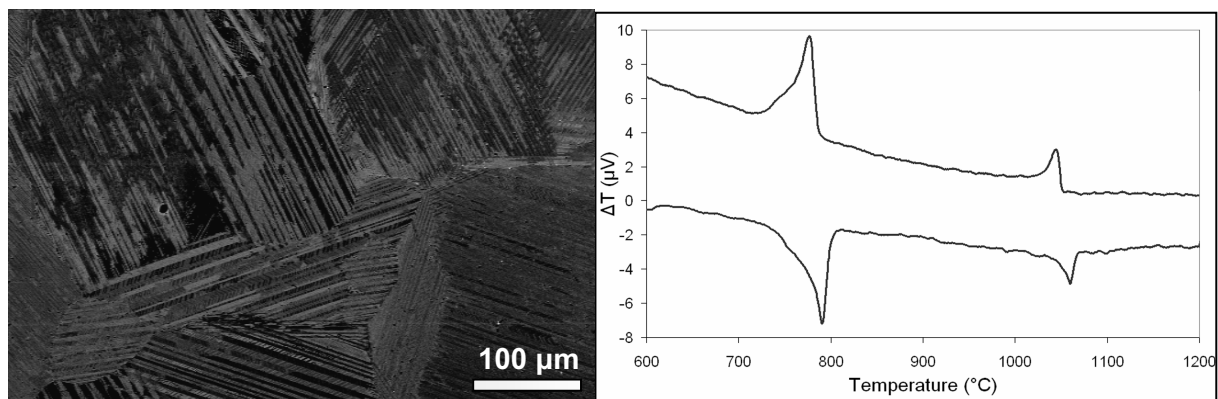
Le traitement à 1600°C a donc permis de gommer la ségrégation mineure mise en jeu lors de la solidification des alliages  $Ru_{50-x}Nb_{50+x}$ . Le fait que la composition soit homogène dans tout l'alliage permet d'obtenir des transformations caractérisées par des pics bien définis.

Ceci est particulièrement remarquable dans le cas de l'alliage  $Ru_{46}Nb_{54}$ . La gamme de compositions chimiques présentes dans l'alliage  $Ru_{46}Nb_{54}$  à l'état brut d'élaboration brut s'étale de part et d'autre de la limite séparant les domaines d'existence des phases  $\beta'$  et  $\beta''$  sur le diagramme de phase du système RuNb. Cet étalement est tel qu'il n'est pas possible de mesurer les températures de transformation dans cet alliage sans un traitement d'homogénéisation. Après traitement à 1400°C, l'alliage est partiellement homogénéisé. La gamme de compositions s'est resserrée : seule une faible fraction volumique présente les deux transformations. Ceci explique pourquoi l'analyse DSC de l'alliage  $Ru_{46}Nb_{54}$  traité 7 jours à 1400°C révèle un pic bien marqué vers 570°C et un pic très peu intense vers 300°C. Le traitement de 7 jours à 1600°C permet d'homogénéiser totalement l'alliage : l'étalement en composition est quasi-nul et ne franchit plus la limite séparant les domaines d'existence des phases  $\beta'$  et  $\beta''$ . Après homogénéisation, la totalité de l'alliage ne subit plus qu'une transformation, comme l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$ .

## 2.2. Alliages $Ru_{50-x}Ta_{50+x}$

### 2.2.a. Traitements à 1400°C

Le traitement de 7 jours à 1400°C permet d'homogénéiser l'alliage  $Ru_{50}Ta_{50}$ . La structure de solidification dendritique disparaît et la courbe ATD montre des pics mieux définis dans l'alliage traité 7 jours à 1400°C que dans l'alliage brut (figure 23).



*Figure 23 : Alliage  $Ru_{50}Ta_{50}$  traité 7 jours à 1400°C - Observation par microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) et courbe ATD*

Ce n'est pas le cas de l'alliage  $Ru_{43}Ta_{57}$  traité 7 jours à 1400°C. L'observation au microscope optique après attaque chimique révèle encore une forte structure de solidification après le traitement à 1400°C (figure 24)

En ce qui concerne l'alliage  $Ru_{43}Ta_{57}$ , plusieurs facteurs permettent d'expliquer pourquoi le traitement thermique de 7 jours à  $1400^{\circ}C$  n'a pas permis d'homogénéiser cet alliage :

- D'après le diagramme de phase du système RuTa, l'alliage  $Ru_{43}Ta_{57}$  présente une température de fusion de l'ordre de  $2700^{\circ}C$ . De ce fait, une température de  $1400^{\circ}C$  ne permet pas d'activer suffisamment la diffusion dans cet alliage. En effet, cette température ne correspond qu'à  $0,57 \cdot T_f$ .
- La ségrégation mineure est plus importante dans cet alliage que dans l'alliage  $Ru_{50}Ta_{50}$ . Effacer la ségrégation s'avère donc plus difficile dans l'alliage  $Ru_{43}Ta_{57}$ .

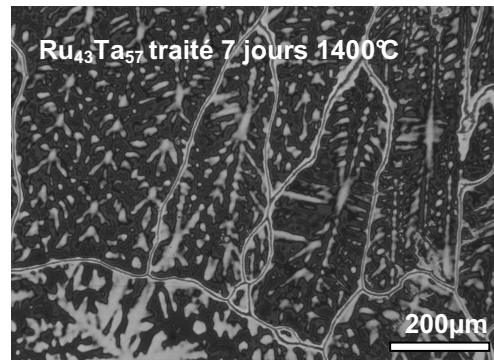


Figure 24 : Alliage  $Ru_{43}Ta_{57}$  traité 7 jours à  $1400^{\circ}C$  - Micrographie optique après attaque chimique

### 2.2.b. Traitements à $1600^{\circ}C$ sur l'alliage $Ru_{43}Ta_{57}$

Les observations MEB réalisées sur l'alliage  $Ru_{43}Ta_{57}$  traité 7 jours à  $1600^{\circ}C$  montrent que ce dernier traitement permet d'effacer entièrement la structure de solidification dans cet alliage (figure 25). L'analyse thermique différentielle correspondante, également présentée sur la figure 25, montre l'existence d'une unique transformation dans cet alliage. Cependant, cette transformation reste encore très étalée en température. La température de  $1600^{\circ}C$  ne correspond qu'à  $0,6 \cdot T_f$  mais il semble difficile d'effectuer un traitement thermique à plus haute température dans cet alliage dans la mesure où un tel traitement devrait mener, d'après le diagramme de phase, à une précipitation de tantale.

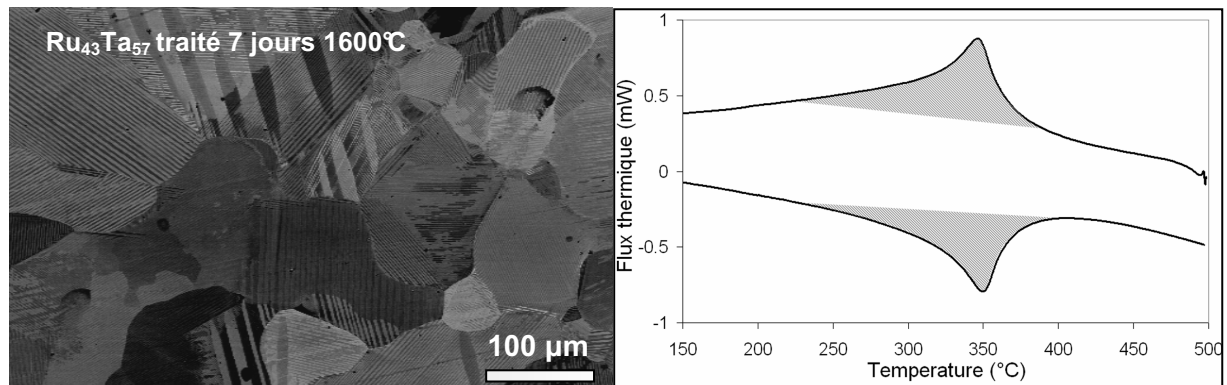


Figure 25 : Alliage  $Ru_{43}Ta_{57}$  traité 7 jours à  $1600^{\circ}C$  - Observations par microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) et courbe DSC

## 2.3. Alliages $Ru_{50}(Ta_xNb_{50-x})$

### 2.3.a. Comparaison des microstructures après différents traitements thermiques

Les alliages ternaires bruts présentent également une forte structure de solidification dendritique, à laquelle un traitement de 7 jours à 1400°C ne change pratiquement rien. Un traitement thermique de 7 jours à 1600°C permet de gommer partiellement cette structure mais les images MEB aux rétrodiffusés montrent qu'il existe toujours un faible gradient chimique dans les différents alliages ternaires traités 7 jours à 1600°C (figure 26). Cependant, ne disposant pas des diagrammes pseudo-binaires pour le système RuNbTa et afin d'éviter une éventuelle précipitation, il n'a pas été effectué de traitement thermique à plus haute température.

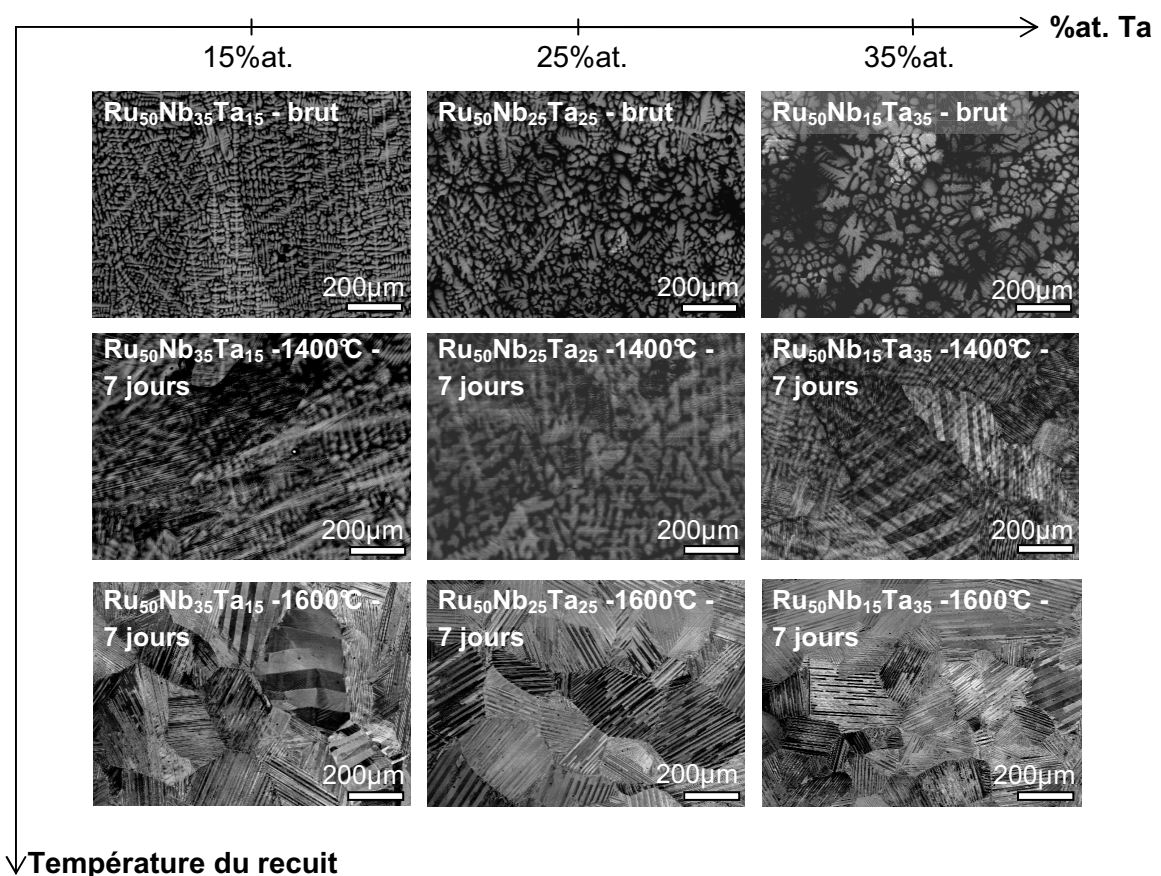
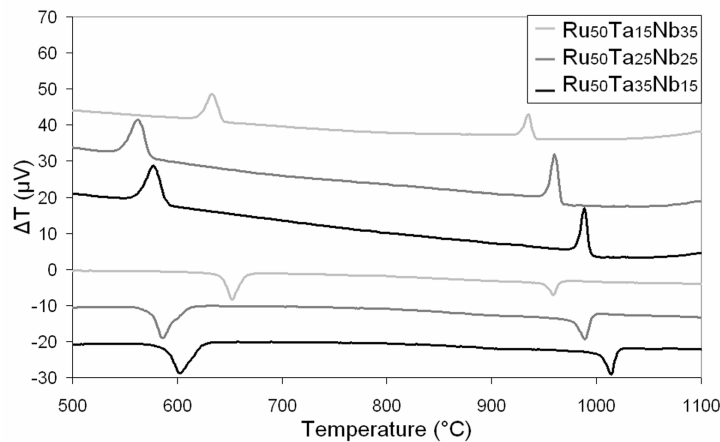


Figure 26 : Comparaison des alliages  $Ru_{50}(Ta_xNb_{50-x})$  bruts, traités 7 jours à 1400°C et traités 7 jours à 1600°C - microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés)

### 2.3.b. Mesures des températures de transformations après traitement 7 jours à 1600°C

Les courbes ATD obtenues dans les alliages ternaires après traitement à 1600°C pendant 7 jours présentées sur la figure 27 confirment l'existence de deux transformations dans ces alliages. La comparaison de ces courbes avec celles de la figure 13 pour les alliages bruts montre que le traitement thermique, en atténuant la ségrégation mineure, a permis

d'améliorer sensiblement la définition des pics de transformation. Ceci est particulièrement vrai pour le pic haute température de l'alliage  $Ru_{50}Ta_{35}Nb_{15}$ . En effet, ce pic, qui apparaît dédoublé dans l'alliage brut, est bien marqué après traitement thermique.



*Figure 27 : Courbes ATD des alliages  $Ru_{50}(Ta_xNb_{50-x})$  traités 7 jours à 1600°C*

### 3. Conclusion

Hormis l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ , Les alliages présentent tous ségrégation interdendritique plus ou moins marquée selon leur composition à l'état brut d'élaboration. Cette ségrégation mineure conduit à un étalement des températures de transformation. Dans les alliages pour lesquels la ségrégation est très importante et/ou les températures de transformation varient fortement avec la composition, cet étalement est tel qu'il n'est pas possible de mettre les transformations en évidence par analyse thermique.

L'effet d'un traitement thermique sur l'homogénéité a été étudié en suivant l'évolution de la microstructure et des températures de transformation dans les différents alliages. Cette étude a montré qu'un **traitement thermique de 7 jours à 1600°C** permet d'obtenir une homogénéisation complète des alliages  $Ru_{50-x}Nb_{50+x}$  ainsi qu'une homogénéisation suffisante des alliages  $Ru_{50-x}Ta_{50+x}$  et  $Ru_{50}(Ta_xNb_{50-x})$ .

L'analyse thermique après homogénéisation de 7 jours à 1600°C a permis de mesurer les températures de transformation pour chacune des compositions. Ces températures sont compilées dans le tableau 1 où  $\Delta$  correspond à l'étalement de la transformation.

Il apparaît que :

- l'hystérésis mise en évidence dans ces alliages est faible (toujours inférieure à 30°C), ce qui tend à prouver que la martensite formée est thermoélastique
- Les différentes compositions étudiées permettent de balayer une très large gamme de températures de transformation. En ce qui concerne la transformation haute température, il est possible de « choisir » une température  $M_s$  comprise globalement entre 350°C et 1050°C selon la composition.

*Tableau 1 : Températures de transformations dans les alliages base Ru (en °C) après homogénéisation de 7 jours à 1600°C*

<b>Transformation haute température <math>\beta \rightarrow \beta'</math></b>									
	Ms'	Mp'	Mf'	$\Delta$	As'	Ap'	Af'	$\Delta$	Hyst
Ru <sub>50</sub> Nb <sub>50</sub>	887.0	886.0	884.0	3.0	898.2	899.0	900.4	2.2	13.0
Ru <sub>48</sub> Nb <sub>52</sub>	732.8	723.6	710.0	22.8	733.7	740.2	750.3	16.6	16.6
Ru <sub>46</sub> Nb <sub>54</sub>	574.0	571.7	569.8	4.2	572.3	574.0	578.3	6.0	2.3
Ru <sub>45</sub> Nb <sub>55</sub>	492.0	491.0	489.3	2.7	493.1	495.7	496.3	3.2	5.3
<b>Transformation haute température <math>\beta \rightarrow \beta'</math></b>									
Ru <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub>	1050.2	1045.3	1024.5	25.7	1044.3	1060.3	1068.2	23.9	15.0
Ru <sub>43</sub> Ta <sub>57</sub>	366.2	346.7	302.5	66.3	308.2	349.8	369.5	61.3	3.1
<b>Transformation haute température <math>\beta \rightarrow \beta'</math></b>									
Ru <sub>50</sub> Nb <sub>35</sub> Ta <sub>15</sub>	941.0	943.6	927.0	14.0	949.5	958.5	965.3	15.8	11.7
Ru <sub>50</sub> Nb <sub>25</sub> Ta <sub>25</sub>	967.9	960.9	951.4	16.5	977.1	988.0	995.7	18.6	27.9
Ru <sub>50</sub> Nb <sub>15</sub> Ta <sub>35</sub>	994.6	988.4	979.8	14.8	1001.6	1014.7	1020.8	19.2	26.3
<b>Transformation basse température <math>\beta' \rightarrow \beta''</math></b>									
	Ms''	Mp''	Mf''	$\Delta$	As''	Ap''	Af''	$\Delta$	Hyst
Ru <sub>50</sub> Nb <sub>50</sub>	751.5	746.0	742.0	10.5	751.3	760.0	762.5	12.0	14.0
Ru <sub>48</sub> Nb <sub>52</sub>	567.6	557.7	542.1	25.5	560.1	568.9	583.0	22.9	11.2
Ru <sub>46</sub> Nb <sub>54</sub>	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Ru <sub>45</sub> Nb <sub>55</sub>	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<b>Transformation basse température <math>\beta' \rightarrow \beta''</math></b>									
Ru <sub>50</sub> Ta <sub>50</sub>	787.0	776.7	753.7	33.3	773.0	790.9	800.4	27.4	14.2
Ru <sub>43</sub> Ta <sub>57</sub>	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<b>Transformation basse température <math>\beta' \rightarrow \beta''</math></b>									
Ru <sub>50</sub> Nb <sub>35</sub> Ta <sub>15</sub>	643.0	633.5	621.0	22.0	642.1	652.7	664.7	22.6	19.2
Ru <sub>50</sub> Nb <sub>25</sub> Ta <sub>25</sub>	573.9	562.9	547.9	26.0	573.8	585.3	601.6	27.8	22.4
Ru <sub>50</sub> Nb <sub>15</sub> Ta <sub>35</sub>	591.4	577.2	561.3	30.1	589.5	602.7	624.0	34.5	25.5



Par ailleurs, il est important de noter que les températures de transformation ne semblent pas sensibles au cyclage thermique. C'est ce qu'indiquent les essais réalisés sur les alliages  $Ru_{50}Nb_{50}$  et  $Ru_{45}Nb_{55}$  (figure 28): contrairement à ce qui peut être observé dans certains alliages à mémoire de forme plus « conventionnels », les températures de transformation ne diminuent pas et restent au contraire parfaitement stables. Cette stabilité constitue une propriété extrêmement intéressante en vue d'une application dans un mécanisme d'actionnement à grand nombre de cycles.

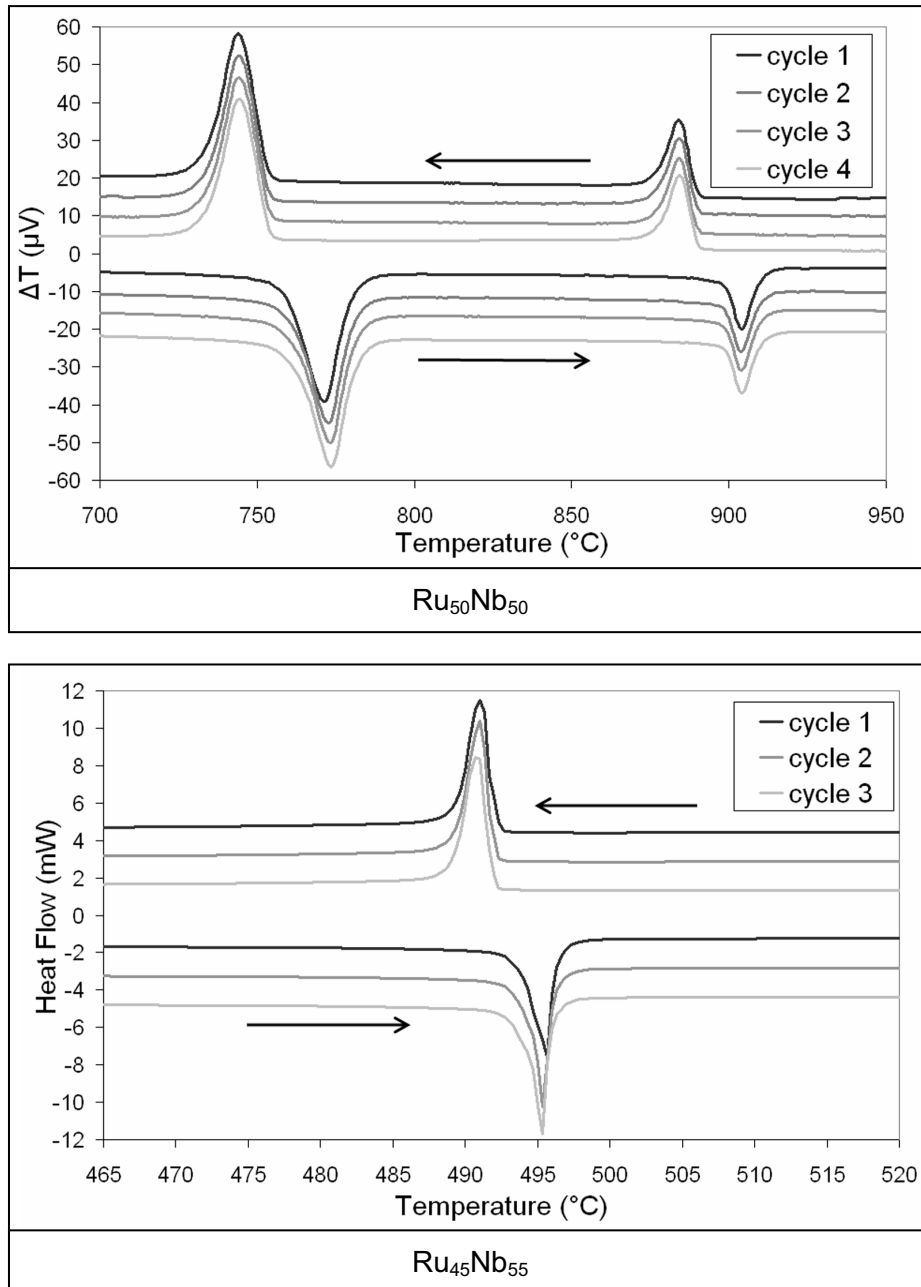


Figure 28 : Stabilité des températures de transformation dans les alliages  $Ru_{50}Nb_{50}$  et  $Ru_{45}Nb_{55}$

## II. Structures cristallines à température ambiante

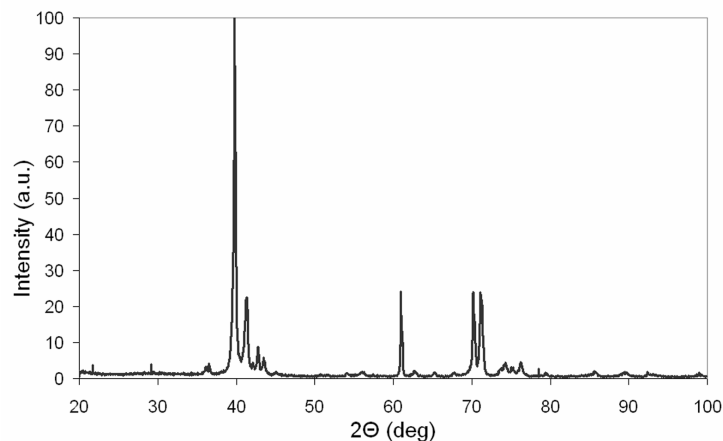
Cette partie détaille la structure des phases présentes dans les différents alliages, **après homogénéisation**. Les résultats obtenus s'appuient sur une analyse de la structure cristalline par diffraction des rayons X et diffraction électronique.

### 1. Détermination de la structure cristalline par diffraction des rayons X

L'étude par diffraction des RX des différents alliages va permettre de déterminer la structure à température ambiante pour les différentes compositions étudiées. La structure déterminée est à mettre en relation avec le nombre de transformations détectées pour chaque composition.

#### 1.1. Alliages $\text{Ru}_{50-x}\text{Nb}_{50+x}$

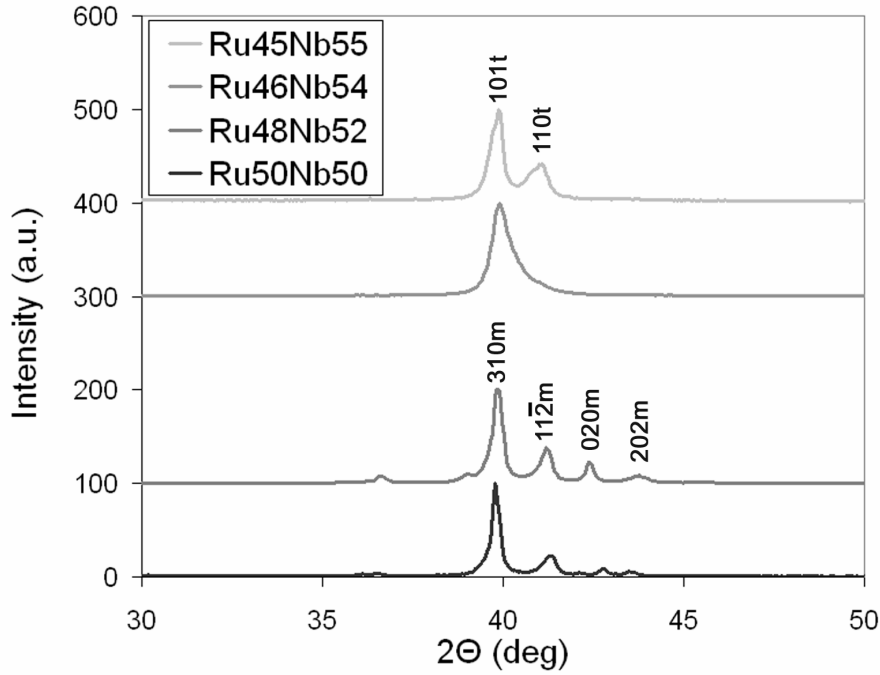
Afin de déterminer leur structure à l'ambiante, des expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées sur les alliages  $\text{Ru}_{50-x}\text{Nb}_{50+x}$  après homogénéisation. Pour exemple, la Figure 29 présente le diagramme de diffraction obtenu pour l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$ .



*Figure 29 : Diagramme de diffraction de l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$*

Seule la zone de réflexion située autour de  $2\theta = 40^\circ$ , qui correspond aux pics les plus intenses est utilisée pour comparer les différents alliages  $\text{Ru}_{50-x}\text{Nb}_{50+x}$  homogénéisés. Ces diagrammes, présentés sur la figure 30, révèlent l'existence de deux structures: la première est observée dans les alliages  $\text{Ru}_{46}\text{Nb}_{54}$  et  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  alors que la seconde est mise en évidence dans les alliages  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  et  $\text{Ru}_{48}\text{Nb}_{52}$ . Les pics ont pu être indexés à l'aide des structures présentées au paragraphe IV.1 du chapitre I : Bibliographie.

NB : l'élargissement du pic 101 dans l'alliage  $\text{Ru}_{46}\text{Nb}_{54}$  peut être attribué à l'existence de défauts bidimensionnels.



*Figure 30 : Diagramme de diffraction des alliages  $Ru_{50-x}Nb_{50+x}$  homogénéisés 7 jours à  $1600^{\circ}C$*

1.1.a. Alliages  $Ru_{46}Nb_{54}$  et  $Ru_{45}Nb_{55}$

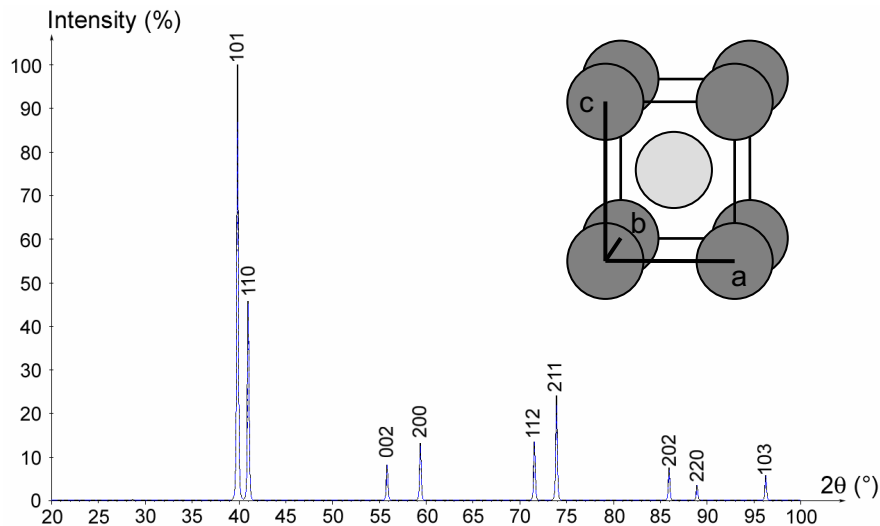
L'étude par analyse thermique de ces alliages a montré qu'il existe, après homogénéisation, une unique transformation de phase dans ces alliages. D'après la littérature, cette transformation correspond au passage de la phase haute température cubique centrée de type B2 à la phase tétragonale centrée  $\beta'$  dont les paramètres de maille a et c sont proches de 0,3 nm. La simulation par le logiciel CaRline du diagramme de diffraction théorique obtenu pour une structure de type tétragonale centrée a permis d'attribuer les pics observés aux différentes réflexions (hkl) (figure 31). Sur la base de cette structure théorique, les paramètres de maille a et c expérimentaux ont pu être déterminés en utilisant la loi de Bragg ainsi que la relation reliant les paramètres de maille à la distance interréticulaire  $d_{hkl}$ . Dans le cas d'une structure tétragonale centrée, cette relation s'écrit :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Les paramètres a et c ainsi mesurés sont compilés dans le tableau 2.

*Tableau 2 : Paramètres de maille déterminés dans les alliages  $Ru_{46}Nb_{54}$  et  $Ru_{45}Nb_{55}$*

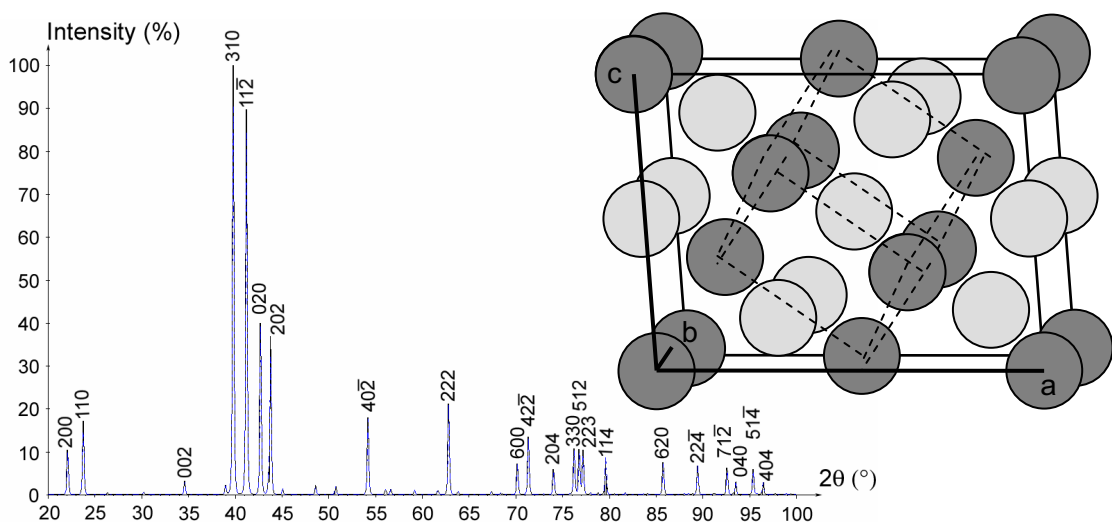
	<b><math>Ru_{46}Nb_{54}</math></b>	<b><math>Ru_{45}Nb_{55}</math></b>
a (nm)	0.312	0.311
c (nm)	0.339	0.329
c/a	1.087	1.058



*Figure 31 : Diagramme de diffraction calculé avec le logiciel CaRIne pour une structure tétraogonale centrée*

### 1.1.b. Alliages $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$ et $\text{Ru}_{48}\text{Nb}_{52}$

Contrairement aux alliages précédents, ces deux alliages subissent deux transformations au refroidissement. D'après la littérature, la transformation à haute température est la même que dans les alliages  $\text{Ru}_{46}\text{Nb}_{54}$  et  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  : il s'agit de la transformation de la phase cubique de type B2 en phase tétraogonale  $\beta'$ . Dans les alliages  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  et  $\text{Ru}_{48}\text{Nb}_{52}$ , cette phase  $\beta'$  subit une seconde transformation pour donner la phase  $\beta''$ . Deux hypothèses ont été émises quant à la structure de cette dernière : rhomboédrique ou monoclinique. Or c'est la structure monoclinique proposée par Fonda [50] qui permet d'indexer les diagrammes obtenus pour les alliages  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  et  $\text{Ru}_{48}\text{Nb}_{52}$ . Le diagramme de phase simulé par le logiciel CaRIne présenté sur la figure 32 permet en effet d'attribuer les pics des diagrammes expérimentaux aux triplets (hkl) correspondants.



*Figure 32 : Diagramme de diffraction calculé avec le logiciel CaRIne pour une structure monoclinique*

Le dépouillement des diagrammes permet de déterminer les paramètres de maille de cette structure dans chacun des deux alliages en utilisant la relation de Bragg et l'équation (1) qui lie les paramètres de maille d'une structure monocliniques aux différents triplets (hkl).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hlc \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (1)$$

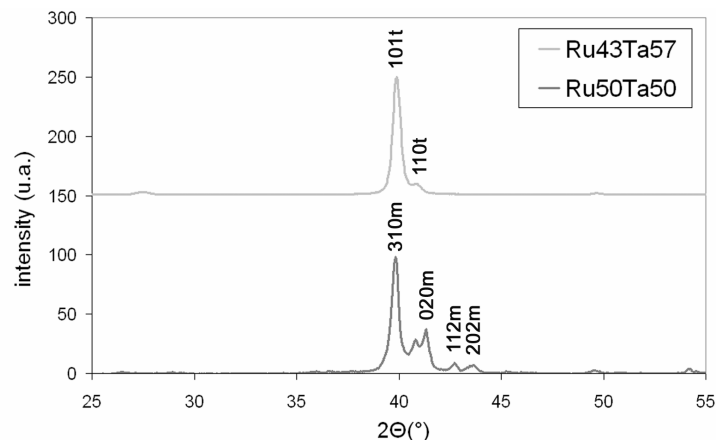
Les paramètres de maille ainsi déterminés sont compilés dans le tableau 3. On peut noter que les paramètres de maille sont assez proches. Les différences observées ne sont pas très significatives vis-à-vis de la difficulté de dépouillement des diagrammes. En effet, la largeur des pics rend l'évaluation de leur position délicate. De plus, l'intensité des pics est très dépendante de la position des atomes dans la maille. Il est également intéressant de noter que pour l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ , c'est le paramètre c qui diffère le plus des données de la littérature.

*Tableau 3 : Paramètres de maille des alliages  $Ru_{50-x}Nb_{50+x}$*

	$Ru_{48}Nb_{52}$	$Ru_{50}Nb_{50}$	$Ru_{50}Nb_{50}$ [48]
a (nm)	0.808	0.810	0.806
b (nm)	0.426	0.423	0.428
c (nm)	0.522	0.522	0.548
$\beta$ (°)	94	97	97

## 1.2. Alliages $Ru_{50-x}Ta_{50+x}$

Les diagrammes de diffraction des alliages  $Ru_{50}Ta_{50}$  et  $Ru_{43}Ta_{57}$  (figure 33) sont en accord avec les résultats d'analyse thermique. En effet, le diagramme de diffraction de l'alliage  $Ru_{43}Ta_{57}$  révèle une structure tétragonale, ce qui cohérent avec le fait qu'il n'y ait qu'une transformation de phase. Dans l'alliage  $Ru_{50}Ta_{50}$ , par contre, deux transformations de phase ont pu être observées, indiquant que la phase tétragonale subit une deuxième transformation pour donner la phase monoclinique  $\beta''$ . C'est bien cette structure qui est mise en évidence par diffraction des rayons X. Le dépouillement de ces diagrammes permet de déterminer les paramètres de maille dans les alliages  $Ru_{43}Ta_{57}$  et  $Ru_{50}Ta_{50}$ . Ceux-ci sont présentés dans le tableau 4.



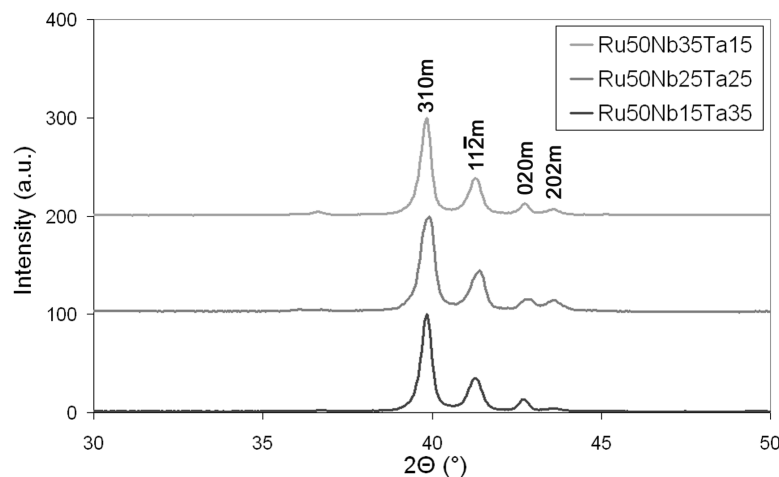
*Figure 33 : Diagrammes de diffraction obtenus dans les alliages  $Ru_{50-x}Ta_{50+x}$*

*Tableau 4 : Paramètres de maille des alliages  $Ru_{50-x}Ta_{50+x}$*

$Ru_{50}Ta_{50}$			$Ru_{43}Ta_{57}$	
	expérience	Littérature [49]		
a (nm)	0.798	0.801	a (nm)	0.312
b (nm)	0.437	0.437	c (nm)	0.327
c (nm)	0.526	0.551	c/a	1.048
$\beta$ (°)	97	96.5		

### 1.3. Alliages $Ru_{50}(Ta_xNb_{50-x})$

Dans ces alliages, l'étude par diffraction des rayons X révèle qu'ils présentent tous une structure monoclinique. Ceci est cohérent avec le fait qu'ils démontrent également tous deux transformations de phase.



*Figure 34 : diagramme de diffraction des rayons X des alliages  $Ru_{50}(Ta_xNb_{50-x})$*

Les paramètres de maille déterminés dans ces trois alliages sont donnés dans le tableau 5. Ils ne sont que légèrement modifiés par le changement de stoechiométrie. Ceci est dû au fait que les rayons atomiques du Ta et Nb sont proches ( $r_{Nb}=142.9\text{pm}$  et  $r_{Ta}=143\text{pm}$ ) et que ces éléments appartiennent à la même colonne du tableau périodique.

*Tableau 5 : Paramètres de maille des alliages  $Ru_{50}(Ta_xNb_{50-x})$*

	$Ru_{50}(Ta_xNb_{50-x})$		
	x = 15	x = 25	x = 35
a (nm)	0.806	0.807	0.809
b (nm)	0.424	0.423	0.422
c (nm)	0.522	0.521	0.520
$\beta$ (°)	97	97	97

## 2. Confirmation de la structure cristalline par diffraction électronique

### 2.1. Alliages tétraonaux : Ru<sub>46</sub>Nb<sub>54</sub>, Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub> et Ru<sub>43</sub>Ta<sub>57</sub>

Les différents clichés de diffraction en axe de zone ont pu être simulés à l'aide du logiciel CaRIne et de la structure cristalline déterminée par diffraction des RX. Ceux-ci sont présentés sur figure 35. Les observations réalisées dans les trois alliages de structure tétraonale ont montré que l'on retrouve ces différents axes de zone dans chacun d'eux. La figure 36 présente un cliché de diffraction par alliage.

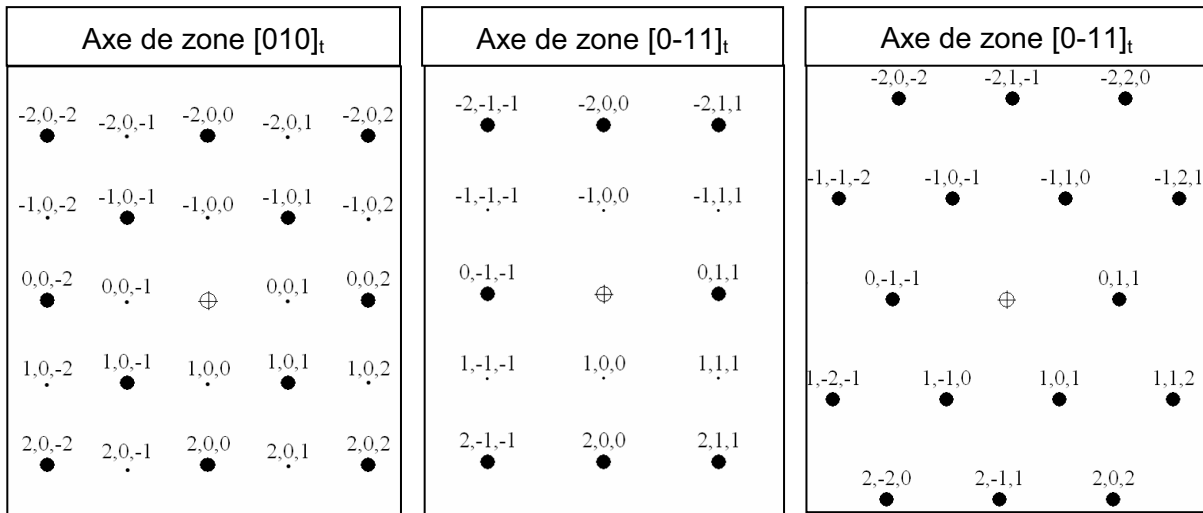


Figure 35 : Axes de zone calculés par CaRIne pour la structure de la phase β' tétraonale

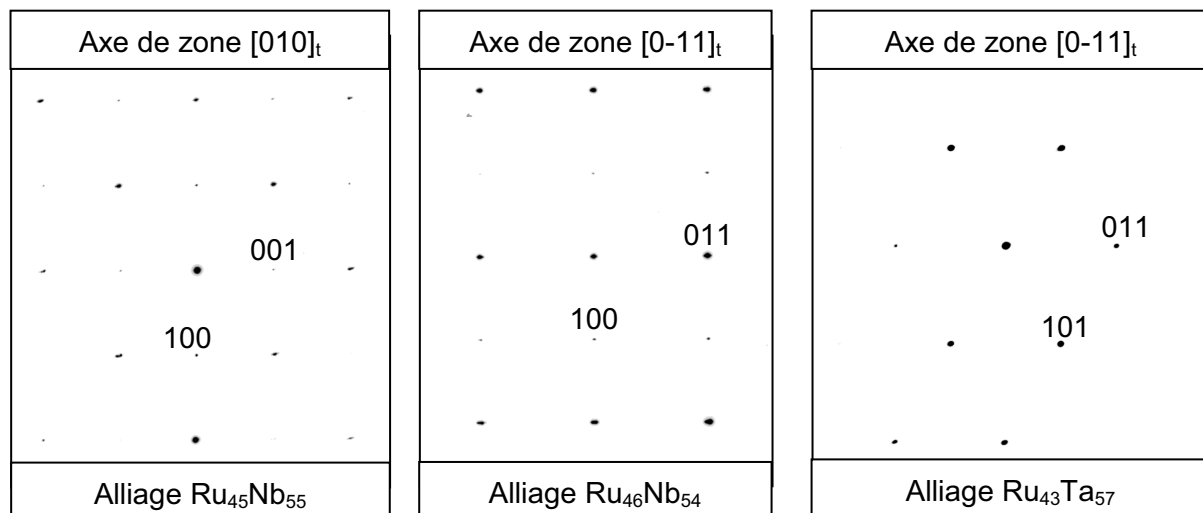


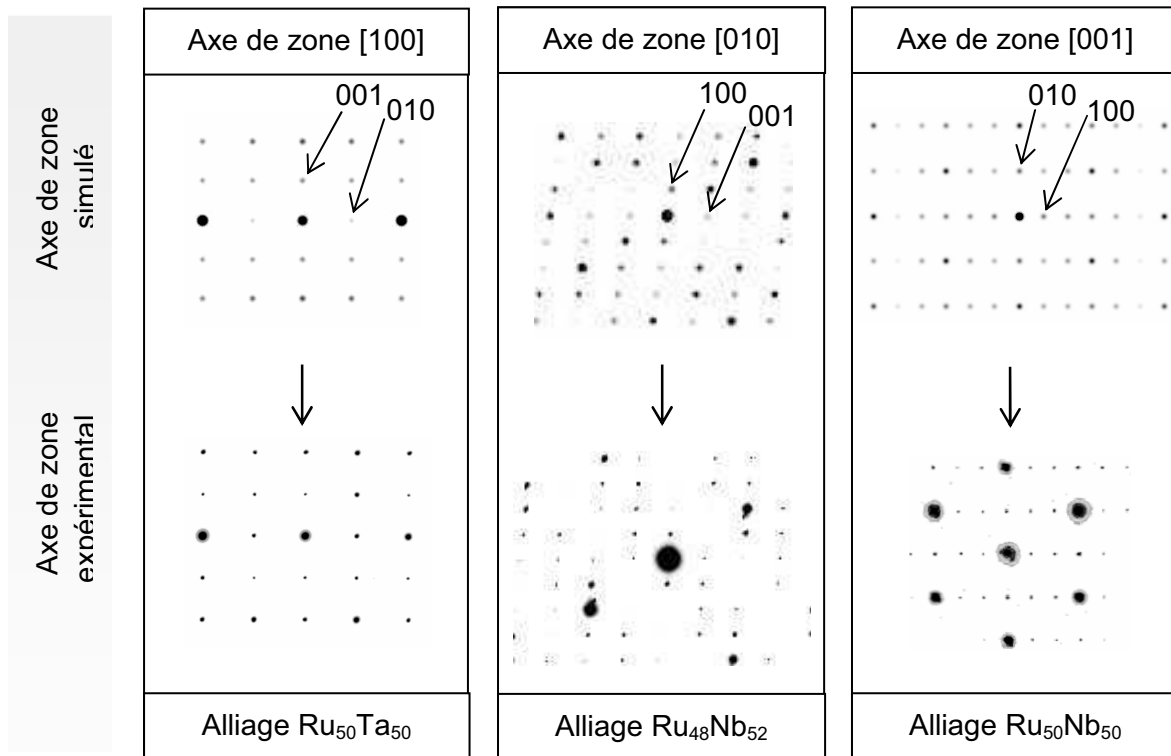
Figure 36 : Axes de zone expérimentaux obtenus dans les alliages tétraonaux

Ces résultats confirment donc la structure cristalline déterminée par diffraction des rayons X.

## 2.2. Alliages monocliniques : $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$ , $\text{Ru}_{48}\text{Nb}_{52}$ et $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$

### 2.2.a. Structures

Les axes de zone simples ont pu être simulés à l'aide du logiciel CrystalMaker en utilisant la structure monoclinique décrite précédemment. Ceux-ci ont pu être observés dans chacun des trois alliages  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$ ,  $\text{Ru}_{48}\text{Nb}_{52}$  et  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  (figure 37). Les alliages ternaires n'ont pas été étudiés.



*Figure 37 : Axes de zone simulés et expérimentaux dans les alliages monocliniques*

### 2.2.b. Monoclinicité : mesure de l'angle $\beta$

La maille monoclinique de la phase  $\beta''$  est caractérisée par les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  et également par l'angle  $\beta$  entre les directions  $[100]$  et  $[001]$ . Il est possible de mesurer cet angle expérimentalement en s'appuyant sur un cliché de diffraction en axe de zone  $[010]$ . Sur un tel cliché, il est effectivement possible de relever l'angle  $\beta^*$  (espace réciproque) entre les réflexions  $(100)$  et  $(001)$ . L'angle  $\beta$  est égal à  $180-\beta^*$ . Les angles  $\beta$  ainsi mesurés sont compilés dans le tableau 6.

*Tableau 6 : Angles  $\beta$  mesurés expérimentalement dans les alliages monocliniques*

	$\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$	$\text{Ru}_{48}\text{Nb}_{52}$	$\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$
$\beta$ (°)	97	94	97



2.2.c. Relation entre la phase monoclinique  $\beta''$  et la phase tétragonale  $\beta'$

La détermination de cette relation est basée sur les clichés de diffraction comme l'a fait Fonda [50]. Les taches de la structure monoclinique viennent s'ajouter aux taches de la structure tétragonale antérieure comme cela est mis en évidence sur la figure 38. En effet, la distorsion de  $\beta'$  en  $\beta''$  implique la définition d'une maille plus grande ce qui indique un faible changement des paramètres de la phase  $\beta'$ . Les taches de la structure tétragonale précédente changent peu de position dans la phase  $\beta''$ .

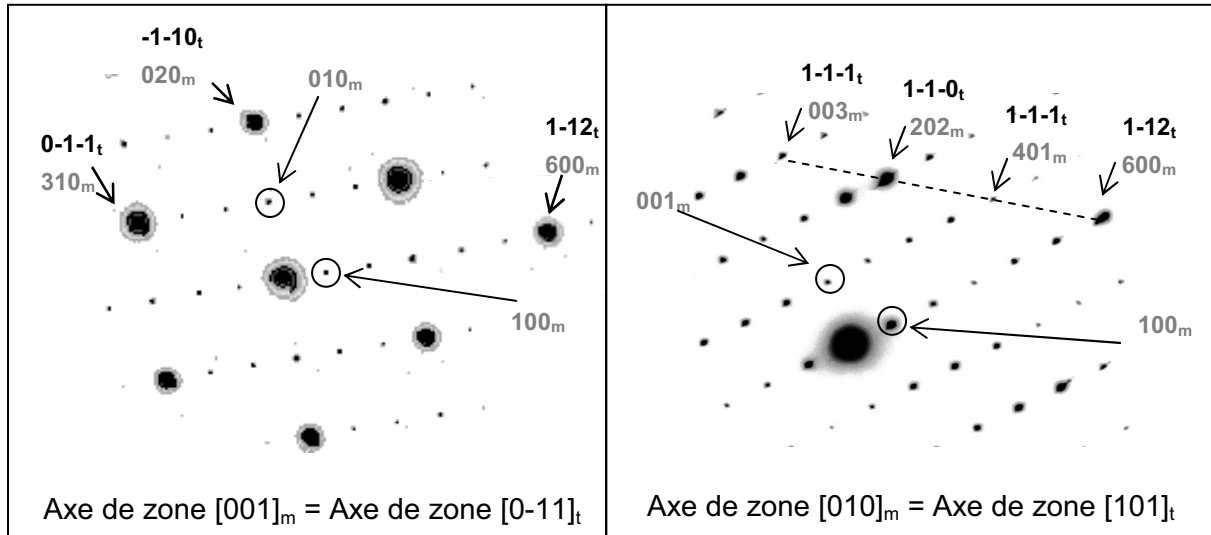


Figure 38 : Coïncidence de certaines réflexions monocliniques avec des réflexions tétragonales

Il est alors possible d'écrire dans l'espace réciproque:

$$\begin{cases} (100)_{\beta''}^* = 1/6 (1\bar{1}\bar{2})_{\beta'}^* \\ (010)_{\beta''}^* = 1/2 (\bar{1}\bar{1}0)_{\beta'}^* \\ (001)_{\beta''}^* = 1/3 (1\bar{1}\bar{1})_{\beta'}^* \end{cases}$$

Il vient alors 
$$\begin{pmatrix} a_{\beta''}^* \\ b_{\beta''}^* \\ c_{\beta''}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/6 & -1/6 & 1/3 \\ -1/2 & -1/2 & 0 \\ 1/3 & -1/3 & -1/3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\beta'}^* \\ b_{\beta'}^* \\ c_{\beta'}^* \end{pmatrix}$$

Le système précédent peut s'écrire à l'aide de la matrice  $M = \begin{pmatrix} 1/6 & -1/6 & 1/3 \\ -1/2 & -1/2 & 0 \\ 1/3 & -1/3 & -1/3 \end{pmatrix}$

Il est possible d'inverser la matrice  $M$  car  $\det(M) = 1/6 \neq 0$ .

$M^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ -1 & -1 & -1 \\ 2 & 0 & -1 \end{pmatrix}$  et donc la matrice transposée de  $M^{-1}$  est  $T = t(M^{-1}) = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 2 \\ -1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & -1 \end{pmatrix}$

On peut maintenant écrire dans l'espace direct :

$$\begin{pmatrix} a_{\beta''} \\ b_{\beta''} \\ c_{\beta''} \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} a_{\beta'} \\ b_{\beta'} \\ c_{\beta'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 2 \\ -1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\beta'} \\ b_{\beta'} \\ c_{\beta'} \end{pmatrix}$$

Les calculs matriciels décrits ici ont permis d'écrire les paramètres de maille de la phase  $\beta''$  en fonction de ceux de la phase  $\beta'$ . Or il peut être utile de remonter aux paramètres de maille de la phase  $\beta'$  grâce aux paramètres de la phase  $\beta''$ . Pour cela, il faut calculer l'inverse de la matrice T,

$$T^{-1} = 1/6 \begin{pmatrix} 1 & -3 & 2 \\ -1 & -3 & -2 \\ 2 & 0 & -2 \end{pmatrix} \text{ donc } \begin{pmatrix} a_{\beta'} \\ b_{\beta'} \\ c_{\beta'} \end{pmatrix} = 1/6 \begin{pmatrix} 1 & -3 & 2 \\ -1 & -3 & -2 \\ 2 & 0 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\beta''} \\ b_{\beta''} \\ c_{\beta''} \end{pmatrix}.$$

Cette dernière équation sera particulièrement utile au chapitre suivant.

### 3. Conclusion

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X et diffraction électronique permettent de classer les compositions étudiées en deux catégories :

- Les alliages tétraonaux, il s'agit des alliages  $\text{Ru}_{46}\text{Nb}_{54}$ ,  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  et  $\text{Ru}_{43}\text{Ta}_{57}$ .
- Les alliages monocliniques :  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$ ,  $\text{Ru}_{48}\text{Nb}_{52}$ ,  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$  et les trois alliages ternaires  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{15}\text{Nb}_{35}$ ,  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{25}\text{Nb}_{25}$  et  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{35}\text{Nb}_{15}$ .

L'étude des températures de transformation des différents alliages associées à celle des structures donne de précieuses informations :

- Il apparaît que les alliages tétraonaux sont également ceux où une unique transformation a lieu. Il s'agit de la transformation de la phase haute température  $\beta$  cubique en la phase tétraonale  $\beta'$ .
- Dans les autres alliages, deux transformations sont mises en évidence. La transformation haute température correspond également à la formation de la phase tétraonale  $\beta'$  à partir de la phase cubique. La deuxième transformation ayant lieu à plus basse température correspond à l'apparition de la phase  $\beta''$  de structure monoclinique.

Les températures de transformation ainsi que les structures mises jeu ayant été clarifiées dans les différents alliages, il reste à s'intéresser à la stabilité des phases en question.

### III. Vieillessement et stabilisation de la martensite

Cette étude a été menée sur l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ . Elle comporte des considérations sur la stabilité des phases basées sur l'influence de traitements thermiques sur la (micro)structure et les températures de transformation.

Ces alliages étant destinés à des applications conduisant à des expositions de longue durée à des températures élevées, il est apparu pertinent d'étudier l'effet de traitements thermiques longue durée sur les transformations de phase et la stabilité structurale.

Un maintien long à haute température peut en effet mener à deux types de phénomènes :

- Une stabilisation de la phase stable à la température du traitement qui conduit à une transformation martensitique incomplète
- Un vieillissement de la martensite qui peut entraîner la précipitation d'une nouvelle phase

Stabilisation et vieillissement se rencontrent dans de nombreux alliages à mémoire de forme (base cuivre et NiAl notamment) et sont particulièrement gênants en ce qui concerne leur utilisation à haute température.

Afin d'étudier ces deux aspects, les deux traitements thermiques suivants ont été réalisés :

- Un traitement d'un mois à **850°C** en phase  $\beta'$  suivi d'une *trempe eau*
- Un traitement d'un mois à **690°C** en phase  $\beta''$  suivi d'une *trempe eau*

#### 1. Vieillessement

L'observation au MEB (figure 39) après ces traitements ne révèle pas de modifications de la microstructure. Aucune précipitation visible ne semble être intervenue. Ces maintiens longs dans le domaine  $\beta''$  et  $\beta'$  ne modifient donc pas la structure de l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ . Cet alliage n'est donc pas sujet au vieillissement.

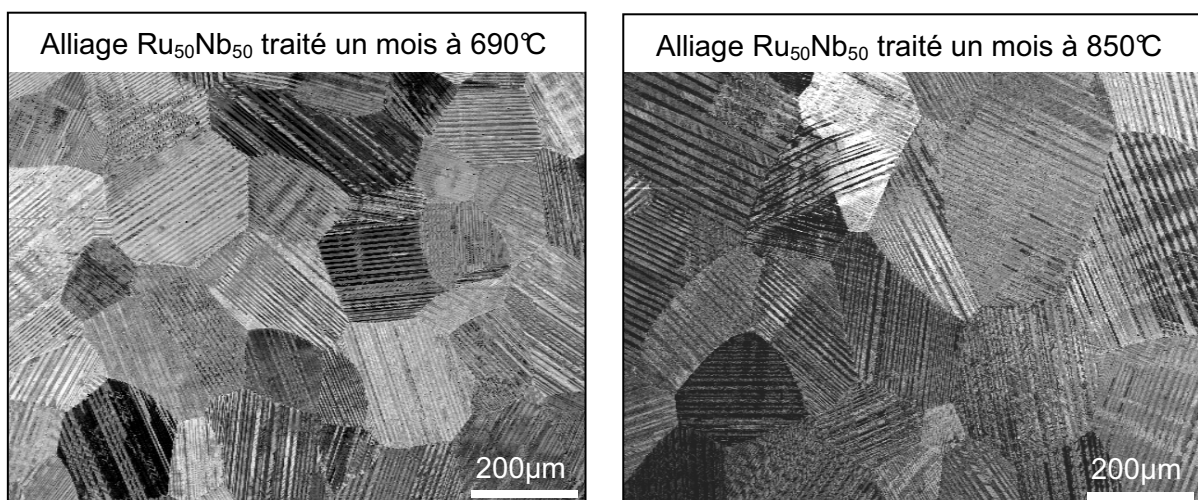


Figure 39 : Image MEB de l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  après traitement thermique à 690°C et 850°C pendant un mois

## 2. Stabilisation

Afin de déterminer si les phases  $\beta''$  et  $\beta'$  ont été stabilisées, il est nécessaire de réaliser une analyse thermique afin d'étudier l'influence de ces deux traitements thermiques sur les transformations de phase. En effet, en comparant les énergies de transformation associées à chaque pic, il est possible de déterminer si les transformations sont complètes, ou si au contraire, une partie de la phase  $\beta''$  et/ou  $\beta'$  a été stabilisée, et de ce fait ne se transforme pas. Les analyses thermiques effectuées montrent que les températures de transformation ne sont modifiées par aucun des deux traitements longs en phase  $\beta''$  et  $\beta'$ . Les pics des courbes de la figure 40 sont similaires quelque soit le traitement subi.

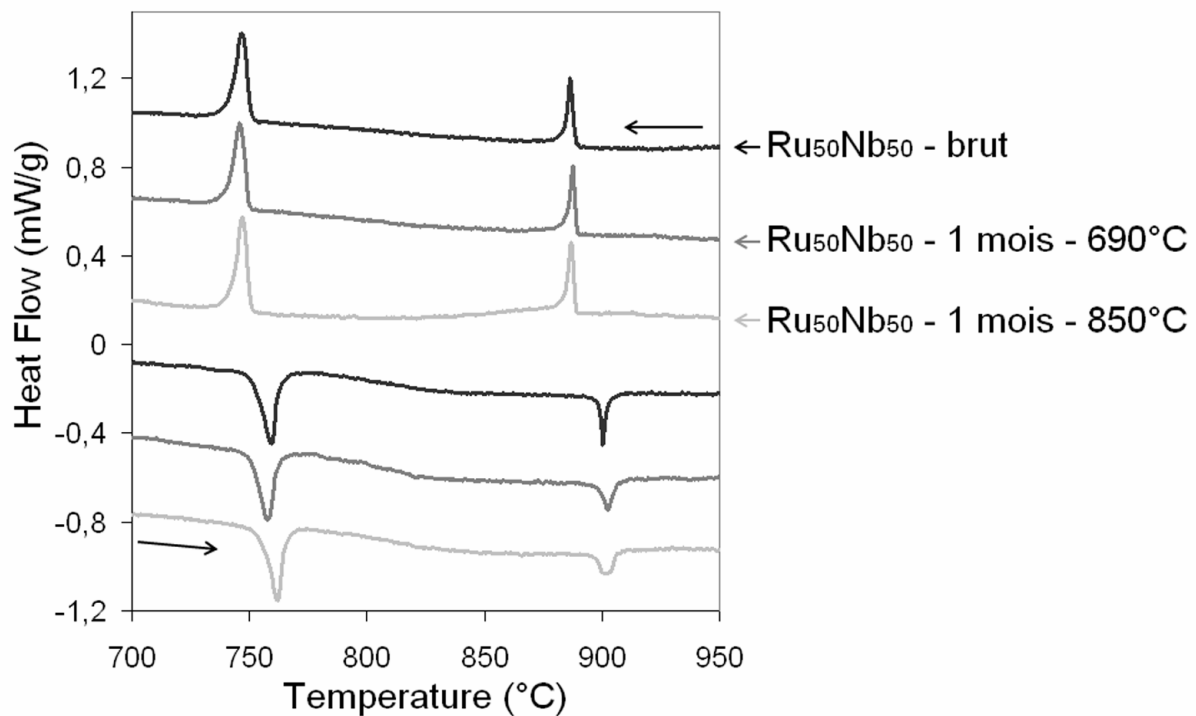


Figure 40 : Influence des traitements thermiques de un mois à 690°C et 850°C sur les températures de transformations dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$

Les énergies de transformation associées à chaque pic ont également été mesurées et sont compilées dans le tableau 7. Les valeurs trouvées sont du même ordre de grandeur, que l'alliage ait subi ou non un traitement long.

Tableau 7 : Influence des traitements thermiques de un mois à 690°C et 850°C sur les énergies de transformations dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$

	Transformation $\beta/\beta'$		Transformation $\beta'/\beta''$	
	Refroidissement	Chauffage	Refroidissement	Chauffage
$Ru_{50}Nb_{50}$	6.628 J/g	-3.683 J/g	16.0 J/g	-15.41 J/g
$Ru_{50}Nb_{50}$ 1 mois - 690°C	7.366 J/g	-3.989 J/g	15.48 J/g	-15.34 J/g
$Ru_{50}Nb_{50}$ 1 mois - 850°C	5.941 J/g	-4.79 J/g	14.87 J/g	-14.14 J/g

Les écarts observés ne sont pas significatifs mais liés à la mesure. Ils sont en effet du même ordre de grandeur que l'écart qui peut être observé pour deux cycles différents de la même transformation dans le même échantillon. Le fait que les énergies de transformation soient identiques après traitements indique que ceux-ci ne conduisent à aucun phénomène de stabilisation.

Il apparaît cependant intéressant de noter que, pour l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ , l'énergie de la transformation  $\beta/\beta'$  est plus grande au refroidissement lors de la transformation martensitique qu'à la réversion de la martensite au chauffage. Cette tendance se retrouve dans les alliages ternaires, qui, comme l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ , présentent deux transformations de phase (tableau 8). Par contre, dans les alliages tétragonaux où seul intervient la transformation  $\beta/\beta'$ , cette dernière présente la même énergie, au chauffage et au refroidissement.

*Tableau 8 : Energies de la transformations  $\beta/\beta'$  dans les alliages base Ru*

	Transformation $\beta/\beta'$	
	Refroidissement	Chauffage
$Ru_{45}Nb_{55}$	4.14 J/g	-4.25 J/g
$Ru_{46}Nb_{54}$	3.78 J/g	-3.65 J/g
$Ru_{50}Nb_{50}$	6.628 J/g	-3.683 J/g
$Ru_{50}Ta_{15}Nb_{35}$	5.603 J/g	-4.333J/g
$Ru_{50}Ta_{25}Nb_{25}$	5.425 J/g	-3.712 J/g
$Ru_{50}Ta_{35}Nb_{15}$	4.425 J/g	-2.436 J/g

Le comportement particulier observé pour la transformation  $\beta/\beta'$  dans les alliages monocliniques est a priori à mettre en relation avec l'existence de la deuxième transformation  $\beta'/\beta''$ . Nous ne disposons pas pour autant d'une explication précise. Il peut être attribué à une composante cinétique exothermique lors de la réversion associée à la relaxation de la transformation par réarrangement atomique dans la phase mère. Une autre hypothèse est l'effet anélastique associé au mouvement des interfaces martensite/martensite ou martensite/phase mère.

### 3. Conclusion

La martensite des alliages base Ru ne subit aucun phénomène de vieillissement ou de stabilisation. Ce comportement spécifique est dû au fait que les transformations de phase sont des transformations d'équilibre et constitue par ailleurs une bonne caractéristique pour l'emploi de tels matériaux à haute température.

## IV. Conclusion

Les principaux résultats obtenus dans ce chapitre n'ont pu être obtenus qu'au terme de l'étude permettant de déterminer les caractéristiques du traitement thermique menant à l'homogénéisation des différents alliages.

Sur les alliages après homogénéisation, la corrélation de l'analyse thermique différentielle et de l'étude de la structure cristalline a alors fourni les résultats majeurs suivants :

- Dans les alliages présentant une unique transformation ( $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$ ,  $\text{Ru}_{46}\text{Nb}_{54}$  et  $\text{Ru}_{43}\text{Ta}_{57}$ ) une structure tétragonale centrée est mise en évidence. Cette transformation correspond donc dans ces alliages au passage de la phase haute température cubique centrée  $\beta$  à la phase martensitique tétragonale centrée  $\beta'$ .
- Dans les alliages subissant deux transformations ( $\text{Ru}_{48}\text{Nb}_{52}$ ,  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$ ,  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$  et les alliages ternaires), les diagrammes de diffraction sont caractéristiques d'une structure monoclinique. Ceci va dans le sens d'une deuxième transformation de la phase tétragonale  $\beta'$  en une phase monoclinique.

Il est possible de comparer ces résultats aux données fournies par les diagrammes de phases des différents systèmes et d'y apporter des précisions en terme d'évolution des transformations avec la composition.

Dans les alliages binaires type  $\text{Ru}_{50-x}\text{Nb}_{50+x}$ , les températures  $M_s'$  et  $M_s''$  diminuent avec la teneur en niobium. Si cette tendance à la décroissance est prévue par le diagramme de phase, les températures de transformation réelles sont différentes de celles attendues. On observe une réduction du domaine d'existence de la phase  $\beta'$  par rapport à ce qui est prévu dans le diagramme (Figure 41). La limite à température ambiante entre le domaine d'existence des phases  $\beta''$  et  $\beta'$  est légèrement décalée vers les teneurs plus élevées en niobium. Il convient en effet de la rapprocher de la valeur 54%at. Nb au vu des résultats obtenus dans l'alliage  $\text{Ru}_{46}\text{Nb}_{54}$ .

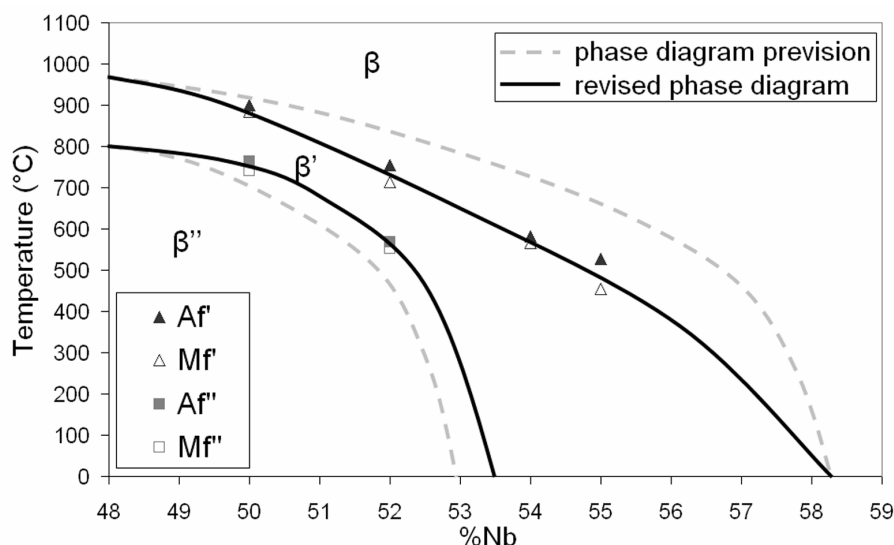


Figure 41 : Diagramme de phase révisé pour le système RuNb

En ce qui concerne le système **RuTa**, le faible nombre de compositions étudiées permet une comparaison moins poussée. Néanmoins, il apparaît clairement sur la figure 42 que la phase  $\beta'$  se forme en réalité à une température moins élevée que celle prévue par le diagramme de phase. Il est aussi intéressant de noter que l'étalement des transformations est également beaucoup plus faible. Ceci peut être mis en relation avec la forte variation des températures de transformation avec la composition.

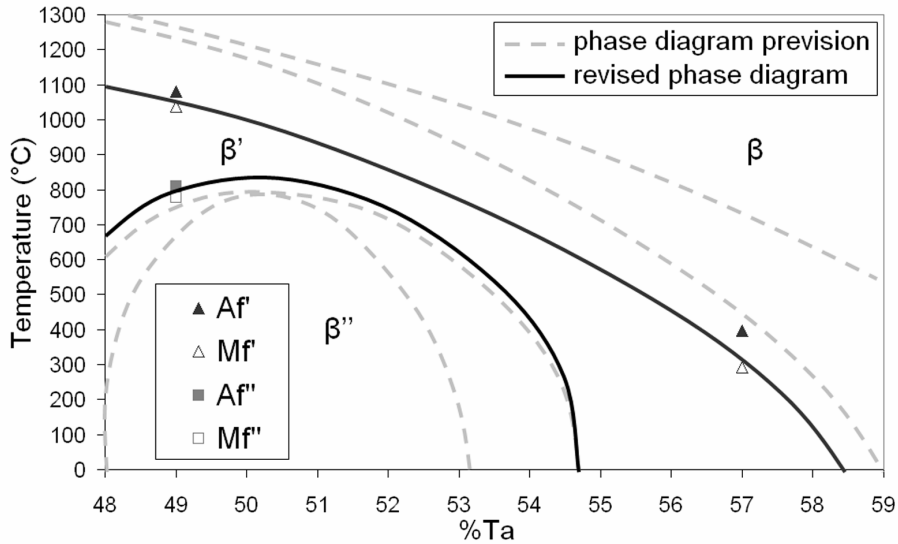


Figure 42 : Diagramme de phase révisé pour le système RuTa

La figure 43 propose un diagramme pseudobinaire pour le système ternaire **Ru(TaNb)**. La température d'apparition de la phase  $\beta'$  varie linéairement avec la teneur en niobium, ce qui est en accord avec l'évolution de la structure électronique. Il n'en va pas de même pour la température de la formation de la phase  $\beta''$ . Celle-ci passe par un minimum autour de la composition  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{25}\text{Nb}_{25}$ . Le domaine d'existence de la phase  $\beta'$  est donc plus grand dans les ternaires que dans les binaires. Comprendre l'évolution de la température de la formation de la phase  $\beta''$  nécessite de mieux connaître la transformation  $\beta' \rightarrow \beta''$ .

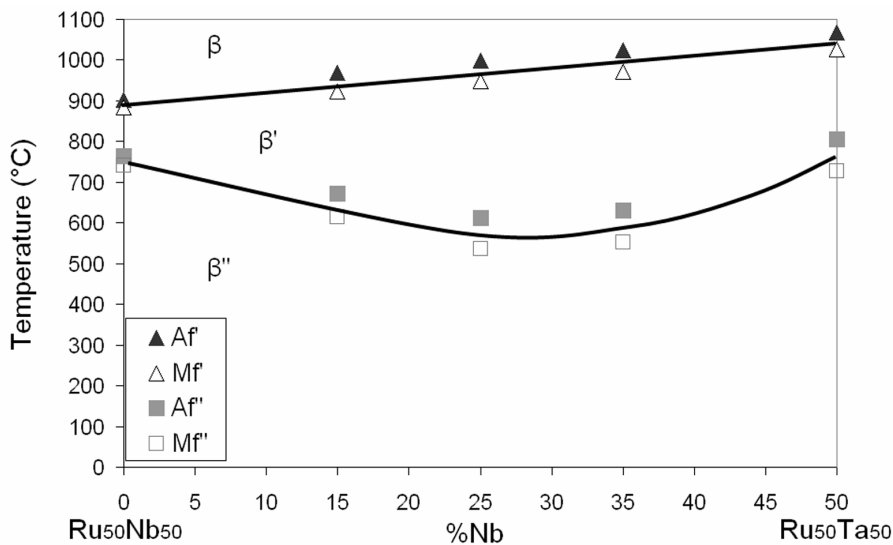


Figure 43 : Pseudo diagramme binaire pour le système RuNbTa

L'étude de l'influence de la composition sur les températures de transformations de phase et les structures cristallines des alliages base Ru a permis de montrer que :

- Il est possible de répartir les alliages en deux catégories
  - Les alliages de structure tétragonale présentant la transformation  $\beta/\beta'$
  - Les alliages de structure monoclinique présentant les deux transformations  $\beta/\beta'$  et  $\beta'/\beta''$
- Les températures de transformation
  - sont très sensibles à la composition
  - ne varient pas au cours d'un cyclage thermique
  - présentent une faible hystérésis
- Les structures observées sont des phases d'équilibre qui ne sont sujettes ni au vieillissement ni à une quelconque stabilisation



# CHAPITRE 4 : CARACTERISTIQUES MICROSTRUCTURALES ASSOCIEES AUX TRANSFORMATIONS DE PHASE

Les propriétés des alliages à mémoire de forme sont liées à la transformation martensitique dont les caractéristiques dépendent dramatiquement de la microstructure. De ce fait, il apparaît essentiel d'étudier la microstructure des alliages base Ru. C'est le but de ce chapitre.

La première partie de ce travail est consacrée à une présentation générale de la microstructure observée dans les deux catégories d'alliages base Ru et permet de mettre en évidence les particularités microstructurales liées aux alliages monocliniques présentant deux transformations de phase au regard de celles des alliages tétragonaux où seule opère la transformation  $\beta/\beta'$ .

Dans un second temps, les caractéristiques microstructurales engendrées par la transformation  $\beta/\beta'$  sont décrites en détail dans les alliages tétragonaux. Cette étude est complétée par l'observation in situ des mécanismes mis en jeu lors de cette transformation.

Dans les alliages monocliniques, l'accent est ensuite mis sur l'effet de l'existence de la deuxième transformation  $\beta'/\beta''$  sur la microstructure engendrée par la transformation  $\beta/\beta'$ . Le mode de formation de  $\beta''$  dans  $\beta'$  est étudié notamment grâce au suivi in situ des phénomènes mis en jeu lors de la transformation  $\beta'/\beta''$ .

Le chapitre se conclue sur la confrontation des résultats obtenus dans les deux catégories d'alliages.

---

<b>I.</b>	<b>Microstructure générale des alliages base Ru .....</b>	<b>107</b>
1.	<i>Etude préliminaire : contraste cristallin au MEB .....</i>	<i>107</i>
2.	<i>Microstructure observée par microscopie en transmission .....</i>	<i>109</i>
<b>II.</b>	<b>Etude de la transformation <math>\beta/\beta'</math> .....</b>	<b>112</b>
1.	<i>Détermination du système de maclage dans les alliages tétragonaux.....</i>	<i>112</i>
1.1.	<i>Détermination du plan de macle .....</i>	<i>112</i>

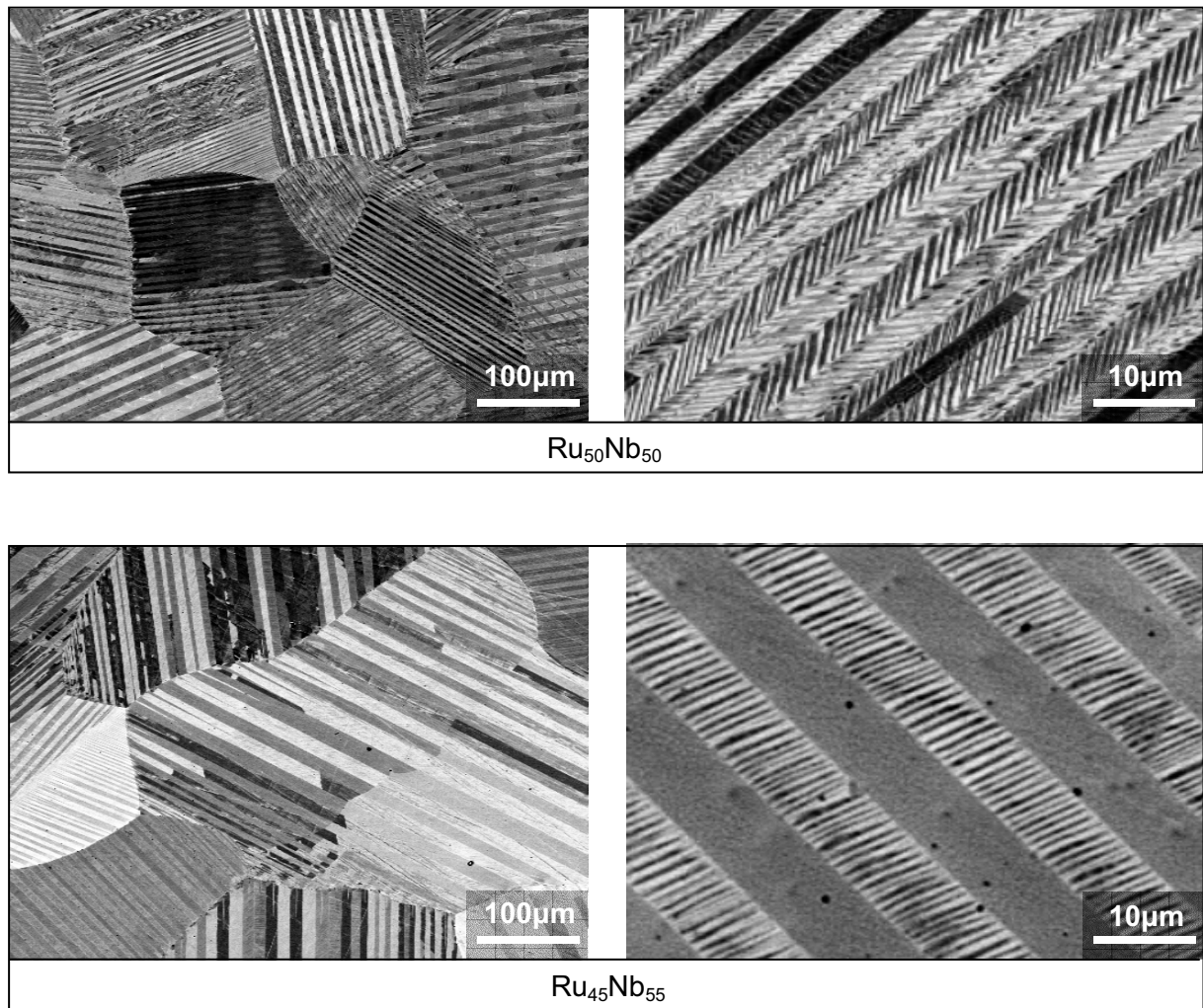
1.2.	Mode de maclage .....	113
1.3.	Amplitude du cisaillement de maclage .....	114
2.	<i>Observation in situ de la transformation <math>\beta/\beta'</math></i> .....	115
2.1.	Microscopie électronique en transmission en température.....	115
2.2.	Réversion de la martensite au chauffage.....	115
2.3.	Formation de la martensite au refroidissement .....	116
3.	<i>Discussion sur la microstructure de la phase <math>\beta'</math></i> .....	117
<b>III.</b>	<b>Etude de la transformation <math>\beta'/\beta''</math></b> .....	<b>119</b>
1.	<i>Analyse de la microstructure de la martensite <math>\beta''</math></i> .....	119
2.	<i>Parois de translation</i> .....	122
2.1.	Variants d'orientation et variants de translation.....	122
2.2.	Vecteurs de translations .....	122
2.3.	Etude des parois par microscopie conventionnelle .....	125
2.4.	Observation des parois par microscopie haute résolution .....	125
2.4.a.	Principe.....	125
2.4.b.	Images de phase .....	127
3.	<i>Observation in situ de la transformation <math>\beta'/\beta''</math></i> .....	131
3.1.	Brouillage des parois .....	131
3.2.	Apparition et disparition d'un maclage fin.....	132
3.2.a.	Apparition d'un maclage fin.....	132
3.2.b.	Disparition du maclage fin .....	133
3.2.c.	Hypothèses concernant le maclage fin.....	134
4.	<i>Discussion sur la microstructure de la phase <math>\beta''</math></i> .....	134
<b>IV.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>135</b>

---

## I. Microstructure générale des alliages base Ru

### 1. Etude préliminaire : contraste cristallin au MEB

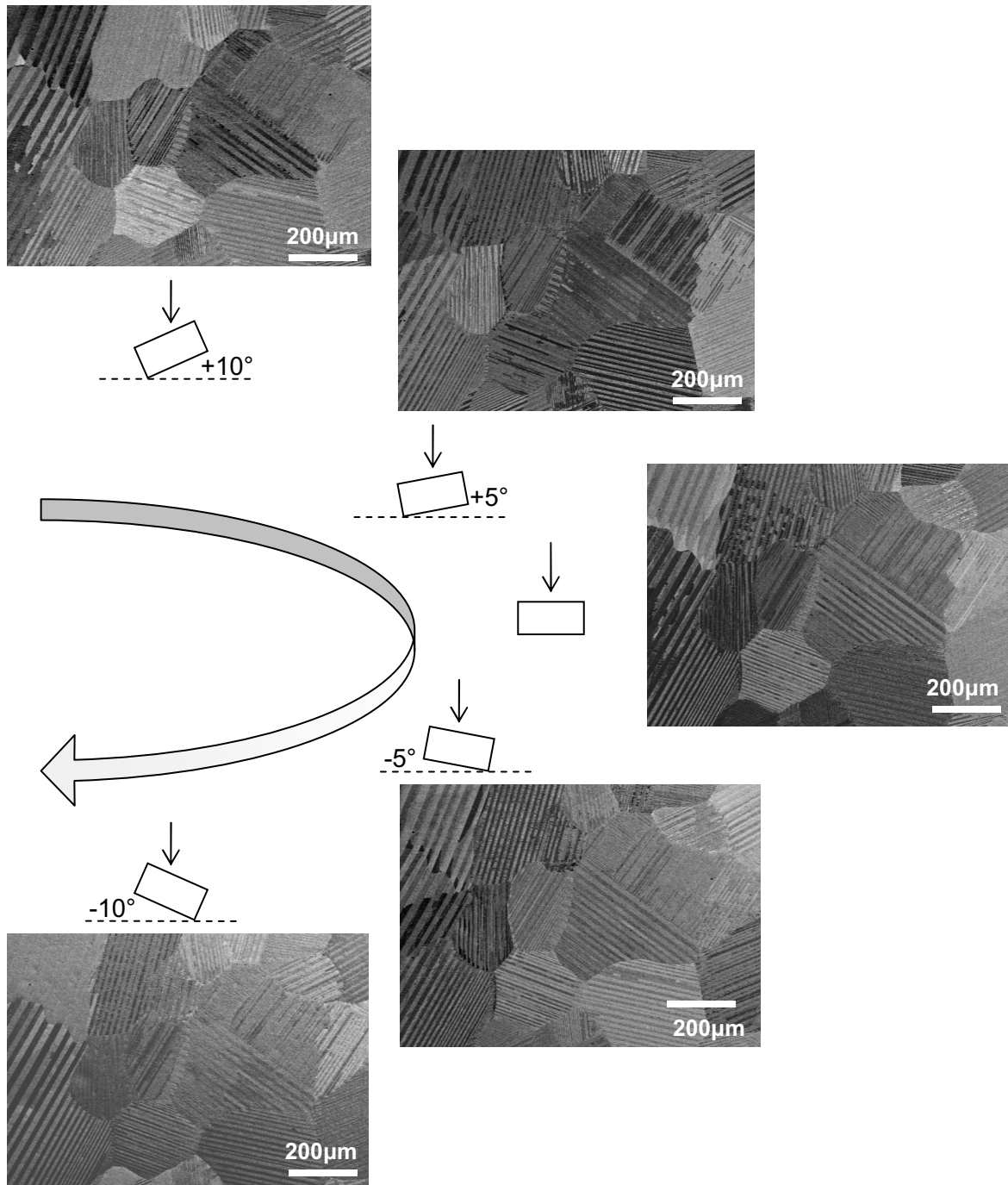
L'observation au MEB (figure 1) des alliages base Ru montre, après homogénéisation, une microstructure constituée de grains de taille comprise entre 100 et 500  $\mu\text{m}$ . Ces grains présentent une structure interne lamellaire. A une échelle plus fine, on peut constater que ces lattes de taille comprise entre 5 et 20  $\mu\text{m}$  présentent elles-mêmes une sous-structure lamellaire de dimension inférieure au micron.



*Figure 1 : Image MEB aux électrons rétrodiffusés – alliage Ru<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub> et Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub>*

Le fort contraste qui existe entre ces lamelles est dû au fait qu'elles correspondent à des domaines d'orientation cristalline différente. Afin de s'en convaincre, des observations ont été réalisées au MEB avec différents angles d'incidence du faisceau d'électrons. Les images formées grâce aux électrons rétrodiffusés sont présentées sur la figure 2. Les différentes

lattes apparaissent de façon différente selon l'angle d'inclinaison du faisceau incident. Ceci indique clairement que le contraste qui existe au niveau des différentes lamelles est d'ordre cristallin. La microscopie électronique à balayage fait apparaître une alternance régulière de lamelles sombres et claires qui correspondent à deux variants différents.



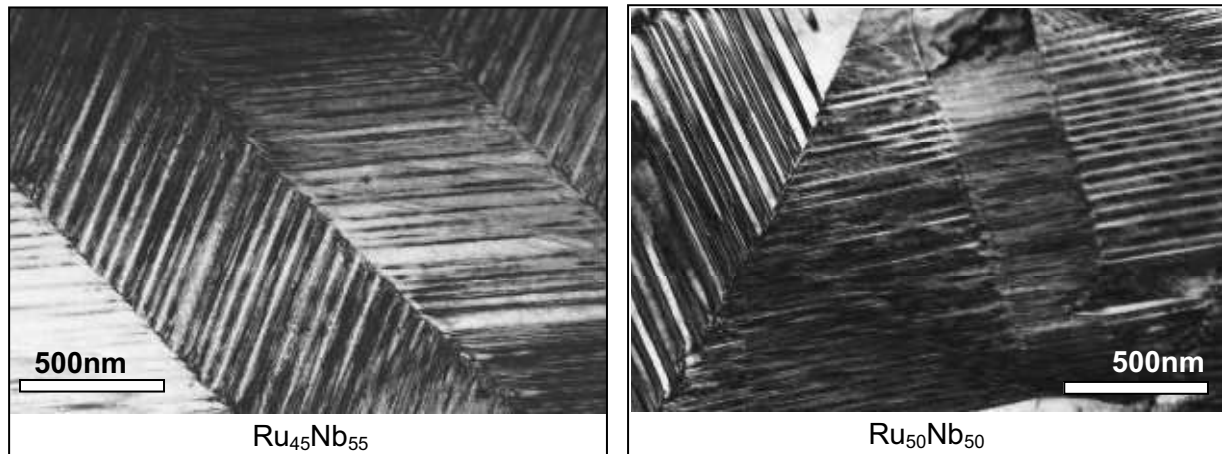
*Figure 2 : Mise en évidence du contraste cristallin dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$*

L'analyse structurale à température ambiante a montré qu'il est possible de séparer les différentes compositions étudiées dans le cadre de cette thèse en deux catégories : les alliages de structure tétragonale ( $\text{Ru}_{46}\text{Nb}_{54}$ ,  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  et  $\text{Ru}_{43}\text{Ta}_{57}$ ) et les alliages de structure monoclinique, à savoir les alliages  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$ ,  $\text{Ru}_{48}\text{Nb}_{52}$ ,  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$  ainsi que les trois alliages ternaires. Or les observations MEB ne révèlent aucune différence entre la microstructure des alliages monocliniques comme l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  et celle des alliages tétragonaux (alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$ ).

Il est nécessaire de passer à une échelle d'observation plus fine afin de mieux connaître la microstructure des deux catégories d'alliages base Ru. Pour cela, la microscopie électronique en transmission est tout à fait adaptée.

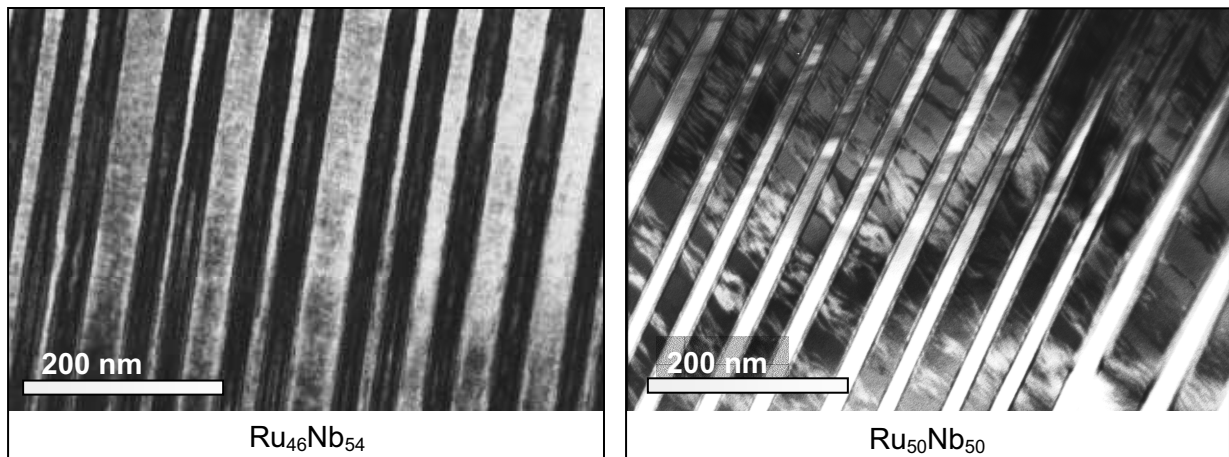
## 2. Microstructure observée par microscopie en transmission

L'observation par microscopie électronique en transmission (figure 3) révèle une microstructure fortement maclée. Elle est constituée de lattes grossières (de taille comprise entre 200nm et 1 $\mu\text{m}$ ), qui présentent elles-mêmes un maillage interne très fin (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres). Etant donné leur dimension, il apparaît que ces grosses lattes à l'échelle du MET correspondent aux lattes les plus fines observées à l'échelle du MEB sur la figure 1.



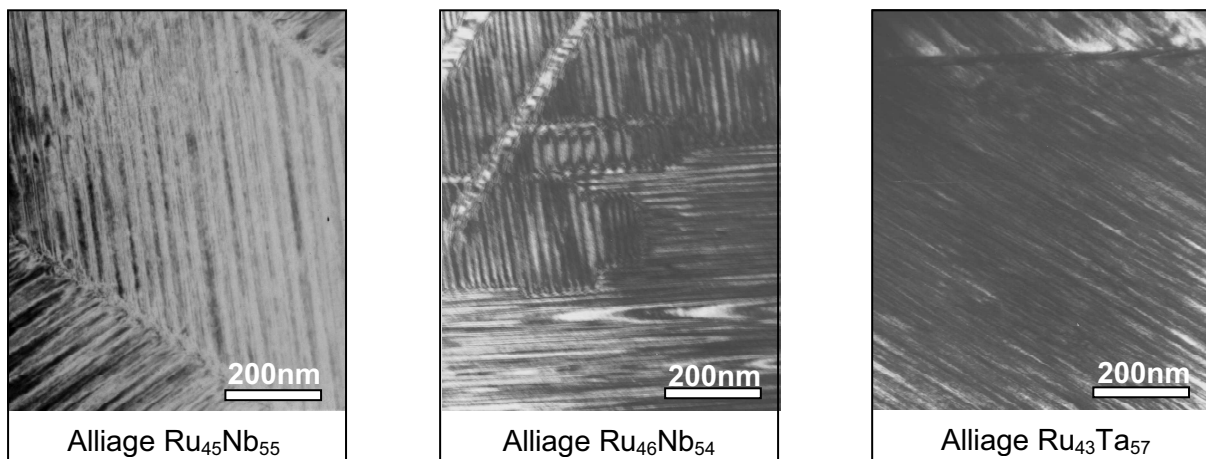
*Figure 3 : Microstructure typique dans les alliages tétragonaux ( $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$ ) et monocliniques ( $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$ )*

Par contre, à une échelle plus fine, la microstructure observée dans les alliages monocliniques est différente de celle des alliages de structure tétragonale (figure 4). En effet, aux macles viennent s'ajouter des domaines séparés par ce qui ressemble à des parois d'antiphase.

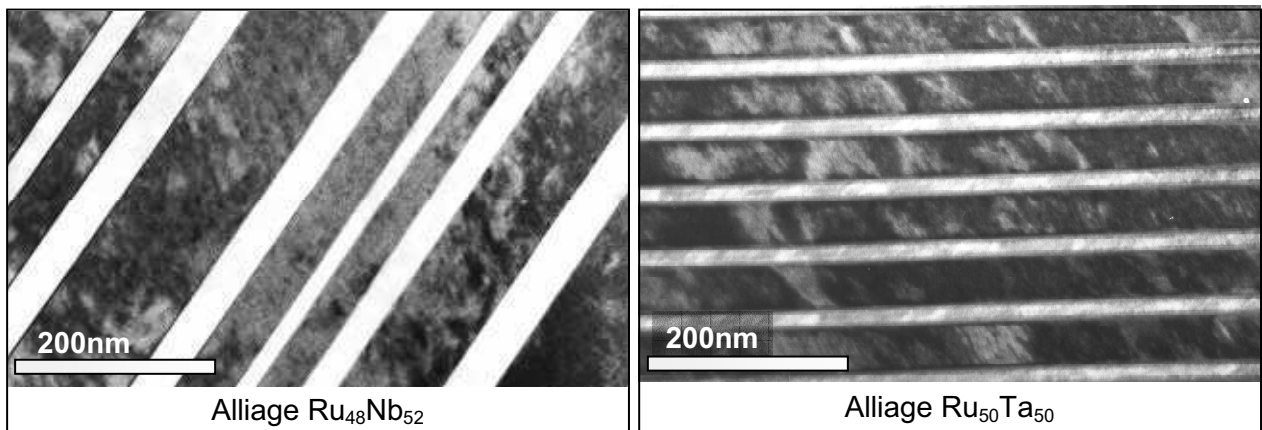


*Figure 4 : Différence entre la microstructure des alliages tétraonaux ( $Ru_{46}Nb_{54}$ ) et monocliniques ( $Ru_{50}Nb_{50}$ )*

La figure 5 et la figure 6 confirment ces microstructures dans les autres alliages tétraonaux et monocliniques.

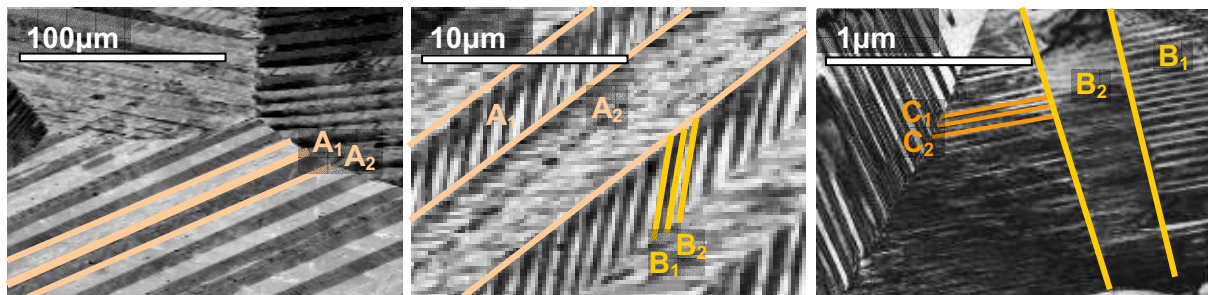


*Figure 5 : Microstructure des alliages tétraonaux*



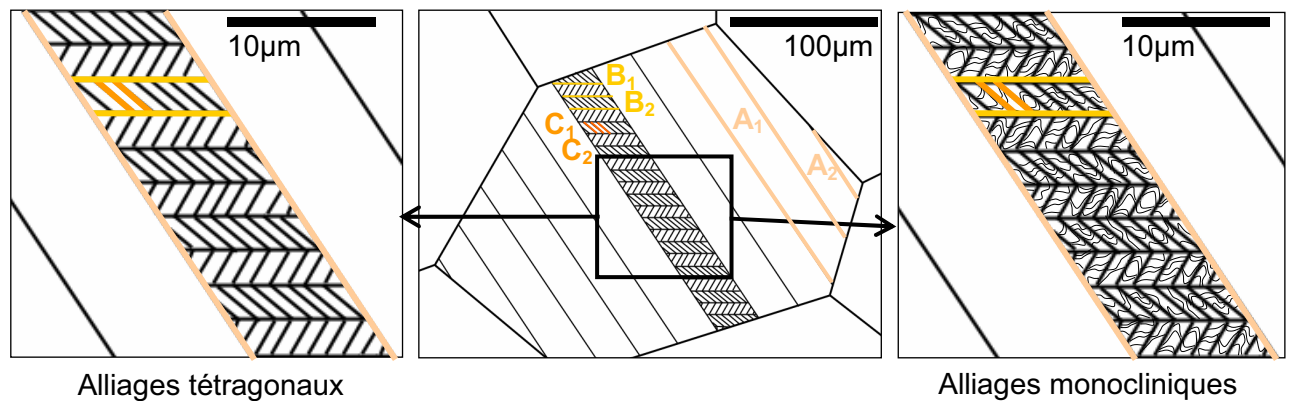
*Figure 6 : Microstructure dans les alliages monocliniques*

Dans les alliages base Ru, il est donc possible d'observer 3 échelles de maclage, comme illustré sur la figure 7. Aux faibles grossissements, le MEB met en évidence un maillage  $A_1/A_2$ . En zoomant, le maillage  $B_1/B_2$  apparaît à l'intérieur des individus de type A. La microscopie électronique en transmission montre que les individus B présentent encore un maillage interne  $C_1/C_2$ .



*Figure 7 : Ru<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub> – les différentes échelles de maillage*

De ce fait, il est possible de schématiser la microstructure des alliages base Ru comme indiqué sur la figure 8.



*Figure 8 : Schéma de la microstructure des alliages base Ru*

Cette première familiarisation avec la microstructure des alliages base Ru se poursuit par une étude plus détaillée des caractéristiques microstructurales.



## II. Etude de la transformation $\beta/\beta'$

La martensite tétragonale se développe au sein de l'austénite. Dans chaque grain, nous observons des plaquettes de quelques microns d'épaisseur (repérées par  $A_1/A_2$ ) qui sont maclées (repérées par  $B_1/B_2$ ) chaque individu ayant une épaisseur de l'ordre de quelques centaines de nanomètre. A une échelle plus fine, ces individus présentent un nouveau maillage (repéré par  $C_1/C_2$ ) avec une taille de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur et ceci représente l'élément de la microstructure ayant la plus petite dimension. Il convient donc de caractériser le système de maillage à cette échelle.

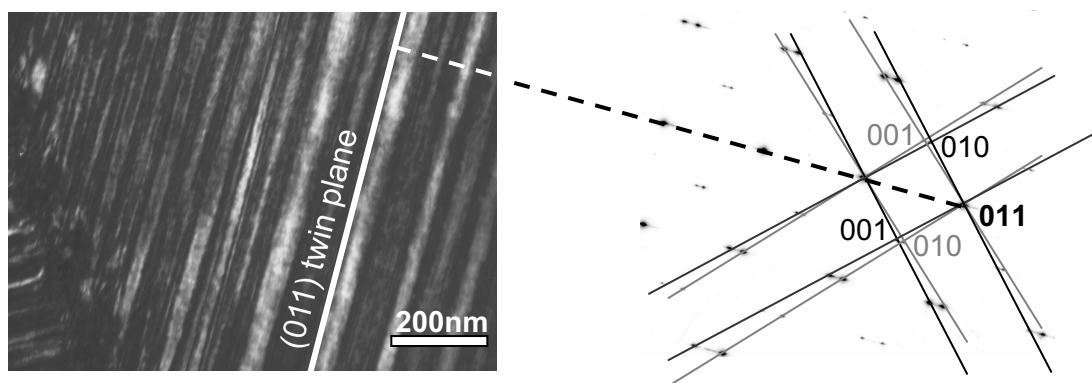
### 1. Détermination du système de maillage dans les alliages tétragonaux

L'étude du mode de maillage des variants est crucial, car de lui dépendent de nombreuses propriétés de mémoire de forme à travers la mobilité des interfaces intervariants.

#### 1.1. Détermination du plan de macle

Lorsque deux variants sont en relation de macle, ils possèdent un plan cristallographique en commun. Afin de mettre ce plan commun en évidence en microscopie électronique en transmission, il faut orienter ces deux variants de façon à ce qu'ils se trouvent tous les deux dans un axe de zone contenant ce plan de macle.

La figure 9 correspond à cette situation. L'image réalisée en champ clair dans l'alliage  $Ru_{46}Nb_{54}$  de structure tétragonale montre deux variants en relation de macle. Sur le cliché de diffraction correspondant, il est possible d'observer des taches dédoublées. Ceci est dû au fait que les figures de diffraction propres à chacun des variants apparaissent sur ce cliché. Chacune de ces figures a pu être attribuée comme un axe de zone  $[100]_t$ . Cependant, toutes les taches ne sont pas dédoublées : il s'agit des taches communes aux deux variants, qui correspondent donc au plan de macle. L'indexation de ce cliché de diffraction permet ainsi de montrer que le maillage se fait selon le plan  $(011)_t$ .



*Figure 9 : Maillage dans l'alliage  $Ru_{46}Nb_{54}$  en axe de zone  $[100]_t$  et cliché de diffraction électronique associé*



## 1.2. Mode de maillage

Il est possible de décrire les différents éléments du maillage en s'inspirant du cisaillement d'une sphère en ellipsoïde comme présenté sur la figure 10. Le plan  $K_1$  est appelé plan de macle ou plan de composition. En dessous de  $K_1$ , on conserve le cristal 1 non cisailé. Par contre, au dessus de  $K_1$ , le cristal 2 a subi un cisaillement dans la direction  $\eta_1$ . Le plan  $K_1$  n'est pas déformé par le cisaillement et chose plus importante, son orientation reste inchangée. Le plan  $S$  perpendiculaire à  $K_1$  contenant la direction  $\eta_1$  est appelé plan de cisaillement. Le cisaillement de la sphère se fait donc parallèlement à  $K_1$  dans la direction  $\eta_1$ . Il existe un plan  $K_2$  que le cisaillement modifie en l'amenant en  $K'_2$ , mais ceci sans le déformer. La direction  $\eta_2$ , intersection des plans  $S$  et  $K_2$  est transformée en la direction  $\eta'_2$ , définie par l'intersection de  $K'_2$  avec  $S$ . **Les éléments  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $\eta_1$  et  $\eta_2$  permettent de définir complètement le maillage.**

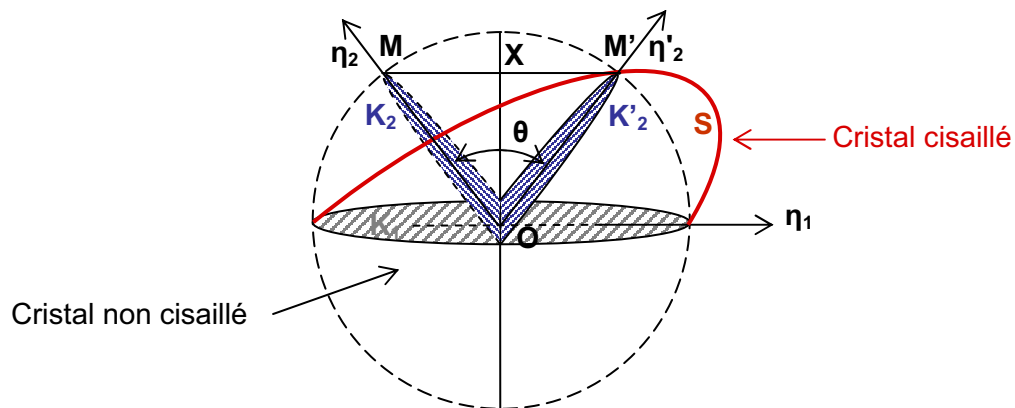


Figure 10 : Cisaillement d'une sphère – définition des éléments de maillage

Par analogie avec le cas d'une sphère cisillée, le maillage opérant dans le système tétragonal peut être schématisé comme indiqué sur la figure 11.

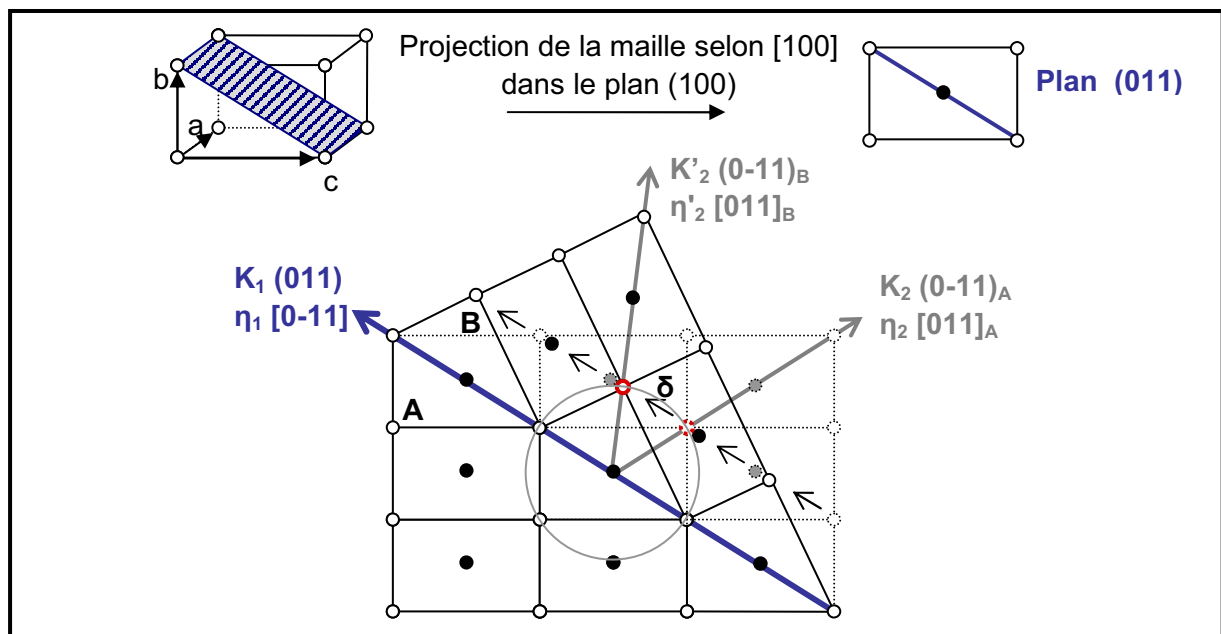


Figure 11 : Cisaillement de la maille tétragonale par le maillage (011) compound

La partie A correspond au cristal non cisailé. Le plan de macle  $K_1$  est le plan (011), comme cela est mis évidence sur la figure 9. Il est alors facile de construire le cristal B, symétrique de A par rapport au plan de composition (011). Pour passer du cristal A au cristal B, il a été nécessaire de déplacer les atomes d'un vecteur  $\delta$  : le cristal est donc cisailé dans la direction, qui appartient au plan (011). Le plan de cisaillement S, perpendiculaire à (011) et contenant  $\eta_1$  [0-11] est donc le plan (100). Il apparaît enfin que le plan (0-11) n'est pas déformé par le cisaillement. La direction [011], intersection de ce plan avec le plan de cisaillement (011), correspond à la direction  $\eta_2$ . Les indices des éléments  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $\eta_1$  et  $\eta_2$  étant tous rationnels, **le mode de maclage est de type (011) compound**.

### 1.3. Amplitude du cisaillement de maclage

L'amplitude  $s$  du cisaillement est mesurée, sur la figure 10, par le rapport  $MM'/OX$ . Or ce rapport est directement relié à l'angle  $\theta$  entre les directions  $\eta_2$  et  $\eta'_2$  comme suit :

$$s = \frac{AA'}{OX} = 2 \tan\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Afin de calculer l'amplitude de cisaillement expérimentalement, on utilise le cliché de diffraction de l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  en axe de zone [100] présenté figure 12. Il faut pour cela mesurer l'angle entre les directions  $\eta_2$  et  $\eta'_2$ , c'est-à-dire entre la direction [011] dans le variant  $v_1$  et la direction [011] dans le variant  $v_2$ . Or, la direction [011] correspond à l'intersection du plan (0-11) avec le plan (100). Le cliché présenté sur la figure 12 étant en axe de zone [100], la tache (0-11) permet de repérer la direction [011] dans le plan (100). La mesure de l'angle  $\theta$  entre les directions  $\eta_2$  et  $\eta'_2$  permet d'estimer l'amplitude expérimentale du cisaillement à  $s_{exp}=0.10$ .

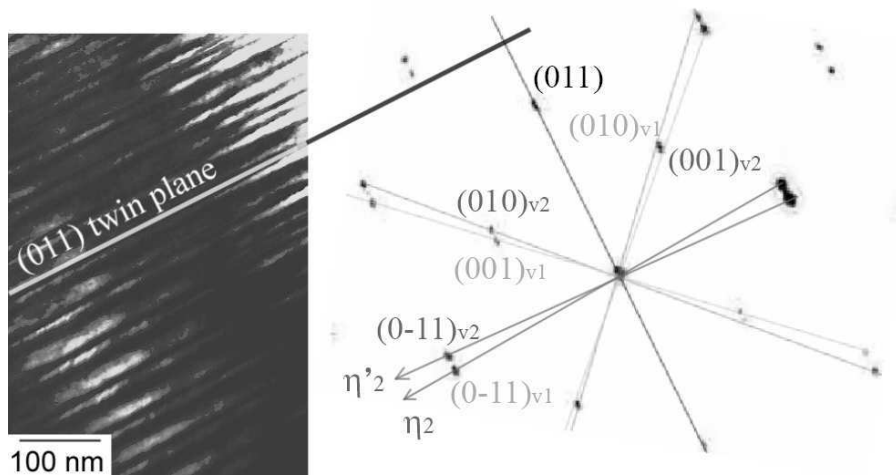
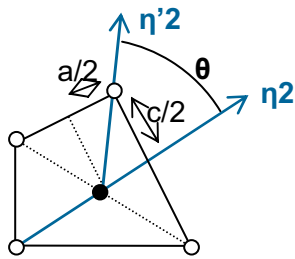


Figure 12 : Alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  – maclage (011) compound en axe de zone [100] et cliché de diffraction électronique

Il est possible de calculer l'amplitude de cisaillement théorique en considérant la maille tétragonale. Il apparaît alors que (figure 13)  $\Theta = 180 - 4 \times \arctan\left(\frac{a}{c}\right)$ .



Alliage	Ru <sub>45</sub> Nb <sub>55</sub>	Ru <sub>46</sub> Nb <sub>54</sub>	Ru <sub>43</sub> Nb <sub>57</sub>
$s_{th}$	0.11	0.17	0.09
$s_{exp}$	0.10	0.14	0.10

*Figure 13 : Amplitude de cisaillement de maillage dans les alliages tétraonaux*

La microstructure étant engendrée par la transformation  $\beta/\beta'$ , il est apparu opportun d'observer cette transformation in situ au microscope électronique en transmission.

## 2. Observation in situ de la transformation $\beta/\beta'$

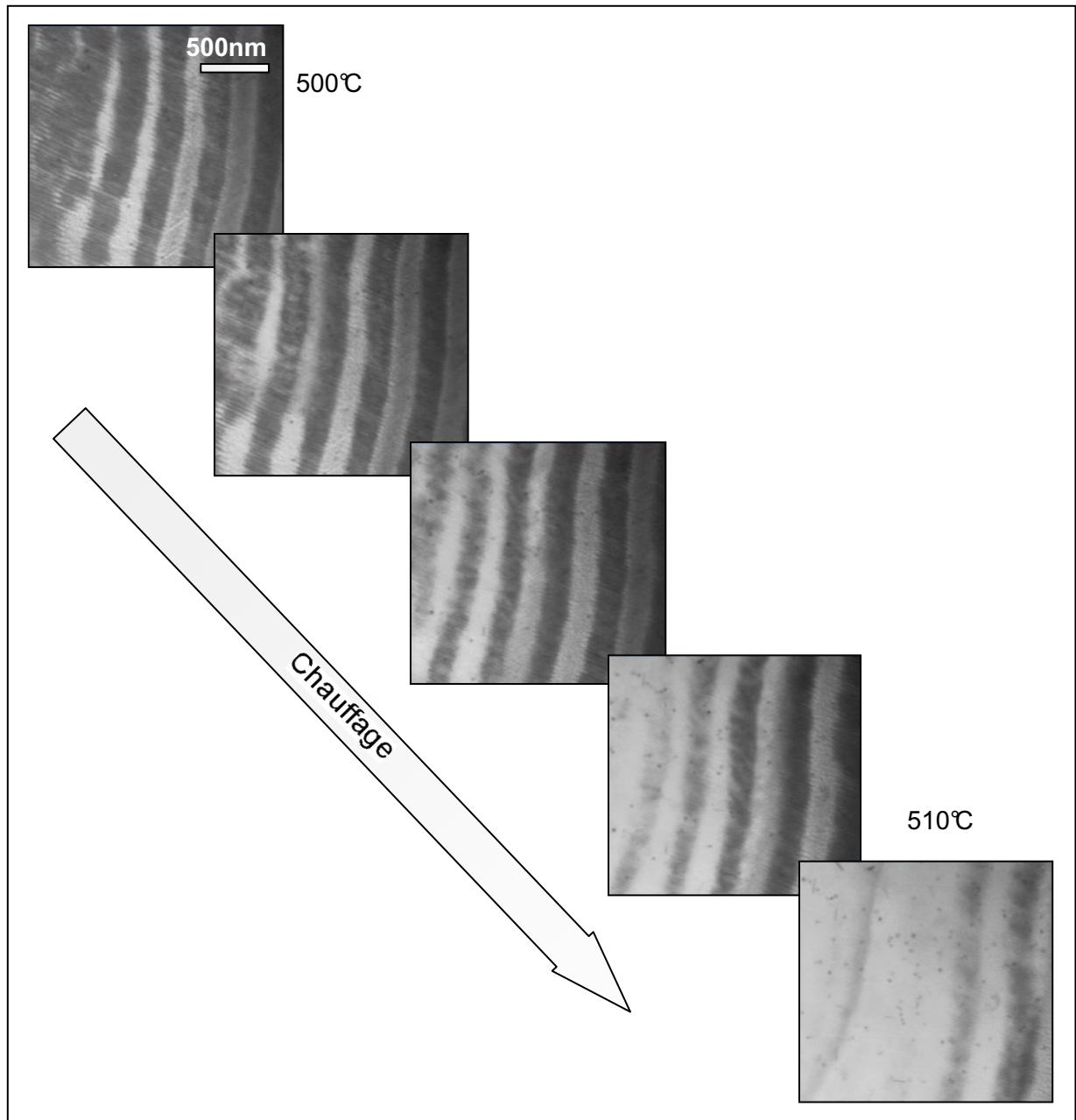
### 2.1. Microscopie électronique en transmission en température

L'observation de lames minces à haute température pose certains problèmes. Il est d'une part difficile de connaître avec exactitude la température au niveau de la lame. D'autre part, le fait de chauffer entraîne généralement une contamination menant à une dégradation de la lame.

Les observations ont été réalisées dans l'alliage Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub> traité 7 jours à 1400°C. Le choix s'est porté sur cet alliage car la transition  $\beta/\beta'$  dans cet alliage opère à la température la plus basse parmi les quatre alliages Ru<sub>50-x</sub>Nb<sub>50+x</sub>. Il est donc possible de chauffer l'alliage dans le domaine de la phase  $\beta$  sans pour autant devoir atteindre une température trop élevée, ce qui permet d'éviter une dégradation trop prononcée de la lame mince.

### 2.2. Réversion de la martensite au chauffage

L'alliage est chauffé au dessus de la température  $A_f$  afin qu'il soit sous forme austénitique. . Lors de ce refroidissement, l'évolution de la microstructure est suivie par microscopie électronique en transmission. Il est ainsi possible d'observer in situ la disparition de la martensite  $\beta'$  dont les différentes étapes sont présentées sur la figure 14. Les différents variants de  $\beta'$  se rétractent au fur et à mesure jusqu'à disparaître.



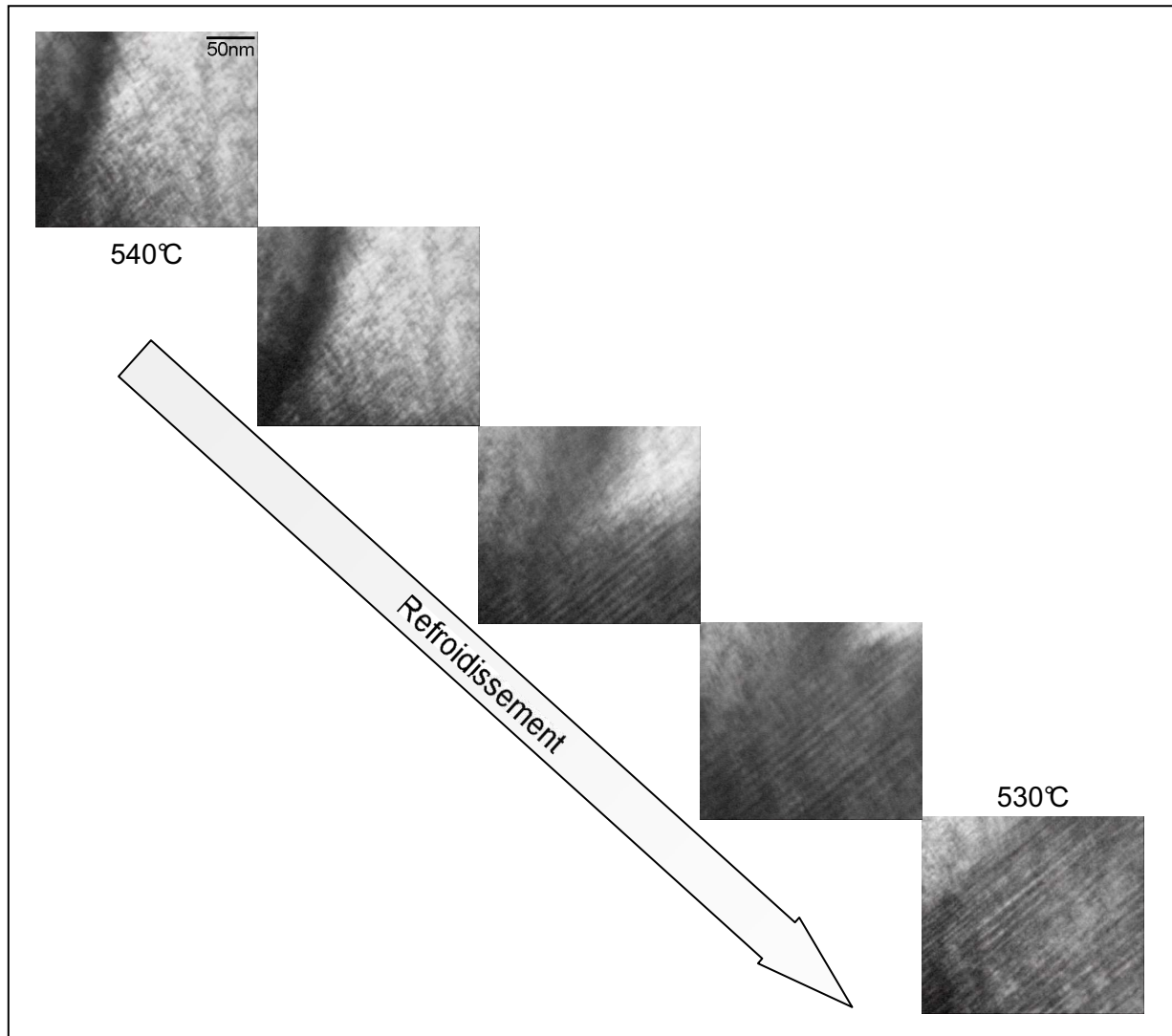
*Figure 14 :  $Ru_{45}Nb_{55}$  – Réversion de la martensite  $\beta'$  en austénite  $\beta$*

### 2.3. Formation de la martensite au refroidissement

L'échantillon est ensuite à nouveau refroidi en dessous de la température d'apparition de la martensite. Il est ainsi possible d'observer in situ la formation de la martensite  $\beta'$ . Les différentes étapes de l'apparition de la martensite sont présentées sur la figure 15.

La formation de la phase  $\beta'$  correspond donc au cas de la formation d'une martensite classique. Ces observations permettent de voir clairement que :

- martensite et austénite coexistent lors de la formation de la martensite : ceci confirme que la transformation de la phase  $\beta \rightarrow \beta'$  est du premier ordre
- le maillage de la martensite opère dès son apparition



*Figure 15 :  $Ru_{45}Nb_{55}$  – Apparition de la martensite  $\beta'$  dans l'austénite  $\beta$*

### **3. Discussion sur la microstructure de la phase $\beta'$**

La microstructure particulière des alliages tétraonaux, constituée à l'échelle la plus petite d'un maillage fin, est directement engendrée par la transformation de la phase haute température  $\beta$  vers la phase tétraonale  $\beta'$ . Comme cela a été exposé dans la partie Bibliographie, le passage du groupe ponctuel  $m\bar{3}m$  au sous-groupe  $4/mmm$  engendre 3 variants qui correspondent aux trois orientations de l'axe 4 selon les trois axes du cube. Ces 3 variants vont s'organiser pour minimiser l'énergie de déformation.

En considérant, comme sur la figure 16, le cas de deux variants engendrés par la transformation et, à côté, le cas de la macle partant d'un variant, il apparaît que la différence est faible du point de vue de l'orientation mais évidemment, les directions cristallographiques parallèles dans le premier cas ne le sont plus dans le second. Il est possible d'envisager que

la macle se forme à partir d'un variant qui a cru pour relaxer les contraintes développées dans l'austénite ou bien que les deux variants de martensite s'associent (pour les mêmes raisons) en développant une petite rotation afin d'être séparés par un plan de plus basse énergie, le plan  $K_1$  où les atomes sont en coïncidence.

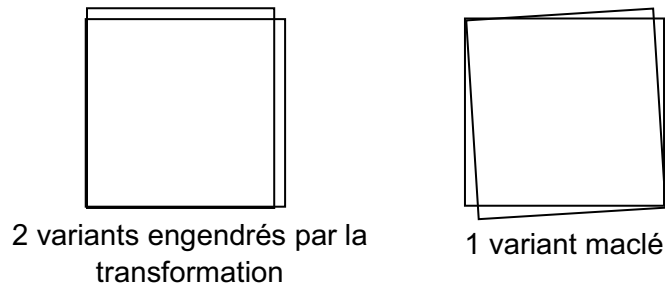


Figure 16 : Variants engendrés par la transformation vs variants en relation de macle

Toujours est-il que la déformation à réseau invariant qui intervient lors de la transformation martensitique est réalisée par un maillage de type (011) compound et que le cisaillement  $s$  associé à ce mode de maillage est assez faible ( $s=0,10$ ). A titre de comparaison, l'amplitude de cisaillement du maillage [011] type II de la martensite B19' dans un alliage NiTi est de l'ordre de 0,28. Par contre, le cisaillement du maillage (011) compound de la martensite B19 dans un alliage NiTiCu est de l'ordre de 0,11 [71]. Or des mesures de frottement intérieur ont montré que l'amortissement lié à la transformation  $B2 \rightarrow B19$  dans un NiCuTi est bien plus important que celui associé à la transformation  $B2 \rightarrow B19'$  dans un NiTi [72][73][74]. D'après Yoshida et al [73], ce fort amortissement associé aux alliages NiTiCu s'explique par le cisaillement de maillage plus faible dans la martensite B19 qui fait les macles sont plus mobiles dans la martensite B19 que dans la B19'.

Le cisaillement de maillage dans les alliages tétraonaux étant similaire à celui observé dans les alliages NiTiCu, on peut s'attendre à de bonnes propriétés en terme d'effet amortissant dans ces alliages lors de la transformation martensitique.

La microstructure des alliages tétraonaux a été présentée ici en détail. Dans les alliages monocliniques, l'existence d'une deuxième transformation qui engendre la phase  $\beta''$  à partir de la phase tétraonale  $\beta'$  contribue sans doute à modifier la microstructure créée lors de la transformation  $\beta/\beta'$ .

### III. Etude de la transformation $\beta'/\beta''$

La martensite  $\beta''$  se développe à partir de la martensite  $\beta'$  pour un certain nombre d'alliages donc à partir d'une microstructure issue de la première transformation qui voit passer la phase haute température cubique  $\beta$  à la phase tétragonale  $\beta'$ . Des variants d'orientation et de translation sont attendus.

#### 1. Analyse de la microstructure de la martensite $\beta''$

Lors de la transformation  $\beta' \rightarrow \beta''$ , chaque variant de martensite  $\beta'$  donne naissance à 4 variants d'orientation de martensite  $\beta''$ . En effet, compte tenu des relations d'orientation entre ces deux phases (l'axe binaire de la phase monoclinique est parallèle à une direction  $[110]_t$ , c'est-à-dire à un binaire de la phase tétragonale), il existe un sous-groupe commun aux groupes ponctuels  $4/mmm$  (pour la phase  $\beta'$ ) et  $2/m$  (pour la phase  $\beta''$ ) qui n'est autre que le groupe  $2/m$  d'ordre 4 (figure 17). Donc le passage du groupe  $4/mmm$  d'ordre 16 au sous-groupe  $2/m$  engendre  $16/4=4$  variants d'orientation.

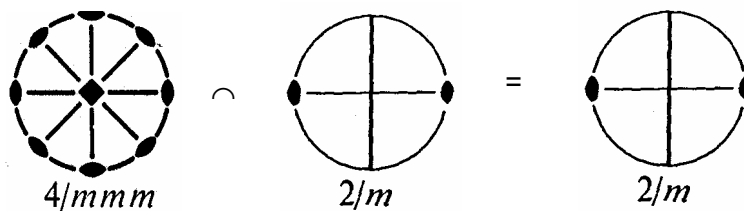


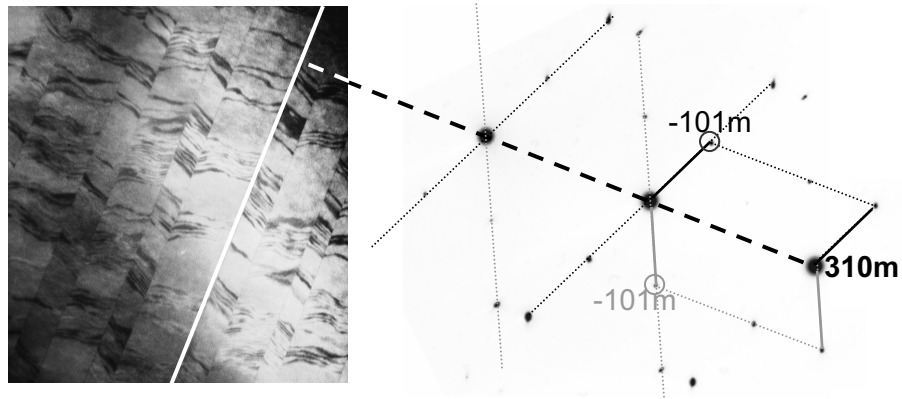
Figure 17 : Sous-groupe commun aux groupes ponctuels  $4/mmm$  et  $2/m$

Comme la martensite  $\beta''$  apparaît à partir de la martensite  $\beta'$ , la microstructure devrait consister en l'arrangement de variants d'orientation de  $\beta''$  (en relation de macle) à l'intérieur de l'espace correspondant aux variants de plus petite taille de l'ancienne phase  $\beta'$ .

Or, si nous comparons, à l'échelle du microscope électronique en transmission les microstructures à température ambiante des alliages selon les deux phases, nous constatons que la taille des plaquettes les plus petites est comparable (figure 4). On peut donc faire l'hypothèse que la transformation de  $\beta'$  en  $\beta''$  s'est effectuée avec l'apparition d'un unique variant de  $\beta''$  à l'intérieur de chaque plaquette de  $\beta'$ .

Néanmoins, il apparaît clairement que les plaquettes de  $\beta''$  sont encore en relation de macle avec de ce fait, l'ancien interface (plan de macle précédemment analysé en  $\beta'$ ), comme interface entre elles et donc plan de macle. Il est donc opportun de caractériser le maclage dans les alliages monocliniques.

L'indexation du cliché de diffraction de la figure 18 permet d'attribuer la tache commune aux deux variants à la réflexion  $(310)_m$ .



*Figure 18 : Maclage dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  et cliché de diffraction électronique associé*

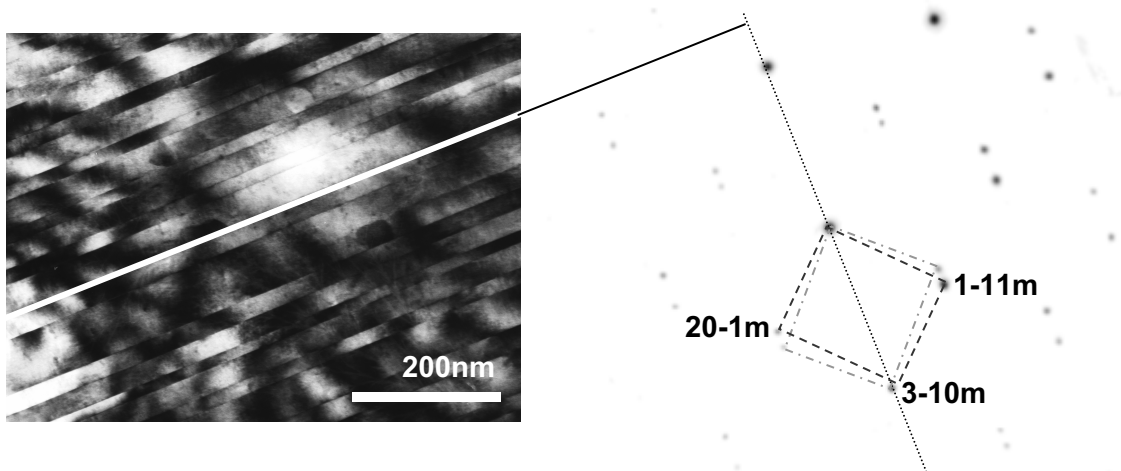
En utilisant la matrice  $T^{-1}$  déterminée au chapitre 3 permettant de passer des vecteurs de  $\beta''$  à ceux de  $\beta'$ , il est intéressant de déterminer si le plan  $(310)_m$  correspond à un plan particulier du système tétragonal :

$$1/6 \begin{pmatrix} 1 & -3 & 2 \\ -1 & -3 & -2 \\ 2 & 0 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Le plan  $(310)_m$  correspond donc au plan  $(0-11)_t$ . Or ce plan est précisément le plan de macle du système tétragonal.

Cette même configuration se retrouve dans d'autres alliages. La figure 19 montre le maclage dans l'alliage  $Ru_{48}Nb_{52}$ . Sur le cliché de diffraction de la figure 19, la tache commune aux deux variant est attribuée à la réflexion  $(3-10)_m$ . Le plan  $(3-10)_m$  correspond au plan  $(101)_t$  qui est un plan de macle du système tétragonal.

$$1/6 \begin{pmatrix} 1 & -3 & 2 \\ -1 & -3 & -2 \\ 2 & 0 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1/6 \begin{pmatrix} 6 \\ 0 \\ 6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$



*Figure 19 : Maclage dans l'alliage  $Ru_{48}Nb_{52}$  et cliché de diffraction électronique associé*



Ces observations confirment donc l'hypothèse qu'un variant unique de phase monoclinique est engendré dans chaque plaquette de phase tétragonale et que l'ancienne alternance des macles dans  $\beta'$ , séparées par les plans de macle de type  $(101)_{\beta'}$ , est simplement remplacée, après la seconde transformation martensitique, par l'alternance de macles dans  $\beta''$ , séparées par les mêmes interfaces de type  $(310)_{\beta''}$ .

Ces observations permettent de faire aussi une hypothèse sur la seconde transformation martensitique. En effet, une telle transformation « monovariant » peut s'expliquer en prenant en compte l'assistance de champs de contraintes (déformations) internes qui, lorsque la température de transformation de  $\beta'$  en  $\beta''$  est atteinte, vont favoriser un variant unique dans chaque plaquette. Le maillage, à la plus petite échelle de  $\beta'$ , permet de relaxer au mieux les contraintes internes et de justifier les plans d'interface entre variants. Néanmoins, une certaine déformation élastique subsiste, qui deviendra une contribution à la force motrice lors de la réversion de la martensite. Ces déformations élastiques existent dans les deux variants de macle de  $\beta'$  et, bien sûr se reproduisent à l'identique par l'alternance des variants  $\beta''$  maintenant cette relation de macle. Ainsi, la croissance préférentielle des deux variants de  $\beta''$  se reproduira avec l'alternance issue de  $\beta'$  et le même maillage reliera les individus successifs. Le maintien des relations de macles dans  $\beta''$  se justifie facilement en comparant les plans  $(310)_{\beta''}$  et  $(011)_{\beta'}$ . L'observation de la succession de ces plans a été réalisée grâce au logiciel JEMS (figure 20). Il permet de choisir l'orientation du cristal observé et de réaliser des coupes successives du réseau atomique en progressant selon une direction donnée. Le réseau de  $\beta'$  est orienté selon la direction  $[011]_{\beta'}$  de façon à observer l'empilement des plans correspondant. Des observations similaires sont réalisées pour les plans  $(310)_{\beta''}$ . Il apparaît que la transformation des plans  $(011)_{\beta'}$  en plans  $(310)_{\beta''}$  se traduit par une distorsion très faible. La similitude de ces plans permet au plan  $(310)_{\beta''}$  de maintenir les relations de macles de  $\beta'$  dans  $\beta''$ .

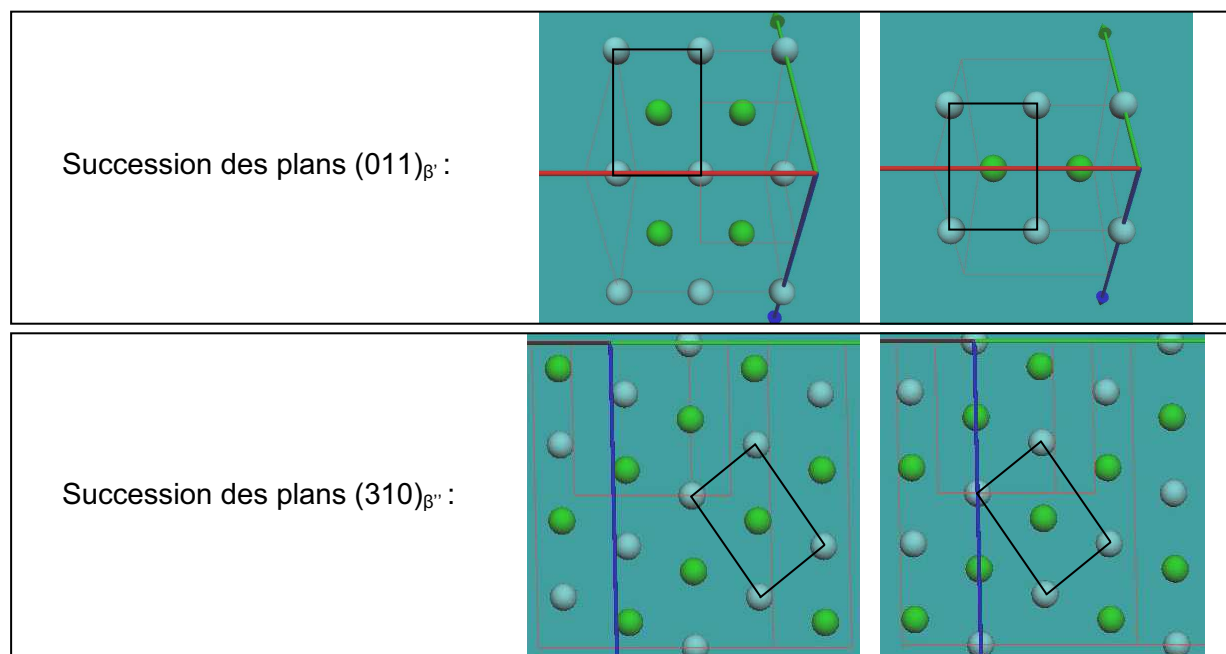


Figure 20 : Comparaison des plans  $(310)_{\beta''}$  et  $(011)_{\beta'}$

A l'intérieur de chaque variant de  $\beta'$  ne se forme qu'un unique variant d'orientation de  $\beta''$ . Finalement, en mode image, ce qui caractérise les plaquettes de  $\beta''$  par rapport à celles de  $\beta'$ , ce sont les parois qui les traversent.

## 2. *Parois de translation*

### 2.1. Variants d'orientation et variants de translation

Si nous admettons la formation d'un simple variant de  $\beta''$  par plaquette de  $\beta'$ , sous l'effet de l'assistance du champ de contrainte (déformation) local, rien n'empêche la formation de variants de translation de même orientation. Lorsque leur croissance s'achève et qu'ils parviennent au contact, soit ils sont en phase et donnent un variant unique, soit ils ne le sont pas et ils développent deux variants de même orientation mais séparés par une paroi de translation. En microscopie électronique, en mode image, un contraste souligne l'existence de la paroi mais, contrairement au cas des variants d'orientation, le fond continu est identique dans les deux individus, ce qui confirme qu'ils ont la même orientation. C'est bien ce qui est observé à l'intérieur des plaquettes (figure 21).

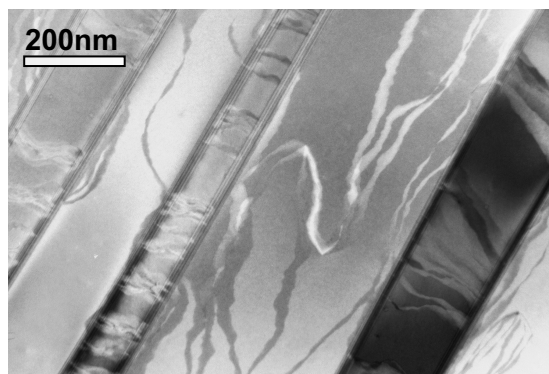


Figure 21 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Parois de translation

Nous avons établi la correspondance entre les vecteurs de base des deux phases. ( $b_{\beta''}$  est l'axe binaire du monoclinique, donc orthogonal aux deux autres axes) :

$$\mathbf{a}_{\beta''} = \mathbf{a}_{\beta'} - \mathbf{b}_{\beta'} + 2\mathbf{c}_{\beta'}$$

$$\mathbf{b}_{\beta''} = -\mathbf{a}_{\beta'} - \mathbf{b}_{\beta'}$$

$$\mathbf{c}_{\beta''} = \mathbf{a}_{\beta'} - \mathbf{b}_{\beta'} - \mathbf{c}_{\beta'}$$

Le déterminant de la matrice de transformation  $\begin{pmatrix} 1 & -1 & 2 \\ -1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & -1 \end{pmatrix}$  est égal à 6. La maille de  $\beta''$

est donc six fois plus grande que celle de  $\beta'$ . Six domaines distincts de translation sont attendus, déduits les uns des autres par cinq parois de translation différentes.

### 2.2. Vecteurs de translations

La maille de  $\beta''$  étant six fois plus grande que celle de  $\beta'$ , il est clair que, lors de la transformation de  $\beta'$  en  $\beta''$ , des éléments de symétrie de  $\beta'$  sont perdus, notamment des translations. Le groupe de translation de  $\beta''$  est sous groupe de celui de  $\beta'$ .

Il est possible de retrouver les translations de  $\beta'$  qui ne sont pas des translations de  $\beta''$ . Pour cela, observons la maille de  $\beta''$  dans laquelle il est possible d'inscrire la maille de  $\beta'$  (figure 22). La maille de  $\beta''$  est représentée ici selon la direction  $[010]_{\beta''}$ . On peut voir que le plan  $(010)_{\beta''}$  coïncide avec le plan  $(\bar{1}\bar{1}0)_{\beta'}$ .

Dans une maille de  $\beta''$ , il existe deux types de plan  $(010)_{\beta''}$  présentant des configurations atomiques différentes séparés par  $\frac{1}{2} b_{\beta''}$ . Il est possible de différencier, dans ces deux types de plans, les atomes qui correspondent à des translations de  $\beta''$  et  $\beta'$  et les atomes correspondant à des translations de  $\beta'$  uniquement.

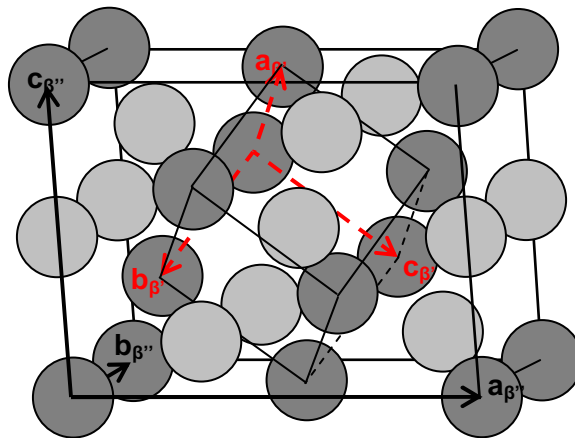


Figure 22 : Maille de  $\beta'$  inscrite dans la maille de  $\beta''$

La figure 23 correspond au premier type de plan  $(010)_{\beta''}$ . Les noeuds rouges sont des noeuds du réseau de  $\beta'$  et peuvent donc être déduits les uns des autres par des translations de  $\beta'$ . La projection de ce réseau est réalisée sur le plan  $(010)_{\beta''}$  avec une indexation dans  $\beta'$ . Il est ainsi possible d'associer un vecteur de translation de  $\beta'$  à chacun des noeuds rouges. Il apparaît que les translations  $[1\bar{1}2]_{\beta'}$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]_{\beta'}$  et  $[2\bar{2}1]_{\beta'}$  sont à la fois des translations de  $\beta'$  et  $\beta''$ . Ce n'est pas le cas des translations  $[1\bar{1}1]_{\beta'}$  et  $[1\bar{1}0]_{\beta'}$ .

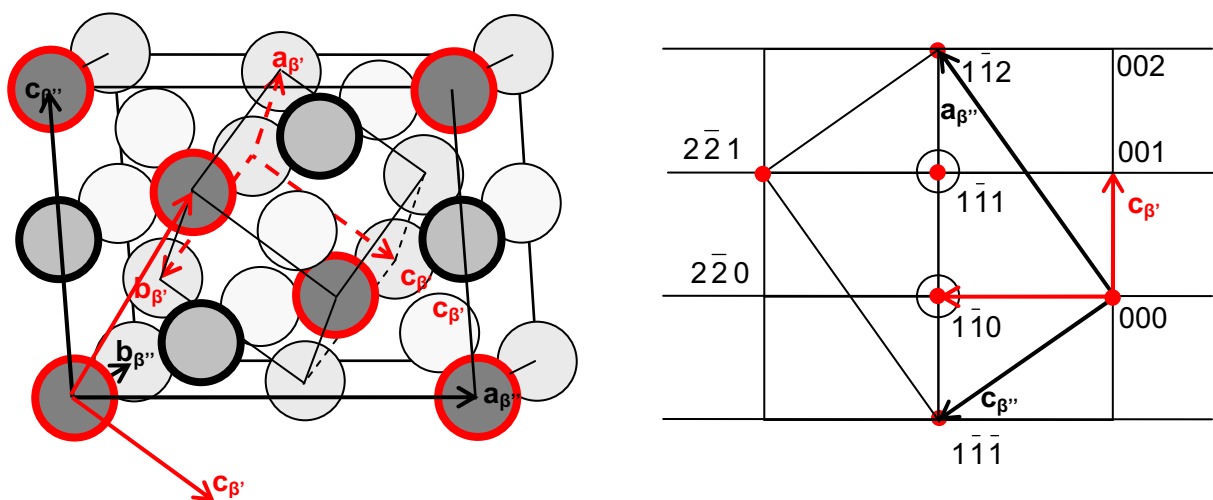


Figure 23 : Projection des réseaux de  $\beta'$  et  $\beta''$  dans le plan  $(010)_{\beta''}$

Le même travail est entrepris pour le deuxième type de plan  $(010)_{\beta''}$  décalé de  $\frac{1}{2} b_{\beta''}$  par rapport au premier. Il est ainsi possible de mettre en évidence trois vecteurs de translations de  $\beta'$  qui ne sont pas des translations de  $\beta''$  :  $[0\bar{1}0]_{\beta'}$ ,  $[1\bar{2}1]_{\beta'}$  et  $[0\bar{1}1]_{\beta'}$ .

NB : la translation  $[1\bar{2}0]_{\beta'}$  n'est pas retenue car le noeud rouge qui lui est associé est le même que celui correspondant à la  $[0\bar{1}1]_{\beta'}$ . On peut également noter que  $[1\bar{2}0]_{\beta'} = [0\bar{1}0]_{\beta'} + [1\bar{1}0]_{\beta'}$ .

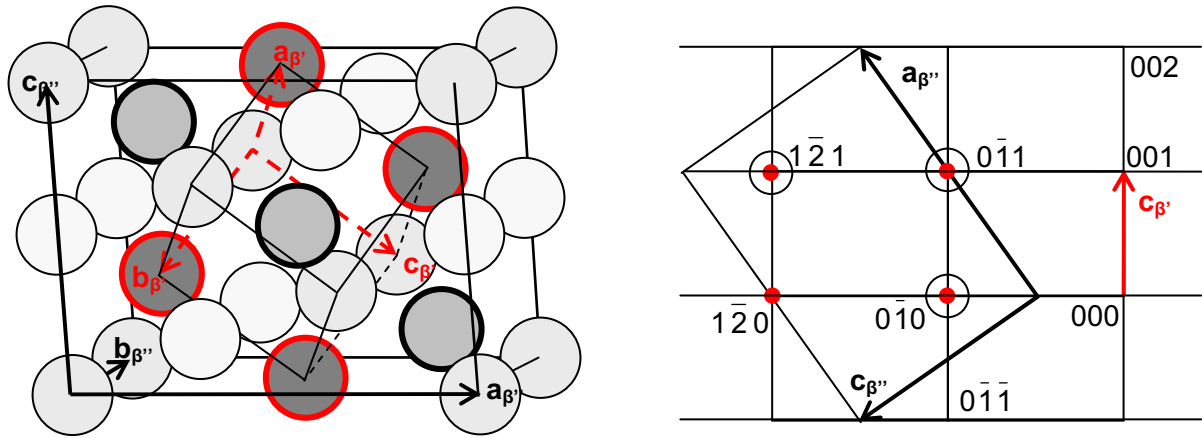


Figure 24 : Projection des réseaux de  $\beta'$  et  $\beta''$  dans le plan  $(010)_{\beta'}$  décalé de  $\frac{1}{2}b_{\beta''}$

Cinq translations de  $\beta'$  qui ne sont pas des translations de  $\beta''$  ont été mis en évidence. Le groupe de translation  $T_{\beta''}$  de  $\beta''$  étant sous groupe de celui de  $\beta'$ , il est donc possible de faire la décomposition du groupe  $T_{\beta'}$  en complexes associés du sous groupe  $T_{\beta''}$ . Cela donne (en indexant en phase  $\beta'$ ) :

$$T_{\beta'}(a_{\beta'}, b_{\beta'}, c_{\beta'}) = [(1|000) + (1|1\bar{1}1) + (1|1\bar{1}0) + (1|010) + (1|1\bar{2}1) + (1|0\bar{1}1)] T_{\beta''}(a_{\beta''}, b_{\beta''}, c_{\beta''})$$

avec  $T_{\beta''}(a_{\beta''}, b_{\beta''}, c_{\beta''}) = T_{\beta'}(a_{\beta'} - b_{\beta'} + 2c_{\beta'}, -a_{\beta'} - b_{\beta'}, a_{\beta'} - b_{\beta'} - c_{\beta'})$  et en rappelant que l'opération de translation est notée  $(1|\mathbf{t})$  où 1 est l'opération identité et  $\mathbf{t}$  est le vecteur de translation.

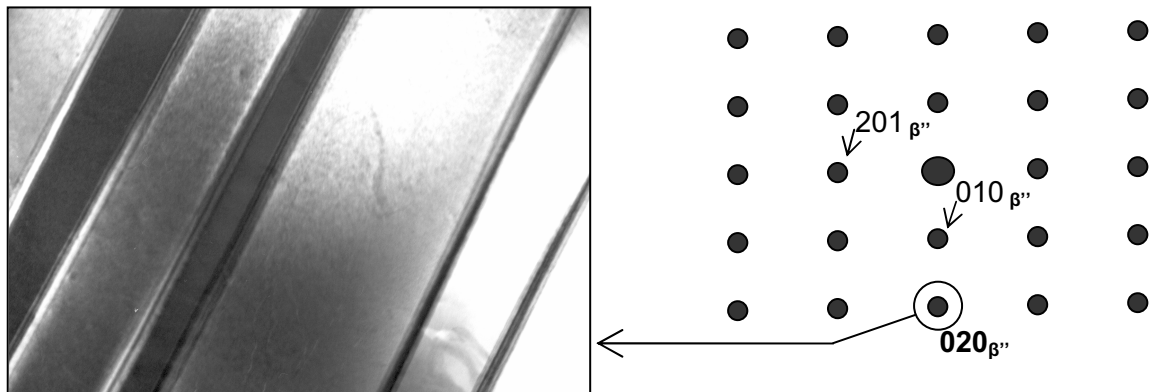
Ici, les indices des translation sont repérées par rapport au référentiel de  $\beta'$ . Il faut donc les convertir dans celui de  $\beta''$ . Nous avons alors :

Vecteur de translation exprimé dans $\beta'$		Vecteur de translation exprimé dans $\beta''$
$1\bar{1}1$	→	$2/3 \ 0 \ 1/3$
$1\bar{1}0$	→	$1/3 \ 0 \ 2/3$
$0\bar{1}0$	→	$1/6 \ 1/2 \ 1/3$
$1\bar{2}1$	→	$5/6 \ 1/2 \ 2/3$
$0\bar{1}1$	→	$1/2 \ 1/2 \ 0$

Les parois séparant les variants de translation de  $\beta''$  doivent donc correspondre aux vecteurs présentés ci-dessus.

### 2.3. Etude des parois par microscopie conventionnelle

Des observations par MET conventionnel peuvent être réalisées en champ sombre, afin de mettre en évidence des modifications du contraste associées aux parois selon la réflexion utilisée. La difficulté vient de ce que l'interprétation du contraste est simple seulement dans le cas de la diffraction en rangée systématique, ou en cas de diffraction avec l'axe de zone parallèle au vecteur de translation. L'extinction des parois permet alors de déterminer le vecteur de translation.



*Figure 25 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Extinction des parois de translation en champ sombre*

La figure 25 présente une image en champ sombre réalisée à l'aide de la réflexion  $\mathbf{g}$   $[020]$  sélectionnée sur le cliché de diffraction en axe de zone  $[10\bar{2}]_{\beta''}$ . L'image en champ clair correspondante a été présentée sur la figure 21. La direction d'axe de zone est perpendiculaire au vecteur de translation  $[2/3 \ 0 \ 1/3]$  et le produit scalaire  $\mathbf{g} \cdot [10\bar{2}]$  est nul. Ceci est en accord avec le fait que le vecteur  $[2/3 \ 0 \ 1/3]$  serait le vecteur de translation associé à la paroi observée.

Les observations en champ sombre restent cependant difficiles. D'une part, les plaquettes sont étroites, d'autre part, le pas du réseau réciproque de  $\beta''$  est petit ce qui rend délicat l'obtention de conditions de diffraction de qualité pour réaliser les images. Nous avons donc choisi de travailler à partir d'images obtenues en mode haute résolution avec la technique d'analyse de Fourier dite de la phase locale

### 2.4. Observation des parois par microscopie haute résolution

#### 2.4.a. Principe

Les images digitalisées sont traitées avec le logiciel Digital micrograph. La technique de la phase locale, développée par M. J. Hÿtch (il s'agit d'un ensemble de macros à incorporer dans Digital micrograph), part d'un principe bien connu de la diffraction. Dans le cas de la microscopie électronique, nous avons accès aux informations dans les deux espaces. Dans l'espace direct, nous obtenons les images et dans l'espace réciproque, nous avons les diffractions associées. Or la correspondance entre ces deux espaces s'obtient par action de la transformation de Fourier. Celle-ci opère naturellement dans le microscope électronique entre plan de diffraction et plan image de la lentille objectif (conditions de diffraction à l'infini) et, à partir d'une image haute résolution numérisée, un code de transformation de Fourier

permet d'accéder au spectre de puissance (diffraction). L'utilisation de technique numérique permet de s'affranchir de ce qui fut longtemps considéré comme une véritable catastrophe par les expérimentateurs. En effet, l'acquisition expérimentale du diagramme de diffraction passe nécessairement par une mesure avec pour conséquence que nous obtenons, non pas les amplitudes complexes diffractées, mais les intensités. Il en résulte la perte de la phase associée, donc un appauvrissement de l'information. Or quand la transformation de Fourier est réalisée par un code de calcul, l'ordinateur possède dans sa mémoire, pour chaque pixel correspondant à une position de l'espace réciproque (ici dans un plan) l'amplitude complexe de la contribution pour cette position et si, lorsque nous formons sur l'écran le spectre de puissance (distribution d'intensités diffractées et diffusées), les phases sont perdues, nous avons aussi la possibilité de former sur l'écran l'image des phase locales. Cette technique possède une puissance remarquable pour analyser les images.

Dans notre cas de parois de translation dans des alliages, l'image haute résolution est généralement bruitée ce qui rend les mesures des positions dans l'espace direct difficiles. Par contre, si on se souvient qu'à une translation dans l'espace direct correspond un déphasage dans l'espace réciproque, l'analyse de la phase locale permettra d'extraire l'information pertinente sur les translations. Afin de comprendre cette méthode, il convient brièvement d'en rappeler les bases.

Le contraste des images HR est obtenu par l'interférence des faisceaux sélectionnés par un grand diaphragme. Dans le cas d'un cristal parfait, l'intensité  $I(\mathbf{r})$  de l'image peut s'écrire sous la forme de la série de Fourier suivante:

$$I(\mathbf{r}) = \sum_g I_g \exp\{2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}\} \quad (1)$$

où  $\mathbf{g}$  sont les vecteurs du réseau réciproque et  $I_g$  sont les composantes de Fourier correspondant dont l'amplitude et la phase ne dépendent pas de la position  $\mathbf{r}$  ; toute l'information est concentrée dans les taches de Bragg et les composantes de Fourier.

Dans le cas d'un cristal imparfait, les défauts présents ou les champs de déplacement donnent une information autour de ces taches. L'effet de ces défauts peut être décrit en autorisant la composante de Fourier  $I_g$  à prendre une valeur locale  $I_g(\mathbf{r})$  qui dépend de la position  $\mathbf{r}$  :

$$I(\mathbf{r}) = \sum_g I_g(\mathbf{r}) \exp\{2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}\} \quad (2)$$

et les composantes de Fourier locales s'écrivent :

$$I_g(\mathbf{r}) = A_g(\mathbf{r}) \exp\{iP_g(\mathbf{r})\} \quad (3)$$

L'amplitude  $A_g(\mathbf{r})$  représente le degré local de contraste d'un ensemble particulier de franges  $\mathbf{g}$  et  $P_g(\mathbf{r})$  donnent leur position par rapport au cristal parfait choisi comme référence. Les images de phase locales,  $P_g(\mathbf{r})$ , présentent des propriétés particulièrement intéressantes : le déplacement des positions atomiques peut être considéré comme un vecteur  $\mathbf{g}$  local particulier ou comme un champ de déplacement.

La modification d'un vecteur  $\mathbf{g}$  au travers d'une interface peut s'écrire ainsi :  $\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{g} + \Delta\mathbf{g}(\mathbf{r})$ . Cette modification se traduit par un changement des paramètres de maille, d'orientation (par

exemple, si l'interface en question est un joint de grain) ou les deux. L'intensité associée à un ensemble de franges particulier s'exprime ainsi :

$$I_g \exp \{2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r} + P_g\} \rightarrow I_g \exp \{2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r} + 2\pi i \Delta \mathbf{g}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{r} + P_g\} \quad (4)$$

Par comparaison avec l'équation (3), la fonction de phase des positions peut s'écrire :

$$P_g(\mathbf{r}) = 2\pi \Delta \mathbf{g}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{r} \quad \text{et donc} \quad \nabla P_g(\mathbf{r}) = 2\pi \Delta \mathbf{g}(\mathbf{r}) \quad (5)$$

Dans le cas d'un champ de contrainte local, le déplacement des rangées atomiques dans l'image s'exprime par un champ de déplacement. Il est alors possible de montrer qu'un champ de déplacement, associé à un certain ensemble de plans réticulaires est directement relié à la phase :

$$P_g(\mathbf{r}) = -2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}) \quad (6)$$

En combinant l'information de deux plans,  $\mathbf{g}_1$  et  $\mathbf{g}_2$ , le champ de déplacement bidimensionnel est obtenu :

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2\pi} [P_{g_1}(\mathbf{r}) \mathbf{a}_1 + P_{g_2}(\mathbf{r}) \mathbf{a}_2] \quad (7)$$

où  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$  représentent le réseau de l'espace direct correspondant aux vecteurs  $\mathbf{g}_1$  et  $\mathbf{g}_2$  du réseau réciproque.

#### 2.4.b. Images de phase

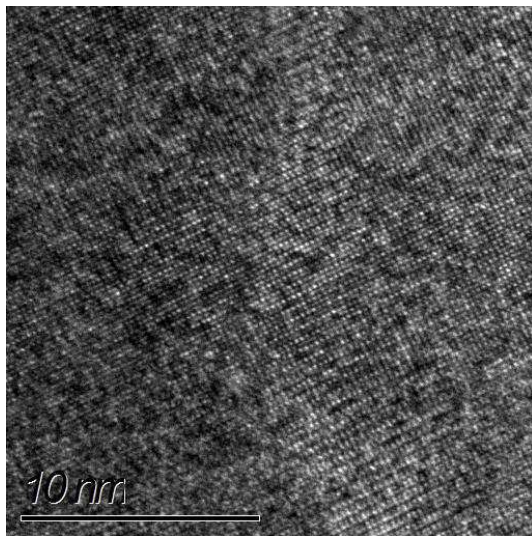
L'utilisation des images de phase pour l'analyse des images haute résolution des parois de translation observées dans la phase  $\beta''$  est illustrée sur la figure 26. L'image analysée a été obtenue en observant la structure selon la direction  $[20-1]_{\beta''}$  ce qui permet de visualiser l'empilement des plans  $(010)_{\beta''}$  et  $(102)_{\beta''}$  de la martensite  $\beta''$ .

Sur l'ensemble de l'image enregistrée, la zone analysée correspond à celle où la paroi apparaît verticale. Le spectre de puissance (figure 26 b) nous permet de sélectionner une réflexion pour laquelle nous allons cartographier la phase (figure 26 c et d). Sur cette cartographie, la zone qui a été utilisée comme référence est délimitée par un rectangle en pointillé en haut à gauche de l'image.

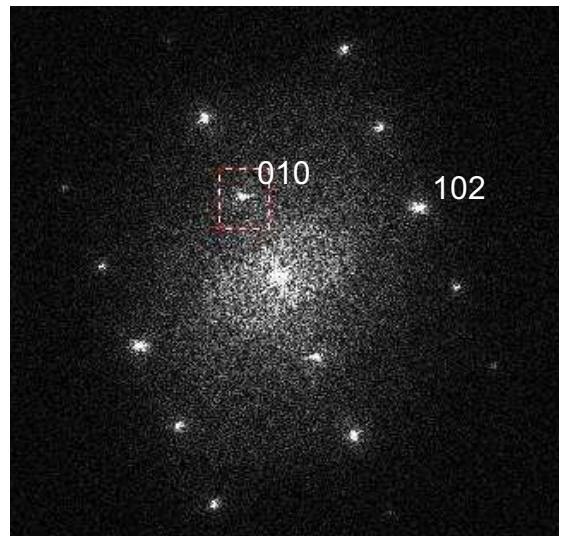
Le niveau de gris de l'image de phase est constant de part et d'autre de la paroi mais change brutalement lorsque l'on traverse celle-ci. L'amplitude du déphasage  $\Delta\phi(\mathbf{g}_1)$  mesurée sur le profil lorsque l'on traverse la paroi est de 3 radians (figure 26 e). D'après l'équation (6) ce déphasage correspond au produit scalaire  $2\pi \mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{R}$ , ce qui donne pour la réflexion  $\mathbf{g}_1=010$  :  $\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{R} = 3/2\pi \approx 1/2$ .

La même procédure pour la réflexion  $\mathbf{g}_2 = 102$  donne  $\mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{R} = 1/2\pi = 0.16$  soit  $1/6$ . En comparant ces résultats avec les valeurs du tableau 1 qui récapitule les résultats des produits scalaires entre vecteurs faute possibles et réflexions utilisées dans cette image, nous pouvons déduire que la paroi analysée dans cette image est associée à une translation  $1/6[132]_{\beta''}$ . Cette paroi est donc bien une paroi qui sépare deux sous-variants de translation de la phase  $\beta''$ .

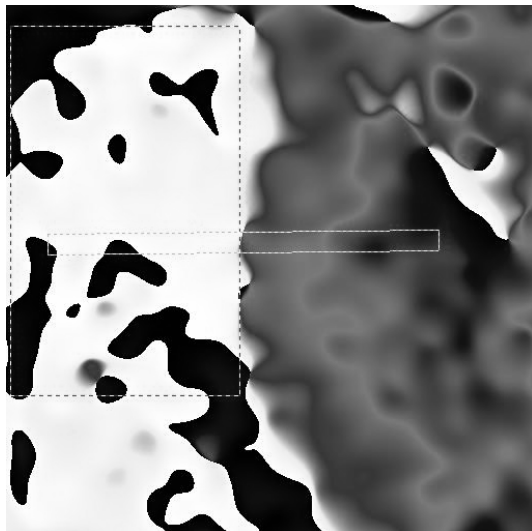




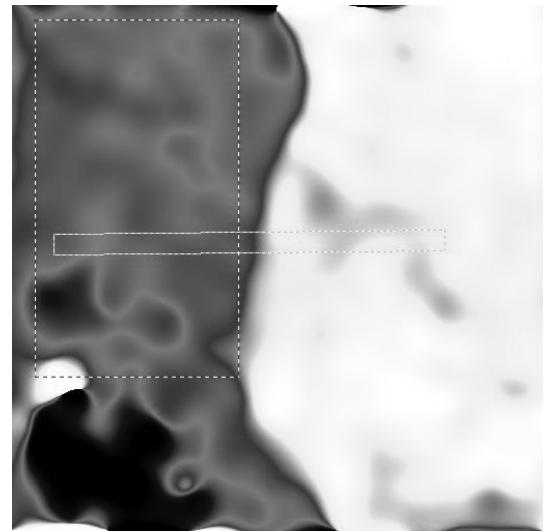
a) Image HR d'une paroi selon la direction  $[20-1]$  de  $\beta''$



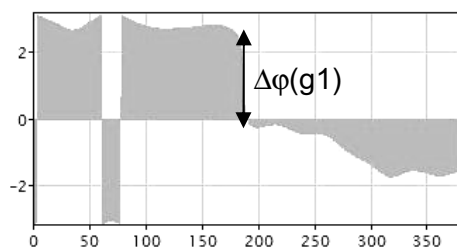
b) Spectre de puissance de l'image HR



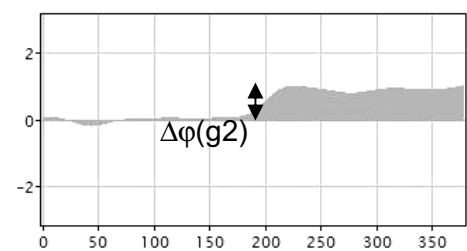
c) Image de Phase de  $g_1 = 010$



d) Image de Phase de  $g_2 = 102$



e) Profil de la phase de la réflexion  $g_1$   
 $\Delta\phi(g_1) = -3$  radians



f) Profil de la phase de la réflexion  $g_2$   
 $\Delta\phi(g_2) = +1$  radians

*Figure 26 : Analyse d'une image haute résolution d'une paroi dans la phase  $\beta''$  dans un échantillon  $Ru_{50}Nb_{50}$  – la direction d'observation est  $[20-1]_{\beta''}$*



*Tableau 1 : Résultats des produits scalaires entre les vecteur faute possible pour les parois séparant deux sous-variants de translation et les réflexions de l'image HR analysée*

Vecteur faute R \ réflexion g	g1=010	g2=102
1/3[201]	0	1/3
1/3[102]	0	2/3
1/6[132]	1/2	-1/6
1/6[1-32]	-1/2	-1/6
1/2[110]	1/2	1/2

En revanche, lorsque l'on analyse une image HR obtenue par projection de la structure selon la direction [132], les réflexions du spectre de puissance correspondent à des réflexions communes aux deux structures (figure 27).

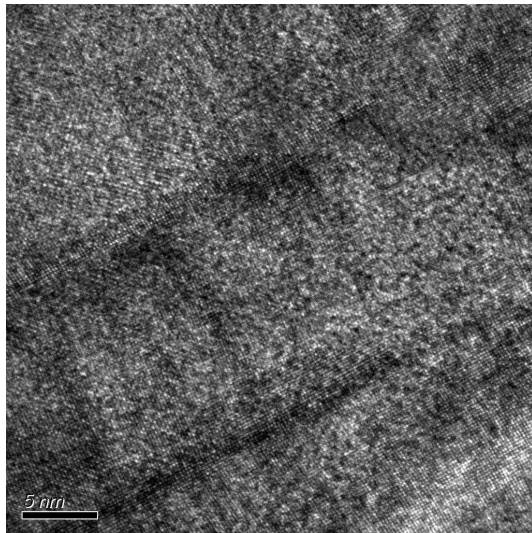
Celles-ci ne peuvent pas faire apparaître les sous variants de translation de la martensite  $\beta''$ . C'est ce que l'on constate sur les images de phase des réflexions  $g_1$  et  $g_2$ . Aucun saut brutal de la phase n'est visible au sein d'un même variant d'orientation de la martensite  $\beta''$ .

Les variations de phase visibles sur les images correspondent au changement d'orientation des plans lorsque l'on passe d'un variant d'orientation à l'autre. En effet, un changement d'orientation correspond à un gradient de la phase et non un saut.

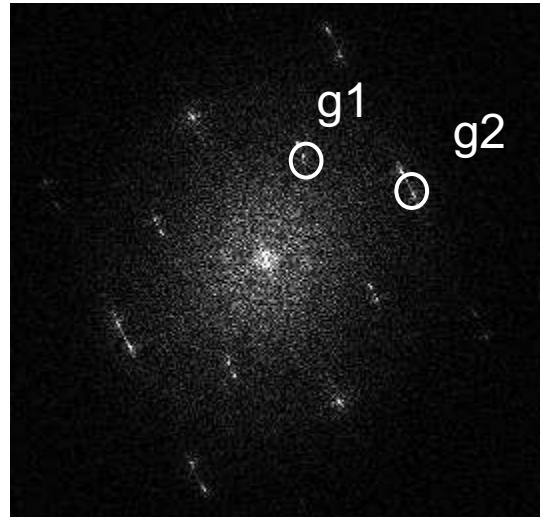
Le produit scalaire entre les vecteurs faute possibles pour les parois séparant deux sous-variants de translation et les réflexions de l'image HR analysée (tableau 2) donnent tous une valeur entière. Les parois ne sont donc pas visibles avec ces réflexions.

*Tableau 2 : Produit scalaire entre les vecteurs faute possibles pour les parois séparant deux sous-variants de translation et les réflexions de l'image HR analysée*

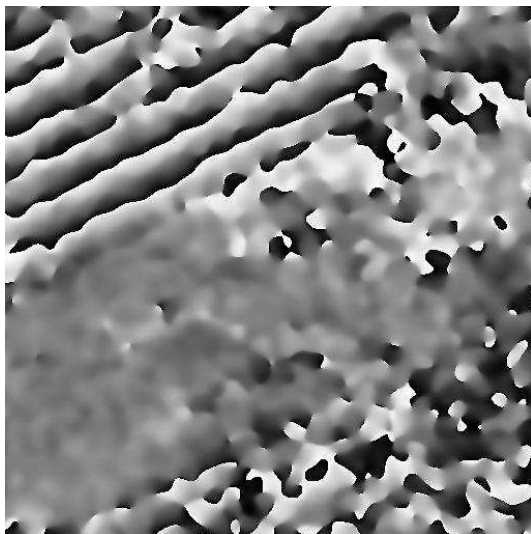
Vecteur faute R \ réflexion g	g1=-201	g2=-1-12
1/3[201]	-1	0
1/3[102]	0	1
1/6[132]	0	0
1/6[1-32]	0	+1
1/2[110]	-1	-1



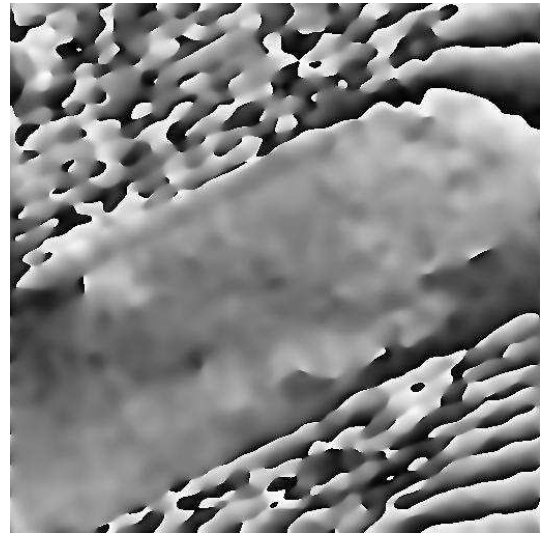
a) Image HR d'une paroi selon la direction  $[132]$  de  $\beta''$



b) Spectre de puissance de l'image HR



c) Image de Phase de  $g_1 = -201$



d) Image de Phase de  $g_2 = -1-12$

*Figure 27 : Analyse d'une image haute résolution d'une paroi dans la phase  $\beta''$  dans un échantillon  $Ru_{50}Nb_{50}$  – la direction d'observation est  $[123]_{\beta''}$*

### 3. Observation in situ de la transformation $\beta'/\beta''$

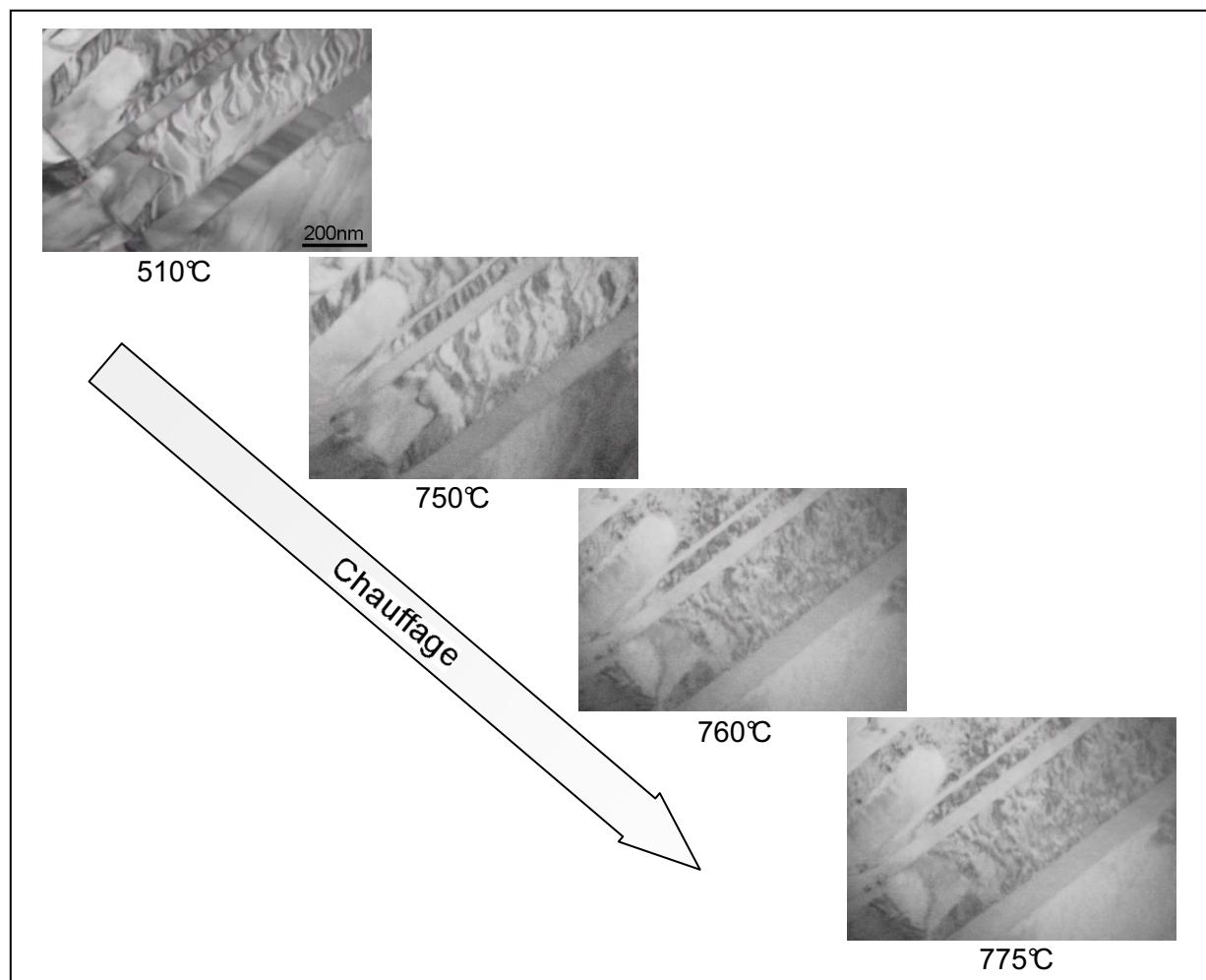
Les observations in situ sont réalisées dans l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$ . Lors du chauffage, les phénomènes suivants ont pu être observés :

- Brouillage progressif des parois
- Apparition et disparition d'un maillage fin

#### 3.1. Brouillage des parois

Les parois observées à l'ambiante dans l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  voient leur aspect changer au fur et à mesure que la lame est portée à haute température. En effet, alors qu'elles sont très nettes à basse température, cela n'est plus le cas à partir de  $750^\circ\text{C}$ . Les parois présentent un aspect flou qui s'intensifie avec la température. Les images présentées sur la figure 28 rendent compte de l'évolution de l'allure des parois avec l'augmentation de la température. Cette évolution semble se faire de façon progressive.

NB : le maillage observé sur les images de la figure 28 correspond aux macles  $C_1/C_2$  décrites sur la figure 7.



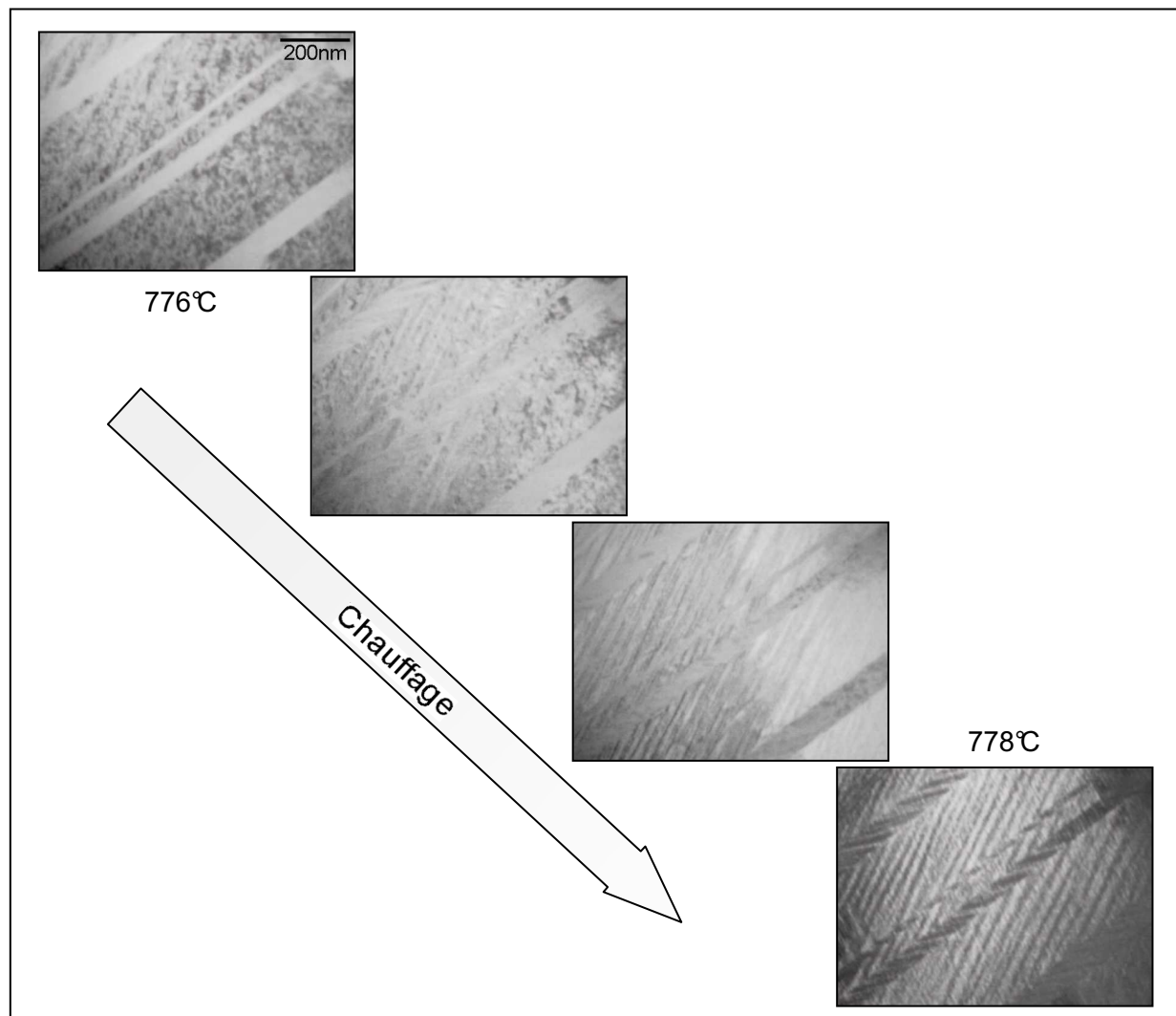
*Figure 28 : Brouillage progressif des parois au chauffage*

Lors du chauffage, le retour à la phase de plus haute température  $\beta'$  se produit par le mécanisme inverse de celui qui s'est produit au refroidissement, c'est le décisaillement de  $\beta''$ . Le réseau de  $\beta''$  devient donc moins résistant par rapport à ce mode et, si ceci n'est pas suffisant pour brouiller les parois entre variants d'orientation, on peut admettre que les parois de translation y seront sensibles et donc, que leur contraste deviendra moins net et se brouillera. Ce type de phénomène est à rapprocher des anomalies de phonons souvent observées à l'approche de la transformation martensitique.

### 3.2. Apparition et disparition d'un maillage fin

#### 3.2.a. Apparition d'un maillage fin

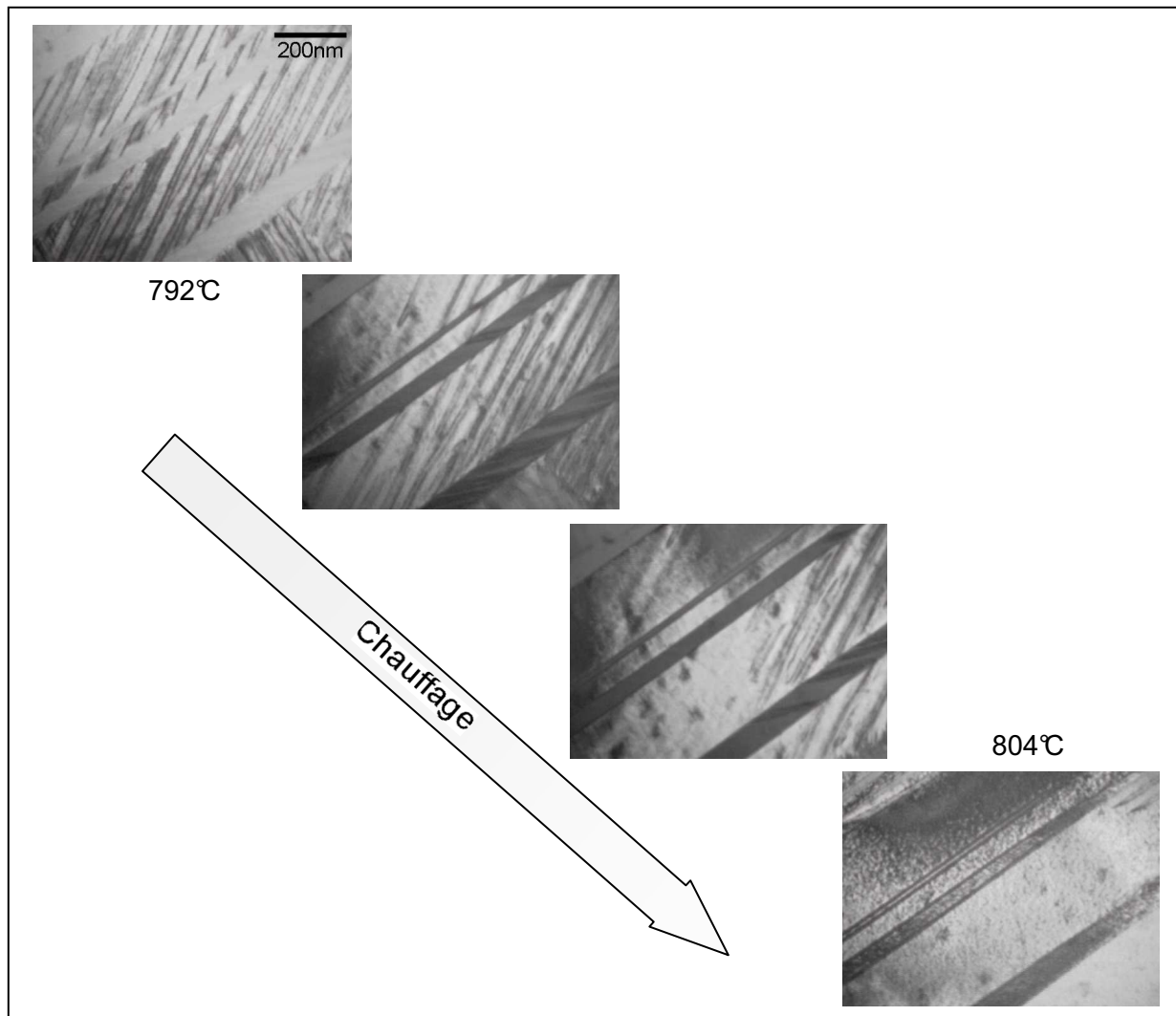
La température continuant d'augmenter, un maillage fin invisible jusqu'alors est mis en évidence. L'apparition de ce maillage est illustrée par la figure 29 qui présente différentes images pour des températures et des inclinaisons faisceau/échantillon différentes. Il semble donc que, le contraste associé aux parois diminuant avec l'augmentation de la température, il devient possible d'observer ce maillage fin à l'intérieur des macles plus grossières. Ces individus de macle peuvent être nommés  $D_1/D_2$ .



*Figure 29 : Apparition d'un maillage interne au chauffage*

3.2.b. Disparition du maillage fin

Le chauffage de l'échantillon se poursuit. A partir de 792°C, le maillage fin commence à disparaître. Les différentes étapes de cette disparition sont présentées sur la figure 30. Chaque lamelle se rétracte progressivement jusqu'à disparaître. Une fois le maillage fin disparu, l'alliage se trouve en phase  $\beta'$ . La microstructure est composée des macles qu'il était déjà possible d'observer à l'ambiante. Elle se distingue de la microstructure basse température par l'absence de parois à l'intérieur des macles  $C_1/C_2$ . Ceci vient confirmer le fait que ces macles ont été engendrées par la transformation  $\beta \rightarrow \beta'$ .



*Figure 30 : Disparition du maillage au chauffage*

NB : L'alliage a ensuite été chauffé à encore plus haute température, afin d'observer la disparition des macles restantes. Cette observation n'a malheureusement pas été possible. La température à atteindre étant trop élevée, la dégradation de la lame devient trop importante et inhibe les phénomènes ayant lieu au sein de l'alliage.

### 3.2.c. Hypothèses concernant le maclage fin

Le maclage fin provisoire qui se forme lors de la disparition de  $\beta''$  serait plutôt à mettre en relation avec des effets de lame mince. En effet, des phénomènes peuvent entrer en jeu qui n'auraient pas lieu dans le matériau massif. L'existence de ce maclage pourrait donc être dû à l'existence de forts champs de déformation au niveau de la lame qui, sous l'influence de la chaleur et/ou du faisceau, se tord et se déforme.

Une seconde hypothèse concernant la formation de ce maclage pourrait également être liée au mécanisme même de la transformation martensitique. En effet, dans le chapitre Bibliographique, il a été vu que pour conserver un plan d'habitat invariant lors de la transformation, une déformation inhomogène à réseau invariant (Lattice Invariant Shear : LIS) s'ajoute à la déformation de la maille de la phase en la phase fille. Cette déformation opérant par maclage, on peut imaginer que lors de la formation de la martensite  $\beta''$  dans un variant  $\beta'$ , un maclage se met en place pour réaliser le LIS. Dans un deuxième temps, ce maclage disparaît car la faible taille des plaquettes de  $\beta'$  où ce maclage se forme fait que le rapport surface/volume de ces macles est trop coûteux en énergie.

## 4. Discussion sur la microstructure de la phase $\beta''$

Les observations réalisées dans ce chapitre tendent à confirmer que la transformation  $\beta'/\beta''$  est monovariante : un unique variant d'orientation de  $\beta''$  croît à l'intérieur de chaque variant de  $\beta'$ .

Par contre, la perte de translations de  $\beta'$  à la transformation  $\beta'/\beta''$  entraîne la formation de six variants de translation dans chaque variant d'orientation de  $\beta''$ . Ces six variants sont séparés par cinq parois de translations, associées chacune à une des translations perdues de  $\beta'$ .

La déformation de la maille de  $\beta'$  en  $\beta''$  étant faible (comme l'a montré la comparaison des plans  $(310)_{\beta''}$  et  $(011)_{\beta'}$ ), on peut supposer que la barrière énergétique de germination des variants de translations de  $\beta''$  est également faible. Ceci entraîne une germination simultanée de nombreux variants et donc la formation d'une multitude de parois de translations à l'intérieur de chaque variant de  $\beta'$ . Les parois démarrent généralement normalement à la paroi de macle séparant deux variants. Ceci confirme l'idée d'une germination hétérogène de  $\beta''$  démarrante à l'aplomb du plan de macle sous l'effet du champ de contraintes (déformations) engendré par la transformation martensitique  $\beta \rightarrow \beta'$  et qui conduit à une transformation  $\beta' \rightarrow \beta''$  monovariant mais n'excluant pas l'apparition des variants de translation.

## IV. Conclusion

La microstructure observée dans les alliages base Ru est à mettre directement en relation avec les transformations de phase qui sont mises en jeu.

Dans les alliages tétragonaux, la transformation de l'austénite  $\beta$  en martensite  $\beta'$  met en jeu une déformation à réseau invariant qui opère par un maclage de type  $(101)_i$  compound. L'amplitude de cisaillement associée à ce maclage est de l'ordre de 0.1, ce qui peut indiquer de bonnes propriétés d'amortissement associées à la transformation  $\beta/\beta'$ .

Dans les alliages monocliniques, la transformation  $\beta'/\beta''$  opère au sein de la microstructure préalablement engendrée par la transformation  $\beta/\beta'$ . Cet environnement particulier entraîne la formation d'un unique variant d'orientation de la martensite  $\beta''$  dans chaque variant de  $\beta'$ .

Le passage de  $\beta'$  vers  $\beta''$  entraîne la perte d'éléments de symétrie de  $\beta'$ . La maille de  $\beta''$  étant six fois plus grande que celle de  $\beta'$ , la transformation  $\beta'/\beta''$  conduit à l'apparition de 6 variants de translation séparés par des parois. Les vecteurs de translation associés à ces parois correspondent aux 5 translations de  $\beta'$  perdues à la transformation en  $\beta''$ .

La formation de variants de translation n'est pas observée lors de la transformation  $\beta/\beta'$ . En effet, la maille de la phase  $\beta'$  correspond directement à la maille de  $\beta$ , après distorsion tétragonale (les petits écarts de métrique sont négligeables). Les translations de  $\beta$  sont donc toutes conservées dans  $\beta'$ . Les opérations de symétrie perdues donnent donc uniquement naissance à des variants d'orientation.

Les deux catégories d'alliages, tétragonaux et monocliniques, présentent donc une microstructure fortement maclée qui est engendrée par la transformation  $\beta/\beta'$ . Ils ne se différencient que par la présence, dans les alliages monocliniques, de parois de translations apparues lors de la transformation  $\beta'/\beta''$ .

Ce chapitre a permis de détailler la façon dont opèrent les deux transformations  $\beta/\beta'$  et  $\beta'/\beta''$ . Le comportement des alliages à mémoire de forme étant directement lié à la transformation martensitique, il convient de s'intéresser à la façon dont les caractéristiques microstructurales mises en évidence ici se traduisent en terme de propriétés de mémoire de forme.





# CHAPITRE 5 :

# EFFET MEMOIRE ET MECANISME DE

# DEFORMATION

Les chapitres précédents ont permis de décrire de façon précise les différents alliages base Ru. L'existence de transformations martensitiques à des températures élevées est un point positif quant à la possibilité d'utiliser ces alliages en tant qu'AMF haute température. Cette possibilité ne peut toutefois être confirmée sans une étude approfondie des propriétés de mémoire de forme. C'est ce à quoi s'attache ce chapitre.

Dans un premier temps, ce chapitre apporte une démonstration qualitative de l'existence d'un effet mémoire simple dans les alliages  $Ru_{50}Ta_{50}$ ,  $Ru_{50}Nb_{50}$  et  $Ru_{45}Nb_{55}$  par des essais de flexion 3 points.

Le chapitre se poursuit par une étude quantitative de l'effet mémoire simple dans deux compositions pouvant être considérées comme représentatives des deux catégories d'alliages base Ru : l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  qui présente deux transformations de phase et l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  qui n'en présente qu'une. La quantification de l'effet mémoire simple associé à chacune des transformations est réalisée grâce à des essais de compression.

Dans une dernière partie, l'étude des modes de déformation réalisée par microscopie électronique en transmission in-situ permet d'éclaircir le comportement macroscopique de ces deux alliages.

<b>I.</b>	<b>Démonstration de l'effet mémoire : flexion 3 points .....</b>	<b>139</b>
1.	<i>Principe.....</i>	139
2.	<i>Alliage <math>Ru_{50}Ta_{50}</math> .....</i>	139
3.	<i>Alliage <math>Ru_{50}Nb_{50}</math>.....</i>	140
4.	<i>Alliage <math>Ru_{45}Nb_{55}</math>.....</i>	142
5.	<i>Conclusion .....</i>	143
<b>II.</b>	<b>Etude quantitative de l'effet mémoire simple associé à la transformation <math>\beta/\beta'</math> : alliages <math>Ru_{50}Nb_{50}</math> et <math>Ru_{45}Nb_{55}</math>.....</b>	<b>144</b>
1.	<i>Alliage <math>Ru_{50}Nb_{50}</math>.....</i>	144

1.1.	Choix de la température d'essai .....	144
1.2.	Déformation en phase $\beta'$ .....	144
1.3.	Traitement thermique en phase $\beta$ et effet mémoire simple .....	145
1.4.	Contrainte d'apparition de déformation plastique.....	146
1.5.	Mode de déformation à 830°C.....	147
1.6.	Conclusion concernant l'effet mémoire simple associé à la transformation $\beta/\beta'$ dans l'alliage $Ru_{50}Nb_{50}$ .....	148
2.	<i>Alliage <math>Ru_{45}Nb_{55}</math></i> .....	148
2.1.	Choix de la température d'essai .....	148
2.2.	Déformation en phase $\beta'$ .....	149
2.3.	Traitement thermique en phase $\beta$ et effet mémoire simple .....	149
2.4.	Contrainte d'apparition de déformation plastique.....	150
2.5.	Mode de déformation à 430°C.....	151
2.6.	Conclusion concernant l'effet mémoire simple associé à la transformation $\beta/\beta'$ dans l'alliage $Ru_{45}Nb_{55}$ .....	152
3.	<i>Comparaison du comportement mécanique de la phase <math>\beta'</math> dans les alliages <math>Ru_{50}Nb_{50}</math> et <math>Ru_{45}Nb_{55}</math></i> .....	152
4.	<i>Conclusion</i> .....	153
<b>III.</b>	<b>Etude quantitative de l'effet mémoire simple associée à la transformation <math>\beta'/\beta''</math> : alliage <math>Ru_{50}Nb_{50}</math></b> .....	<b>154</b>
1.	<i>Choix de la température d'essai</i> .....	154
2.	<i>Déformation en phase <math>\beta''</math></i> .....	154
3.	<i>Traitements thermiques successifs en phase <math>\beta'</math> et en phase <math>\beta</math></i> .....	155
4.	<i>Contrainte d'apparition de déformation plastique</i> .....	156
5.	<i>Comparaison du comportement mécanique des phases <math>\beta'</math> et <math>\beta''</math> dans l'alliage <math>Ru_{50}Nb_{50}</math></i> .....	157
6.	<i>Conclusion concernant l'effet mémoire simple associé à la transformation <math>\beta'/\beta''</math> dans l'alliage <math>Ru_{50}Nb_{50}</math></i> .....	158
<b>IV.</b>	<b>Etude des modes de déformation dans les alliages <math>Ru_{50}Nb_{50}</math> et <math>Ru_{45}Nb_{55}</math></b> .....	<b>159</b>
1.	<i>Etude préliminaire sur l'alliage <math>Ru_{50}Nb_{50}</math></i> .....	159
1.1.	Evolution de la microstructure après déformation à 850°C en phase $\beta'$ .....	159
1.2.	Evolution de la microstructure après déformation à 690°C en phase $\beta''$ .....	160
2.	<i>Observation par microscopie électronique en transmission in situ des modes de déformation dans les alliages <math>Ru_{50}Nb_{50}</math> et <math>Ru_{45}Nb_{55}</math></i> .....	161
2.1.	Remarque préliminaire .....	161
2.2.	Alliage $Ru_{45}Nb_{55}$ : modes de déformation à 430°C en phase $\beta'$ .....	162
2.2.a.	Démaçlage.....	162
2.2.b.	Apparition d'un nouveau maçlage .....	163
2.3.	Alliage $Ru_{50}Nb_{50}$ : modes de déformation à 690°C en phase $\beta''$ .....	165
2.4.	Alliage $Ru_{50}Nb_{50}$ : modes de déformation à 850°C en phase $\beta'$ .....	166
3.	<i>Conclusion</i> .....	167
<b>V.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>168</b>

## I. Démonstration de l'effet mémoire : flexion 3 points

L'étude qualitative présentée ici a pour but de vérifier l'existence d'un effet mémoire simple dans les alliages base Ru. Dans cette optique, le mode d'essai choisi, la flexion 3 points, présente l'intérêt de pouvoir visualiser directement l'effet mémoire. Ces essais préliminaires ont été réalisés dans les trois alliages  $Ru_{50}Ta_{50}$ ,  $Ru_{50}Nb_{50}$  et  $Ru_{45}Nb_{55}$  bruts.

### 1. Principe

Les échantillons sont fléchis en phase « martensitique », c'est-à-dire en phase  $\beta'$  ou  $\beta''$ . Qualitativement, la déformation est donnée par l'angle  $\Theta_i$  entre les deux branches de l'éprouvette. L'échantillon est ensuite traité en phase « austénitique » : lors de la réversion, l'échantillon se redresse et reprend totalement ou partiellement sa forme initiale. Il s'agit du phénomène de mémoire de forme simple. On évalue cet effet par le taux  $\eta_{SME} = (\Theta_i - \Theta_f) / \Theta_i$ .

Après traitement thermique, lors de la transformation martensitique au refroidissement, l'échantillon peut éventuellement se fléchir de façon spontanée et reprendre sa forme fléchie : il s'agit de l'effet mémoire double.

Ces différentes étapes sont décrites sur la figure 1.

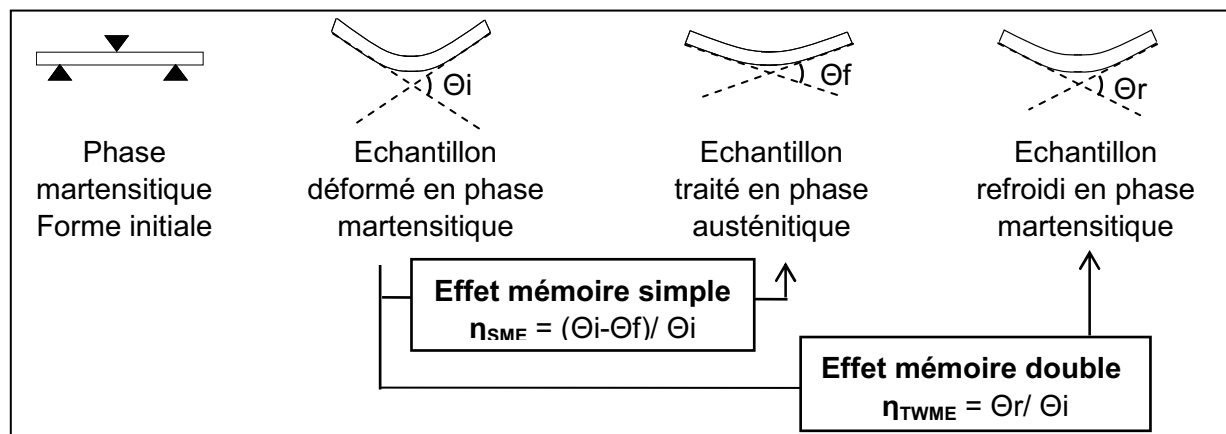


Figure 1 : Flexion 3 points – Démonstration de l'effet mémoire

NB : La mesure de  $\Theta_f$  doit se faire in situ à haute température. Si cette mesure directe n'est pas possible, on ne mesure que l'angle après recuit,  $\Theta_r$ , qui peut ne pas correspondre à  $\Theta_f$ , s'il y a mémoire double.

### 2. Alliage $Ru_{50}Ta_{50}$

L'alliage  $Ru_{50}Ta_{50}$  présente deux transformations de phase  $\beta/\beta'$  et  $\beta'/\beta''$ . Plusieurs essais sont réalisés de façon à mettre en évidence l'existence d'un effet mémoire de forme associé à ces deux transformations. Les caractéristiques de ces essais sont détaillées dans le tableau 1.

*Tableau 1 : Alliage Ru<sub>50</sub>Ta<sub>50</sub>*

Caractéristiques de l'essai			Traitement thermique 1h		Effet mémoire		
Température	Phase	Force	Température	Phase	$\theta_i$	$\theta_f$	$\eta_{SME} = (\theta_i - \theta_f) / \theta_i$
950°C	$\beta'$	440 N	1200°C	$\beta$	35.2°	7°	<b>80%</b>
500°C	$\beta''$	395 N	1200°C	$\beta$	9°	2.5°	<b>72%</b>
500°C	$\beta''$	370 N	900°C	$\beta'$	9.1°	4.4°	<b>51%</b>

NB : La mesure de l'angle  $\theta_f$  n'a pu être réalisée qu'à température ambiante

On constate qu'en phase  $\beta''$ , il faut appliquer une contrainte plus élevée pour obtenir la même déformation. De plus, la déformation maximale est limitée à cette température : les échantillons cassent très rapidement.

Les résultats suivants peuvent être tirés de ces essais :

- L'essai réalisé à 950°C en phase  $\beta'$  suivi d'un traitement en phase  $\beta$  permet de vérifier l'existence d'un effet mémoire simple associé à la transformation  $\beta/\beta'$  dans l'alliage Ru<sub>50</sub>Ta<sub>50</sub>.
- Après déformation en phase  $\beta''$ , un recouvrement de forme est observé après traitement en phase  $\beta'$ . Un effet mémoire simple peut donc être également associé à la transformation  $\beta'/\beta''$ .
- Après déformation en phase  $\beta''$ , un traitement en phase  $\beta$  permet d'obtenir un recouvrement de forme plus important qu'un traitement en phase  $\beta'$ . Ceci indique que la transformation  $\beta/\beta'$  intervient également lorsque la déformation est introduite en phase  $\beta''$ .

Dans l'alliage Ru<sub>50</sub>Ta<sub>50</sub>, il existe donc un effet mémoire simple lié aux deux transformations  $\beta'/\beta''$  et  $\beta/\beta'$ . L'effet mémoire le plus important est celui lié à  $\beta/\beta'$ .

### 3. Alliage Ru<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub>

L'alliage Ru<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub> présente deux transformations de phase  $\beta/\beta'$  et  $\beta'/\beta''$ . Des essais ont été réalisés en phase  $\beta'$  et  $\beta''$  suivis d'un traitement en phase  $\beta$  et sont présentés dans le tableau 2. La déformation en phase  $\beta'$  à 830°C ainsi que le recouvrement de forme à la réversion de  $\beta'$  en  $\beta$  sont présentés respectivement sur la figure 2 et la figure 3.

*Tableau 2 : Alliage Ru<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub>*

Caractéristiques de l'essai			Traitement thermique 1h		Effet mémoire		
Température	Phase	Force	Température	Phase	$\theta_i$	$\theta_f$	$\eta_{SME} = (\theta_i - \theta_f) / \theta_i$
830°C	$\beta'$	350 N	1200°C	$\beta$	42.5°	4°	<b>80%</b>
830°C	$\beta'$	470 N	1200°C	$\beta$	17.3°	4.2°(*)	<b>73%</b>
450°C	$\beta''$	250 N	1200°C	$\beta$	6°	0°	<b>100%</b>

(\*) : mesure de  $\theta_f$  effectué à 1200°C

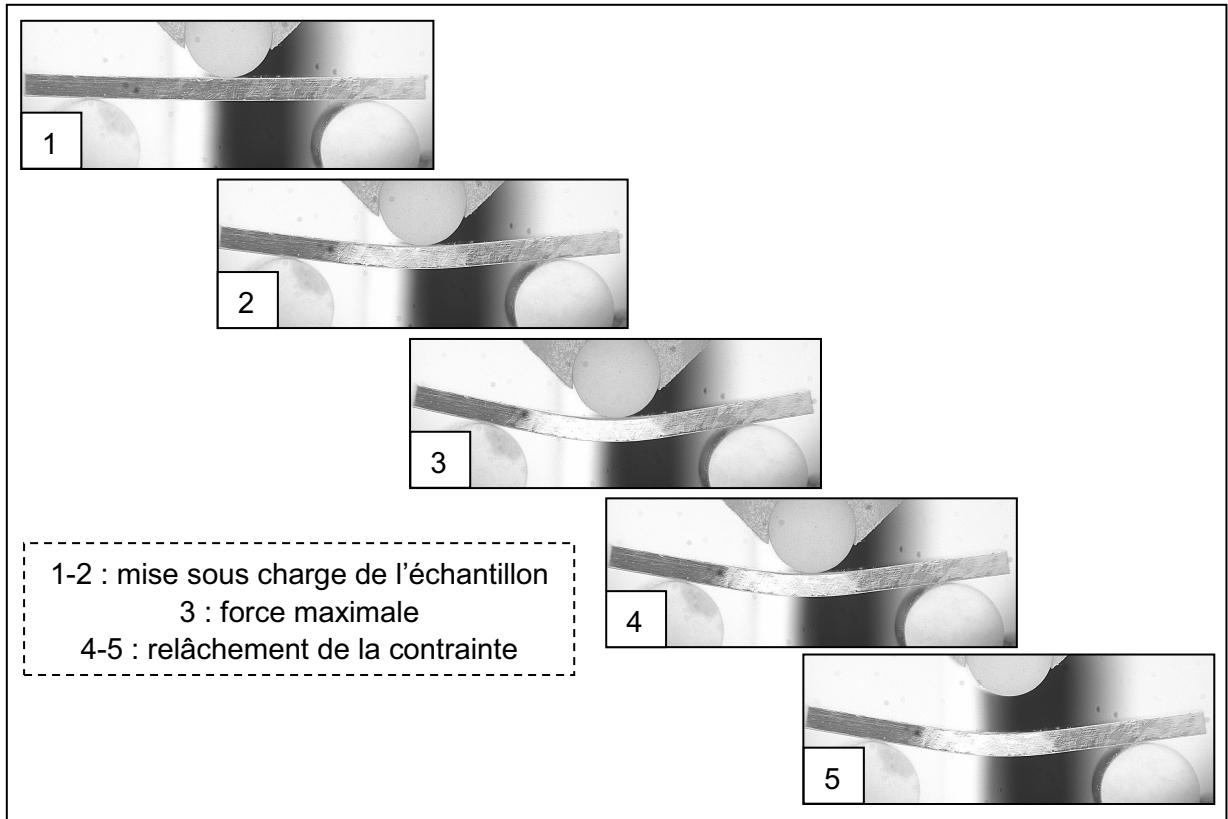


Figure 2 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Déformation à 830°C en phase  $\beta'$

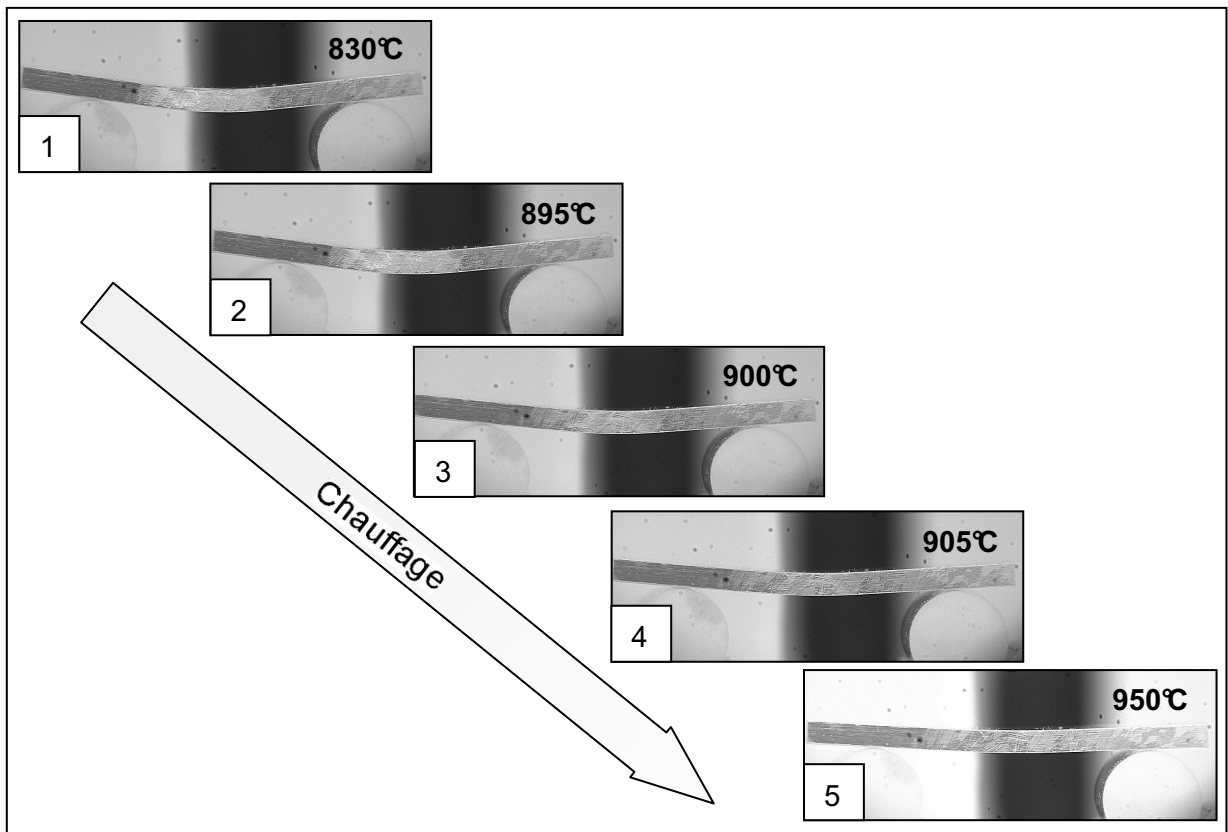


Figure 3 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Effet mémoire simple à la réversion de  $\beta'$  en  $\beta$

Les résultats obtenus dans l'alliage Ru<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub> ont permis de mettre en évidence un effet mémoire simple associé à la transformation β/β'. Celui-ci est du même ordre de grandeur que dans l'alliage Ru<sub>50</sub>Ta<sub>50</sub>. Après déformation en phase β', seul un traitement en phase β a été réalisé ce qui ne permet pas de discuter des rôles des transformations β'/β'' et β/β' dans le recouvrement de forme observé, comme nous l'avons fait dans l'alliage Ru<sub>50</sub>Ta<sub>50</sub>.

#### 4. Alliage Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub>

Contrairement aux alliages Ru<sub>50</sub>Ta<sub>50</sub> et Ru<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub>, l'alliage Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub> présente uniquement la transformation de phase β/β'. Le tableau 3 présente l'essai réalisé dans cet alliage. Cet essai préliminaire a été effectué dans l'alliage brut pour lequel les températures de transformation n'ont pas pu être mises en évidence. Les conditions d'essai ont été choisies d'après les températures de transformations prédites par le diagramme de phase (soit Ms = 650°C environ), avant d'avoir pu mesurer les températures de transformation dans l'alliage homogénéisé. Or, la température d'essai de 500°C ainsi retenue n'est que très légèrement supérieure aux températures Ms = 492°C et As = 493.1°C déterminées dans un alliage homogène. L'étalement des températures de transformations dans l'alliage brut fait qu'à 500°C, on ne se situe ni dans la phase β' ni dans la phase β mais dans un mélange austénite β/martensite β', selon la composition locale.

Tableau 3 : alliage Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub>

Caractéristiques de l'essai			Traitement thermique 1h		Effet mémoire				
Température	Phase	Force	Température	Phase	θ <sub>i</sub>	θ <sub>f</sub>	θ <sub>r</sub>	$\eta_{SME} = \frac{\theta_i - \theta_f}{\theta_i}$	$\eta_{TWME} = \frac{\theta_r}{\theta_i}$
500°C	β'/β	600 N	720°C	β	5.8°	2.2°	4.5°	62%	78%

Mesure de l'angle θ<sub>f</sub> en phase β à 720°C

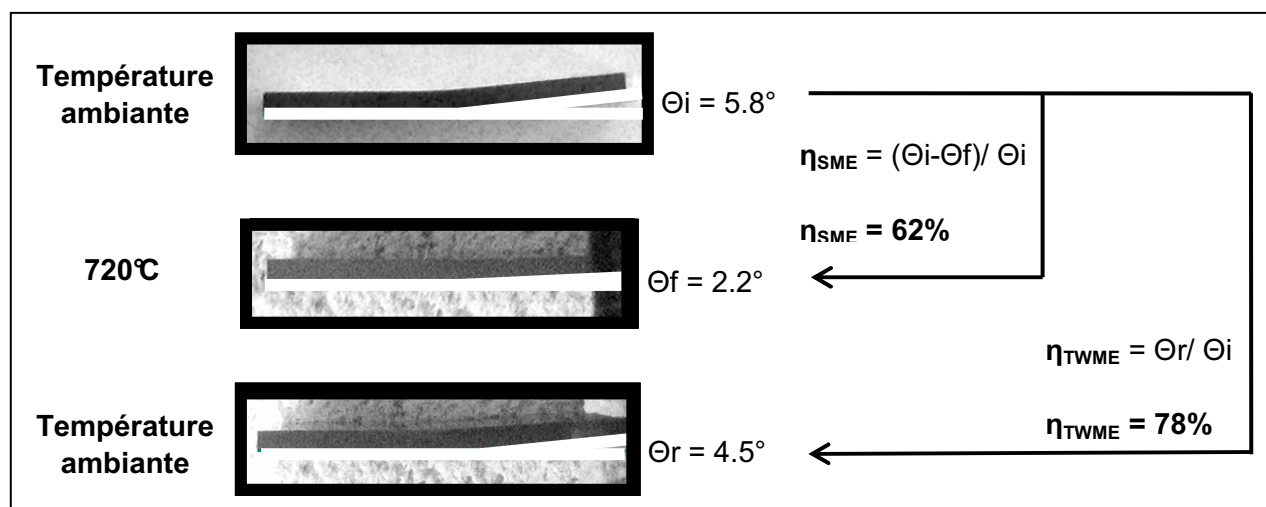


Figure 4 : Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub> – Effet mémoire

Le traitement en phase  $\beta$  conduit à un effet simple sens, l'échantillon se redresse (figure 4). D'autre part, au refroidissement de  $\beta$  vers  $\beta'$ , un effet mémoire double est également observé : l'échantillon se fléchit de façon spontanée.

Un effet mémoire simple associé à la transformation  $\beta/\beta'$  est mis en évidence dans l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$ . Cet effet est légèrement moins important que dans les alliages  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$  et  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$ . Lors du refroidissement, une déformation spontanée est observée dans l'échantillon, indiquant l'existence d'un effet mémoire double sens.

## 5. Conclusion

Cette étude qualitative de l'effet mémoire de forme permet de retirer les résultats suivants :

- Un effet mémoire simple associé à la transformation  $\beta/\beta'$  é été mis en évidence dans les trois alliages  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$ ,  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  et  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  bruts.
- Un effet mémoire simple plus faible est associé à la transformation  $\beta'/\beta''$  dans l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$ . La vérification de l'existence de cet effet mémoire n'a pas été effectuée dans l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$ .
- Un recouvrement de forme est également associé à la transformation  $\beta/\beta'$  lorsque la déformation est effectuée en phase  $\beta''$ .
- Un effet mémoire double sens a pu être mis en évidence lors du refroidissement de l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$ , ce qui est très encourageant quant à la possibilité d'éduquer cet alliage.

Ces résultats sont encourageants mais restent insuffisants car uniquement qualitatifs. Si la flexion 3 points présente l'avantage de permettre l'appréciation visuelle de l'existence de l'effet mémoire, elle correspond à un mode de déformation complexe (gradient de déformation) qui ne permet que difficilement d'accéder à une mesure quantitative de la déformation de l'échantillon. De plus, la déformation non uniforme introduite au sein de l'échantillon contribue à créer un champ de contrainte résiduel également non uniforme qui peut éventuellement mener à un effet mémoire double apparent [18]. Il se peut que l'effet mémoire double observé dans l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  soit lié à ce type de phénomène une phrase pour expliquer ce mécanisme.

De ce fait, afin de pouvoir quantifier l'effet mémoire, un mode de sollicitation en compression est retenu pour la suite de ce chapitre : il permet de travailler avec un champ de contrainte uniaxial, et donc de d'accéder directement à la contrainte et à la déformation. De plus, contrairement à la traction, la compression convient bien au caractère fragile des alliages base Ru mis en évidence ici.

L'étude qualitative de l'effet mémoire se poursuit maintenant par une étude quantitative réalisée en compression dans deux compositions pouvant être considérées comme représentatives des deux catégories d'alliages base Ru : l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  qui présente deux transformations de phase et l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  qui n'en présente qu'une.

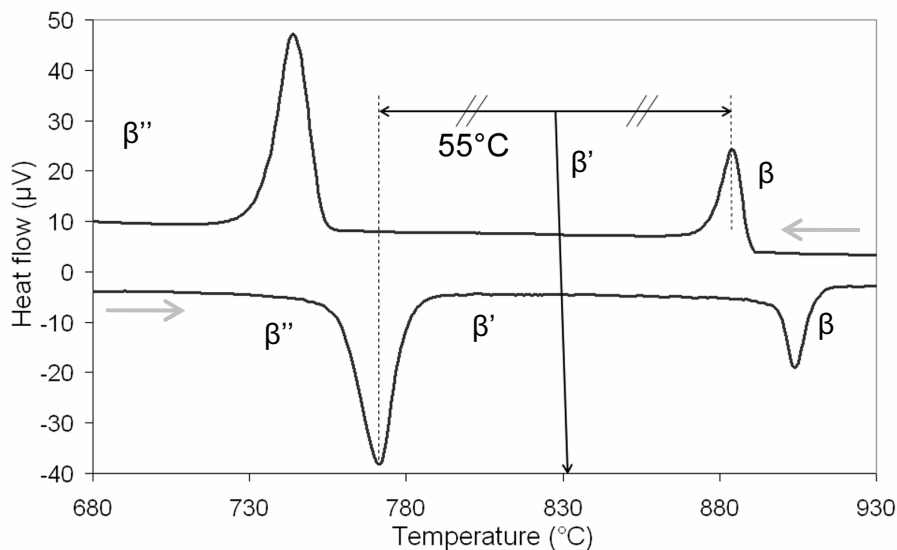
## II. Etude quantitative de l'effet mémoire simple associé à la transformation $\beta/\beta'$ : alliages $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$ et $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$

La quantification de l'effet mémoire simple a été obtenue au travers d'essais de compression sur les alliages  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  et  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  à différents taux de déformation (compression strain) en phase  $\beta'$  suivis d'un traitement thermique en phase  $\beta$  permettant d'obtenir la déformation récupérée (recovered strain). Les alliages ont été préalablement traités à  $1600^\circ\text{C}$  pendant 7 jours.

### 1. Alliage $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$

#### 1.1. Choix de la température d'essai

Dans l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$ , le domaine d'existence de la phase  $\beta'$  est limité à basse température par la transformation  $\beta' \leftrightarrow \beta''$  et à haute température par la transformation  $\beta \leftrightarrow \beta'$ . Il est apparu judicieux de choisir la température d'essai de façon à se situer au centre du domaine d'existence de la phase  $\beta'$ . Ainsi, une température d'essai de  $830^\circ\text{C}$  a été retenue. Cette température se situe  $55^\circ\text{C}$  en deçà de la température  $M_p$  de pic de la transformation  $\beta \rightarrow \beta'$  comme l'indique la figure 5.



*Figure 5 :  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  – Choix de la température d'essai en phase  $\beta'$*

#### 1.2. Déformation en phase $\beta'$

Différents essais sont réalisés à  $830^\circ\text{C}$  dans l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  à des taux de déformation croissants. Chaque courbe correspond à un échantillon unique porté à  $830^\circ\text{C}$  à partir de la température ambiante (ils ne sont pas chauffés en phase austénitique  $\beta$  puis refroidis). Le comportement à  $830^\circ\text{C}$  de l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  diffère de celui d'un matériau classique pour lequel on observerait uniquement une pente élastique suivie d'une étape de consolidation. L'allure des courbes est toutefois différente de celles obtenues pour un alliage NiTi en phase



martensitique. Il n'apparaît aucun véritable plateau auquel on pourrait associer la réorientation de la martensite. La superposition des courbes indique une bonne reproductibilité du comportement de l'alliage d'un échantillon à l'autre. Ceci peut être mis en relation avec la taille des grains au regard de la taille des éprouvettes. En moyenne, une éprouvette contient donc en moyenne 2000 grains ce qui est correctement représentatif d'un polycristal.

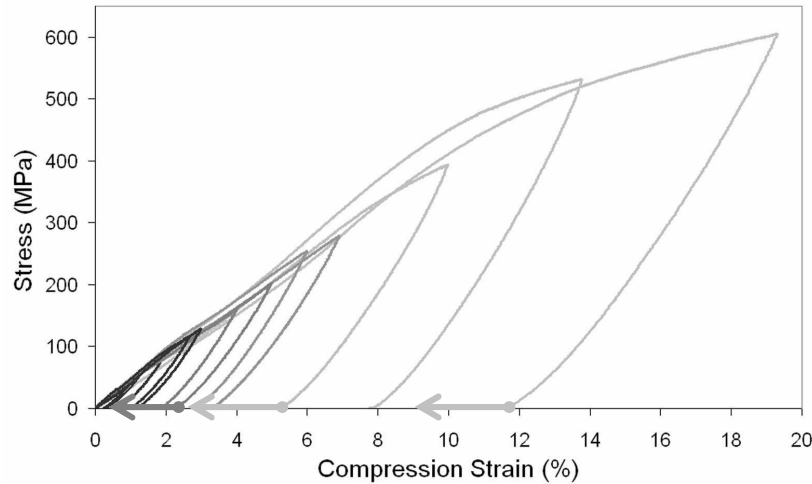


Figure 6 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Courbes contrainte-déformation obtenues à 830°C en phase  $\beta'$

### 1.3. Traitement thermique en phase $\beta$ et effet mémoire simple

Lorsque l'échantillon est contraint, il atteint le taux de déformation  $\epsilon_c$ . Après relâchement de la contrainte, chaque échantillon présente une déformation propre notée  $\epsilon$ . Mesurer la déformation résiduelle  $\epsilon_{res}$  qui demeure dans l'échantillon après un traitement thermique de 1 heure à 1050°C en phase  $\beta$  permet de déterminer s'il existe un effet mémoire simple dans ces échantillons. En effet, si tel est le cas, la réversion de la martensite  $\beta'$  en austénite  $\beta$  permet de récupérer tout ou une partie de la déformation introduite en phase  $\beta'$  de manière apparemment permanente. Cette déformation recouverte  $\epsilon_r$  correspond à la différence entre la déformation résiduelle  $\epsilon_{res}$  qui survit au terme du traitement thermique à 1050°C et la déformation  $\epsilon$  introduite par l'essai en phase  $\beta'$ . La figure 7 illustre à quoi correspondent les déformations décrites ici et le tableau 4 explique comment les déterminer.

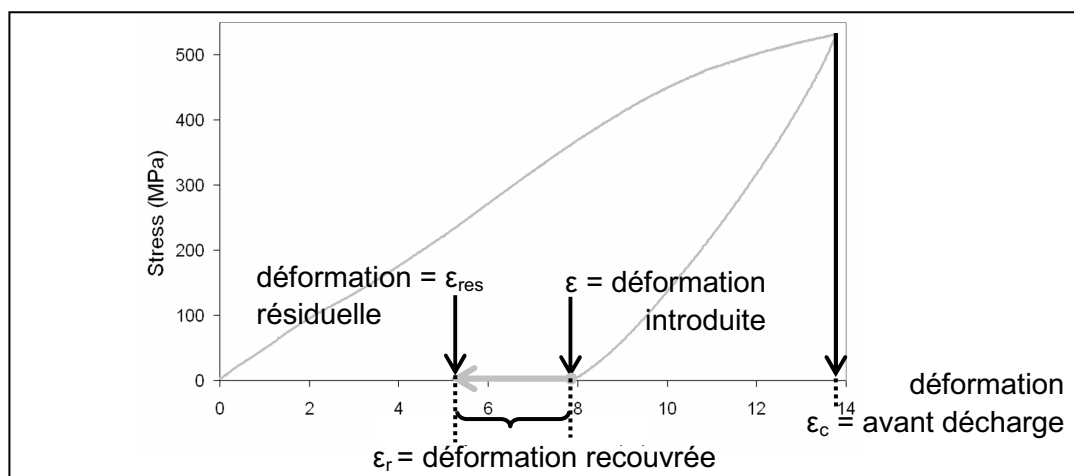


Figure 7 : Définitions des différentes déformations utilisées  $\epsilon_c$ ,  $\epsilon$ ,  $\epsilon_{res}$  et  $\epsilon_r$

Tableau 4 : Détermination des déformations  $\epsilon$ ,  $\epsilon_{res}$  et  $\epsilon_r$ 

Longueur initiale de l'échantillon	Longueur de l'échantillon après essai	Longueur de l'échantillon après traitement
$L_0$	$L$	$L_{TT}$
Déformation introduite en $\beta'$ (compression strain)	Déformation résiduelle après traitement (residual strain)	Déformation recouvrée (recovered strain)
$\epsilon = (L_0 - L) / L_0$	$\epsilon_{res} = (L_0 - L_{TT}) / L_0$	$\epsilon_r = \epsilon - \epsilon_{res} = (L_{TT} - L) / L_0$

La première constatation, suite aux mesures des différentes déformations  $\epsilon$ ,  $\epsilon_{res}$  et  $\epsilon_r$ , est qu'il existe effectivement un effet mémoire de forme simple associé à la transformation  $\beta \leftrightarrow \beta'$ . En comparant pour chaque échantillon la déformation  $\epsilon$  introduite par essai mécanique à la déformation recouvrée  $\epsilon_r$  après traitement thermique (Figure 8), il apparaît que les déformations comprises entre 0 et 2% après relâchement de la contrainte sont recouvrées en quasi-totalité grâce au traitement d'austénitisation. L'effet mémoire simple avoisine donc 100% dans ce cas. En ce qui concerne les échantillons déformés de façon plus importante ( $\epsilon > 5\%$ ), la déformation résiduelle après traitement thermique augmente avec le taux de déformation  $\epsilon$ . La déformation recouvrée est à peu près la même dans ces échantillons et plafonne à 2.7%. Cette déformation correspond à la déformation maximale récupérable par effet mémoire simple dans un alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  grâce à la transformation  $\beta/\beta'$ .

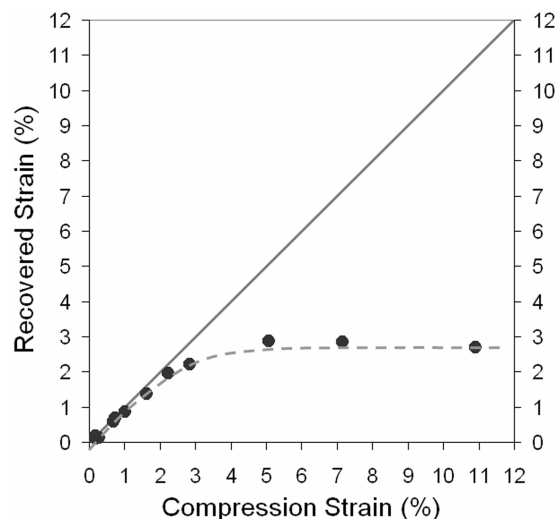


Figure 8 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Déformation recouvrée  $\epsilon_r$  en fonction de la déformation  $\epsilon$  introduite à 830°C

#### 1.4. Contrainte d'apparition de déformation plastique

Il est également apparu judicieux d'étudier la variation de la déformation résiduelle en fonction de la contrainte maximale atteinte lors de l'essai de compression en phase  $\beta'$ . La déformation résiduelle correspond à la part de la déformation  $\epsilon$  introduite lors de l'essai qui n'est pas récupérée lors de l'austénitisation. Elle correspond finalement à la déformation plastique permanente de l'échantillon, par opposition à la déformation par réorientation de la martensite récupérée par traitement thermique. Le début de la plastification, fixé raisonnablement à une valeur de déformation résiduelle  $\epsilon_{res}$  de 0.5%, correspond à une contrainte de 250 MPa (figure 9). On considère donc cette valeur comme la contrainte maximale de limite d'écoulement à 830°C. La déformation recouvrée de 2.3% qui lui est

associée correspond à la déformation maximale récupérable pour laquelle on peut considérer la déformation plastique introduite comme négligeable.

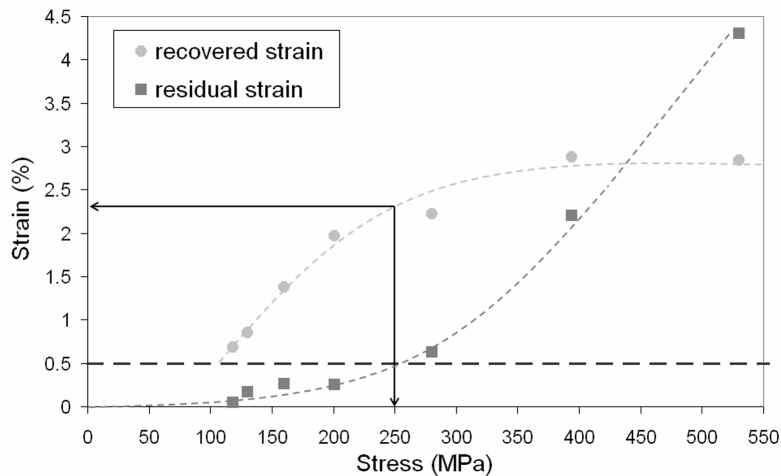


Figure 9 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Déformation recouvrée  $\epsilon_r$  et déformation résiduelle  $\epsilon_{res}$  en fonction de la contrainte avant décharge de l'essai en phase  $\beta'$  à  $830^\circ C$

### 1.5. Mode de déformation à $830^\circ C$

Les précédentes considérations permettent d'extraire les informations suivantes :

- Lorsque la déformation  $\epsilon$  introduite en phase  $\beta'$  est comprise entre 0 et 2.3%, le mode de déformation qui domine est la réorientation des variants. La déformation  $\epsilon$  de 2.3% correspond à une déformation maximale  $\epsilon_c$  avant décharge d'environ 4%.
- Pour une déformation  $\epsilon$  introduite après relâchement de la contrainte de 5%, la déformation recouvrée  $\epsilon_r$  atteint sa valeur maximale de 2.7%. Au-delà de 5% de déformation  $\epsilon$ , seul un mode de déformation plastique est mis en jeu. Cette déformation  $\epsilon$  de 5% correspond à une déformation  $\epsilon_c$  maximale de l'ordre de 9% avant décharge.
- Entre ces deux cas extrêmes, le mode de déformation qui opère au sein de l'échantillon correspond à un réarrangement de variants auquel vient s'ajouter une déformation plastique, qui n'est plus négligeable quand la contrainte excède 250 MPa.

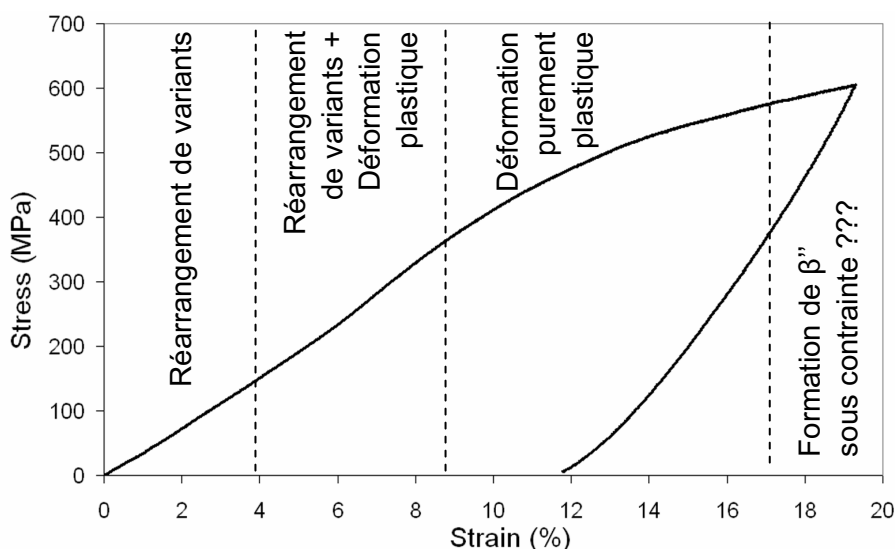
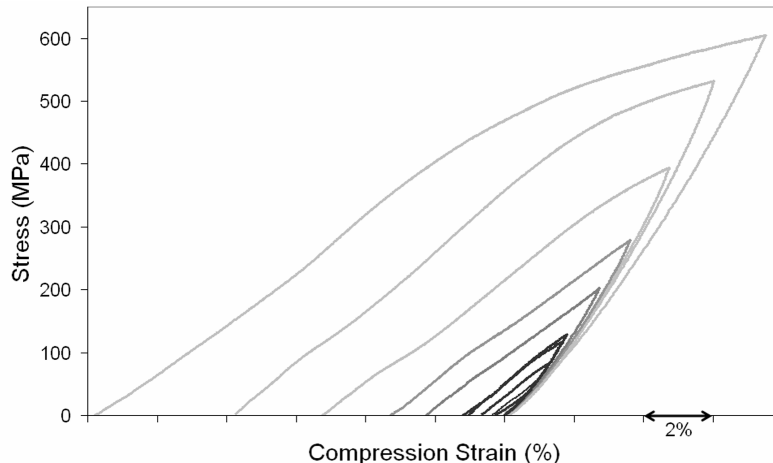


Figure 10 : Modes de déformation à  $830^\circ C$  en phase  $\beta'$  dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$

La figure 10 permet d'illustrer ces différents domaines. Il est également possible d'ajouter un quatrième domaine hypothétique correspondant à la formation de  $\beta''$  sous contrainte dans  $\beta'$ . En effet, la figure 11 permet de noter que la pente observée lors du relâchement de la contrainte pour l'échantillon présentant la déformation avant décharge  $\epsilon_c$  la plus importante (19%) est légèrement différente des pentes obtenues pour les échantillons moins déformés. Ceci peut indiquer un phénomène superélastique lié à la formation de la phase  $\beta''$  due à la déformation (on parle de strain-induced martensite). Afin d'éclaircir ce point, des essais pourraient être effectués à 830°C à des taux de déformation plus élevés ou à plus basse température, plus proche de la température de transformation de  $\beta'$  en  $\beta''$ .



*Figure 11 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  - Courbes contrainte-déformation obtenues à 830°C en phase  $\beta'$*

## 1.6. Conclusion concernant l'effet mémoire simple associé à la transformation $\beta/\beta'$ dans l'alliage $Ru_{50}Nb_{50}$

Cette étude quantitative de l'effet mémoire simple associé à la transformation  $\beta/\beta'$  dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  a permis de dégager plusieurs informations importantes :

- La déformation plastique reste limitée tant que la contrainte est inférieure à 250 MPa.
- La déformation maximale récupérée atteint 2.7%. Cependant, il est préférable de se contenter d'une déformation récupérée de 2.3%, pour laquelle la déformation plastique introduite est négligeable.

## 2. Alliage $Ru_{45}Nb_{55}$

### 2.1. Choix de la température d'essai

Afin d'effectuer les essais en phase  $\beta'$  dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  dans des conditions similaires à celles déterminées pour l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ , le critère de choix pour la température d'essai a été fixé à 55°C en dessous de la température  $M_p$  de la transformation  $\beta \rightarrow \beta'$  dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  traité 7 jours à 1600°C. La température d'essai retenue pour l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  est de 430°C (figure 12).

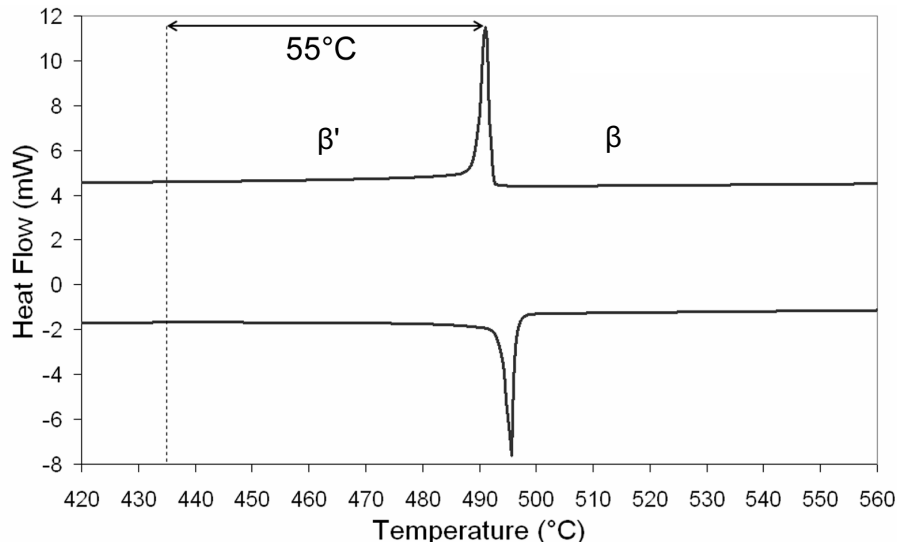


Figure 12 :  $Ru_{45}Nb_{55}$  – Choix de la température d'essai en phase  $\beta'$

## 2.2. Déformation en phase $\beta'$

Comme dans le cas de l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ , les différents échantillons sont comprimés de façon à atteindre des taux de déformation croissants. Les courbes contrainte-déformation obtenues pour l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  (figure 13) présentent une allure sensiblement différente de celles obtenues dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ , bien que les essais soient réalisés dans la même phase martensitique  $\beta'$ . Dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$ , il faut noter l'absence de phase  $\beta''$ .

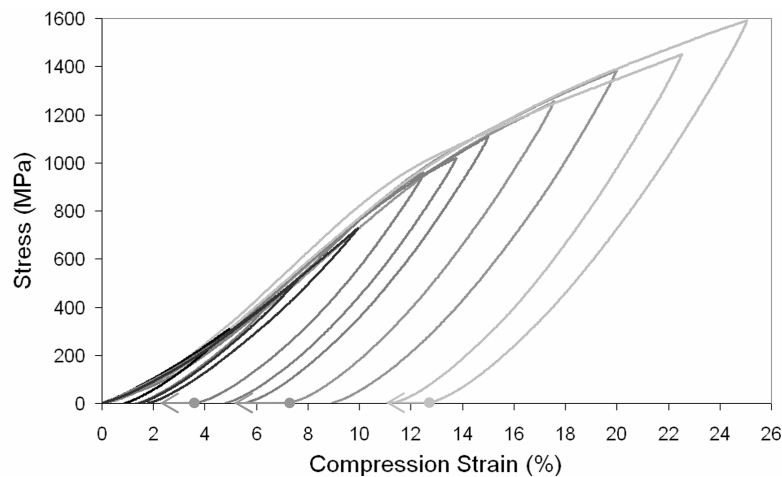


Figure 13 :  $Ru_{45}Nb_{55}$  – Courbes contrainte-déformation obtenues à 430°C en phase  $\beta'$

## 2.3. Traitement thermique en phase $\beta$ et effet mémoire simple

Les différents échantillons, qui présentent une déformation  $\epsilon$  après essai à 430°C en phase  $\beta'$ , subissent ensuite un traitement thermique de 1 heure à 1050°C en phase  $\beta$  susceptible de leur faire recouvrer tout ou une partie de cette déformation par réversion de la martensite. Comme dans le cas de l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ , les déformations résiduelles  $\epsilon_{res}$  et recouvrées  $\epsilon_r$

sont mesurées après traitement thermique. La comparaison de ces différentes déformations  $\epsilon$ ,  $\epsilon_{res}$  et  $\epsilon_r$  indique l'existence d'un effet mémoire de forme simple associé à la transformation  $\beta \leftrightarrow \beta'$  dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  (figure 14). Cependant, seuls les échantillons présentant une déformation  $\epsilon$  après relâchement de la contrainte comprise entre 0 et 1% présentent un effet mémoire simple approchant les 100% et voient leur déformation  $\epsilon$  recouverte en totalité grâce au traitement d'austénitisation.

Les échantillons déformés entre 1 et 5% présentent une déformation résiduelle  $\epsilon_{res}$  après traitement thermique qui augmente avec le taux de déformation  $\epsilon$ . Mais ces échantillons voient également leur déformation récupérée augmenter pour atteindre environ 2%. Cette déformation correspond à la déformation maximale récupérable par effet mémoire simple dans un alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  lors de la transformation  $\beta/\beta'$ .

En effet, au-delà de 5 % de déformation  $\epsilon$ , la déformation recouverte reste globalement constante à 2%, seule la déformation résiduelle continue d'augmenter, indiquant que la déformation est alors uniquement plastique.

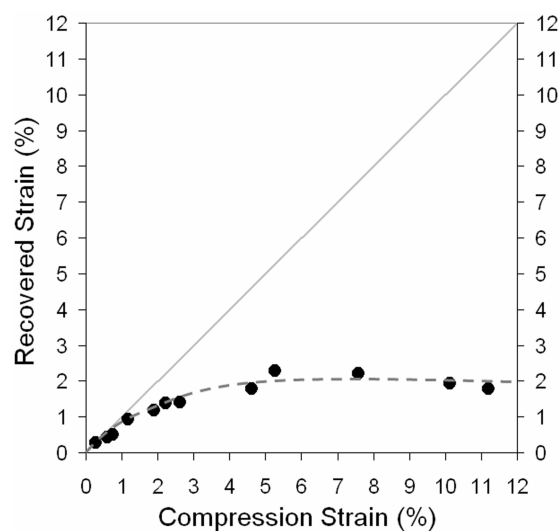
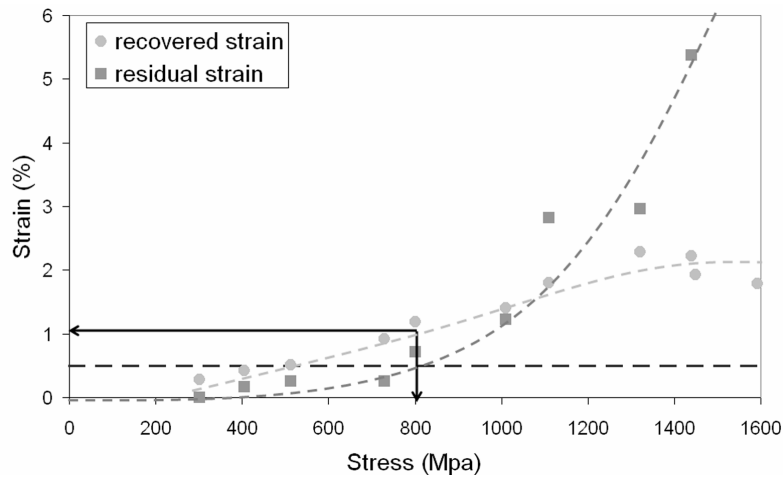


Figure 14 :  $Ru_{45}Nb_{55}$  – Déformation  $\epsilon_r$  recouverte par traitement en phase  $\beta$  en fonction de la déformation  $\epsilon$  introduite à 430°C en phase  $\beta'$

## 2.4. Contrainte d'apparition de déformation plastique

La comparaison entre la déformation résiduelle  $\epsilon_{res}$  et la déformation recouverte  $\epsilon_r$  en fonction de la contrainte maximale appliquée lors de l'essai mécanique donne de plus amples informations quant à la compétition entre réorientation de la martensite et déformation plastique (figure 15). Comme cela a été fait dans le cas de l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ , une valeur de déformation résiduelle  $\epsilon_{res}$  de 0.5% fixe la limite à partir de laquelle la plastification, sans être le mécanisme dominant, ne peut plus être négligée. Il apparaît que la plastification s'amorce à partir d'une contrainte de 800 MPa, cette valeur correspondant à la limite d'écoulement à 430°C dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$ . A cette contrainte correspond une déformation recouverte de 1% qui correspond à la déformation maximale récupérable pour laquelle on peut considérer la déformation plastique introduite comme négligeable. Ceci confirme qu'un effet mémoire de 100% n'est possible que pour une déformation maximale  $\epsilon$  de 1%, comme mis en évidence précédemment.



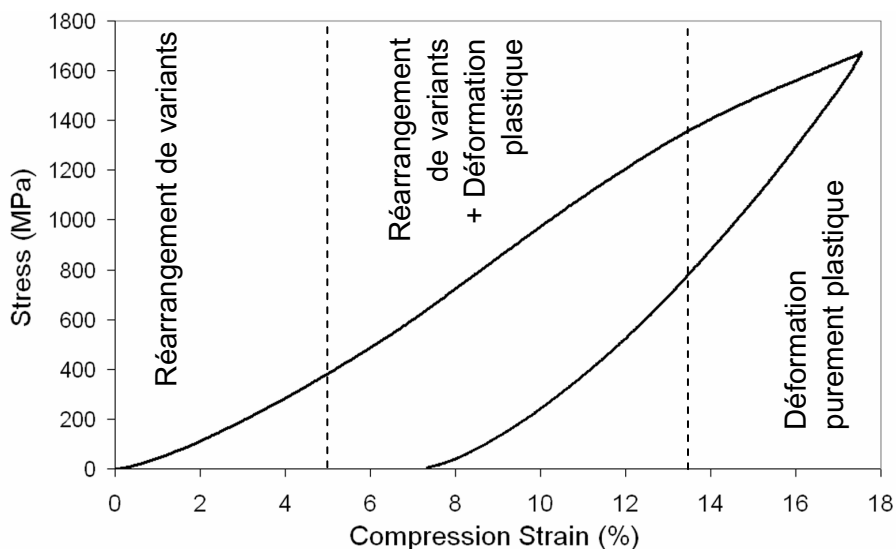
**Figure 15 :  $Ru_{45}Nb_{55}$  – Déformation recouvrée  $\epsilon_r$  et résiduelle  $\epsilon_{res}$  en fonction de la contrainte avant décharge de l'essai en phase  $\beta'$  à  $430^\circ C$**

## 2.5. Mode de déformation à $430^\circ C$

Les précédentes considérations ont permis d'extraire les informations suivantes :

- Lorsque la déformation  $\epsilon$  introduite en phase  $\beta'$  est comprise entre 0 à 1%, le mode de déformation qui domine est la réorientation des variants. Une déformation  $\epsilon$  de 1% correspond à une déformation  $\epsilon_c$  avant décharge d'environ 5%.
- Lorsque la déformation  $\epsilon$  atteint 5%, la déformation  $\epsilon_r$  atteint sa valeur maximale de 2%. Ceci indique que pour les déformations supérieures, seul un mode de déformation plastique est mis en jeu. Cette déformation  $\epsilon$  de 5% correspond à une déformation  $\epsilon_c$  avant décharge de l'ordre de 13.5%.
- Entre ces deux valeurs, le mode de déformation opère à la fois par réarrangement de variants et par déformation plastique, celle-ci n'étant plus négligeable quand la contrainte dépasse 800 MPa.

Ces informations sont reportées sur les courbes contrainte-déformation de la figure 16.



**Figure 16 :  $Ru_{45}Nb_{55}$  - Modes de déformation à  $430^\circ C$  en phase  $\beta'$**

## 2.6. Conclusion concernant l'effet mémoire simple associé à la transformation $\beta/\beta'$ dans l'alliage $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$

Deux points essentiels ressortent de l'étude quantitative de l'effet mémoire simple associé à la transformation  $\beta \leftrightarrow \beta'$  dans l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  :

- La déformation plastique entre en jeu dès que la contrainte appliquée dépasse les 250 MPa. Cependant son rôle reste limité tant que la contrainte reste inférieure à 800 MPa.
- La déformation maximale récupérée atteint 2%. Cependant, il est préférable de se contenter d'une déformation introduite  $\varepsilon$  de 1%, pour laquelle la totalité de cette déformation peut être récupérée par réversion de la martensite

## 3. Comparaison du comportement mécanique de la phase $\beta'$ dans les alliages $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$ et $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$

Le comportement de la phase  $\beta'$  dans les alliages  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  et  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  se différencie fortement sur deux éléments.

- D'une part, obtenir une déformation équivalente dans chacun des deux alliages nécessite l'application d'une contrainte quasiment deux fois plus importante dans l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$ . En effet, à titre de comparaison, atteindre une déformation  $\varepsilon_c$  avant décharge de 14% environ nécessite d'appliquer une contrainte de l'ordre de 1000 MPa pour l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  alors qu'une contrainte de l'ordre de 500 MPa suffit dans le cas de l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  (figure 17).

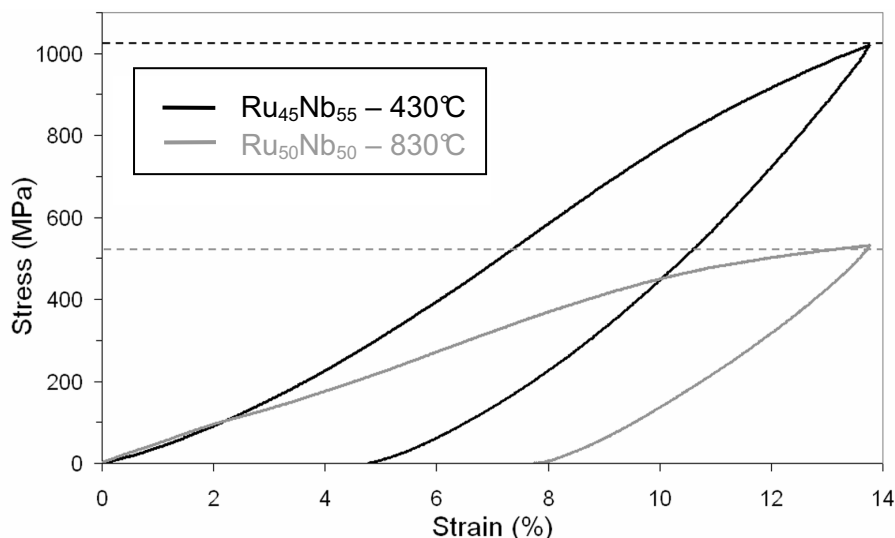


Figure 17 : Comparaison des niveaux de contraintes pour introduire la même déformation dans l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  à 430°C et l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  à 830°C



La différence de température à laquelle ces essais ont été réalisés joue un rôle important quant au comportement mécanique des alliages. En effet, la déformation de la phase  $\beta'$  dans l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  a été réalisée à  $430^\circ\text{C}$ , soit à une température plus de  $400^\circ\text{C}$  plus basse que pour l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$ . Or, la température d'essai est cruciale en ce qui concerne la mise en œuvre des différents modes de déformation. En effet, une température élevée permet notamment de diminuer la contrainte critique d'écoulement. De même, une température élevée peut contribuer à augmenter la mobilité des interfaces intervariants. Ces considérations expliquent pourquoi il est nécessaire d'appliquer une contrainte plus importante dans l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  afin d'atteindre la même déformation que dans l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  (à  $430^\circ\text{C}$ , il est plus difficile d'activer le glissement des dislocations).

- D'autre part, la déformation maximale récupérable dans l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  (2%) est inférieure à celle obtenue dans l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  (2.7 %). Ces différences de comportement peuvent paraître surprenantes, dans la mesure où les essais mécaniques ont été réalisés dans la même phase.

Le fait que la déformation maximale récupérée est plus importante dans l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  peut être liée à une réorientation de la martensite facilitée dans cette composition stoechiométrique. L'écart à la stoechiométrie qui peut bloquer les interfaces dans l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$ .

De plus, comme la mesure de la déformation récupérée est réalisée à température ambiante et non en phase austénitique, il est possible qu'un effet mémoire double intervienne au refroidissement. Or, les essais de flexion ont effectivement montré qu'un effet mémoire double intervient dès le premier cycle thermomécanique dans l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$ . De ce fait, une seconde hypothèse consiste à considérer qu'un effet mémoire double entre en jeu lors du refroidissement de l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  et contribue à une mesure de déformation récupérée apparente plus faible que dans l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$ .

#### 4. Conclusion

La quantification de l'effet mémoire simple associé à la transformation  $\beta/\beta'$  a montré que la déformation maximale récupérée est de 2.7% dans l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  et de 2% dans l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$ .

Cette différence de comportement peut s'expliquer par :

- un réarrangement de variants facilité à haute température.
- un déplacement des interfaces intervariants plus facile dans l'alliage stoechiométrique.
- un effet mémoire double intervenant dans l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  et qui conduit à une mesure d'un recouvrement de forme apparent plus faible que ce qu'il n'est en réalité.

### III. Etude quantitative de l'effet mémoire simple associée à la transformation $\beta'/\beta''$ : alliage $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$

Afin de quantifier l'effet mémoire simple lié à la transformation  $\beta'/\beta''$ , des essais de compression ont été réalisés dans l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  en phase  $\beta''$ . Ces essais sont suivis par un premier traitement thermique en phase  $\beta'$  permettant de mesurer une éventuelle déformation recouverte lors de la transformation  $\beta'/\beta''$ . Un deuxième traitement thermique en phase  $\beta$  afin de déterminer si la transformation  $\beta/\beta'$  contribue à un recouvrement de la déformation introduite en phase  $\beta''$ .

#### 1. Choix de la température d'essai

Il est apparu judicieux de choisir la température d'essai en phase  $\beta''$  de la même façon que la température d'essai en phase  $\beta'$ . Ainsi la température d'essai retenue est située 55°C en dessous de la température  $M_p$  de la transformation  $\beta' \rightarrow \beta''$ , c'est-à-dire aux alentours de 690°C comme le montre la figure 18.

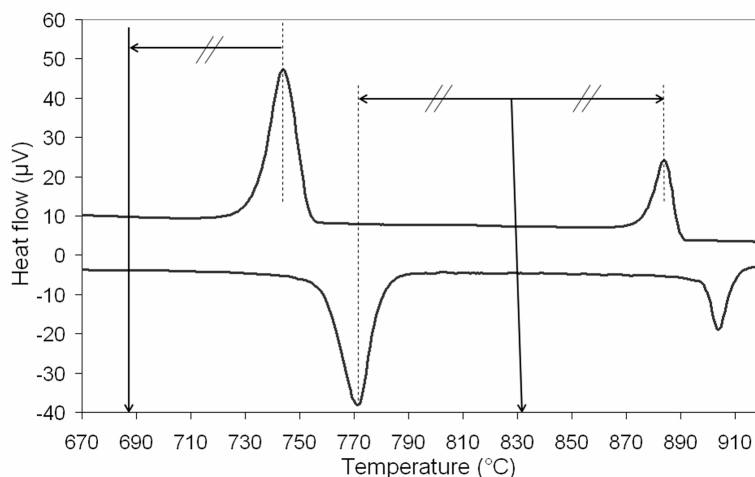
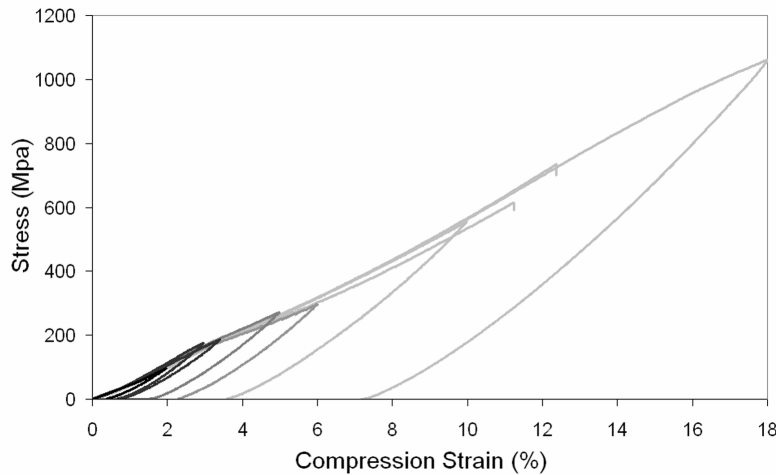


Figure 18 :  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  – Choix de la température d'essai en phase  $\beta''$

#### 2. Déformation en phase $\beta''$

Le comportement mécanique de la phase  $\beta''$  est différent de celui observé dans la phase  $\beta'$ . La température d'essai, 140°C plus basse que celle à laquelle les essais en phase  $\beta'$  ont été réalisés dans l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$ , explique les niveaux de contrainte élevés nécessaires pour obtenir une déformation équivalente : obtenir une déformation avant décharge de 12% nécessite une contrainte de 700MPa à 690°C, contre 500MPa à 830°C.

Les courbes contrainte-déformation (figure 19) présentent un fort changement de pente autour de 3% de déformation avant décharge, ce qui correspond à une déformation  $\epsilon$  de environ 1% après relâchement de la contrainte.



*Figure 19 : Ru<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub> - Courbes contrainte-déformation obtenues à 690°C en phase β''*

### 3. Traitements thermiques successifs en phase β' et en phase β

Chaque échantillon présente une déformation  $\epsilon$  après compression à 690°C et est alors soumis à un premier traitement thermique en phase β' à 850°C. Il est alors possible de mesurer la déformation résiduelle  $\epsilon_{res1}$  qui demeure dans chaque échantillon afin de déterminer s'il existe un effet mémoire simple associé à la transformation de la phase β'' en β' et de le quantifier par la déformation recouvrée  $\epsilon_{r1}$ .

Un second traitement thermique à 1050°C en phase β permet dans un deuxième temps d'estimer le recouvrement de forme  $\epsilon_{r2}$  associé à la transformation β' → β en mesurant la déformation résiduelle  $\epsilon_{res2}$  après traitement en phase β et en soustrayant cette valeur à la déformation résiduelle  $\epsilon_{res1}$ .

Tableau 5 : Définition des déformations utiles à la quantification de l'effet mémoire associé à la transformation β'/β''

Longueur initiale de l'échantillon	Longueur de l'échantillon après essai en phase β''	Longueur de l'échantillon après traitement en phase β'	Longueur de l'échantillon après traitement en phase β	
$L_0$	$L$	$L_{TT1}$	$L_{TT2}$	
Déformation introduite en β''	Déformation résiduelle après traitement en phase β'	Déformation recouvrée après traitement en phase β'	Déformation résiduelle après traitement en phase β	Déformation recouvrée après traitement en phase β
$\epsilon = (L_0 - L) / L_0$	$\epsilon_{res1} = (L_0 - L_{TT1}) / L_0$	$\epsilon_{r1} = \epsilon - \epsilon_{res1} = (L_{TT1} - L) / L_0$	$\epsilon_{res2} = (L_0 - L_{TT2}) / L_0$	$\epsilon_{r2} = \epsilon_{res1} - \epsilon_{res2} = (L_{TT2} - L_{TT1}) / L_0$

La mesure des différentes déformations présentées dans le tableau 5 mène à deux constatations importantes :

- Il existe un effet mémoire faible associé à la transformation  $\beta''/\beta'$  qui permet de recouvrer une déformation  $\varepsilon_{r1}$  maximale de l'ordre de 0.4%.
- Le second traitement en phase  $\beta$  permet de recouvrer une déformation de plus de 3%. Il est ainsi possible de recouvrer une déformation allant jusqu'à 3.8% pour une déformation  $\varepsilon$  introduite par déformation en phase  $\beta''$  de l'ordre de 6%.

Ces résultats sont illustrés sur la figure 20.

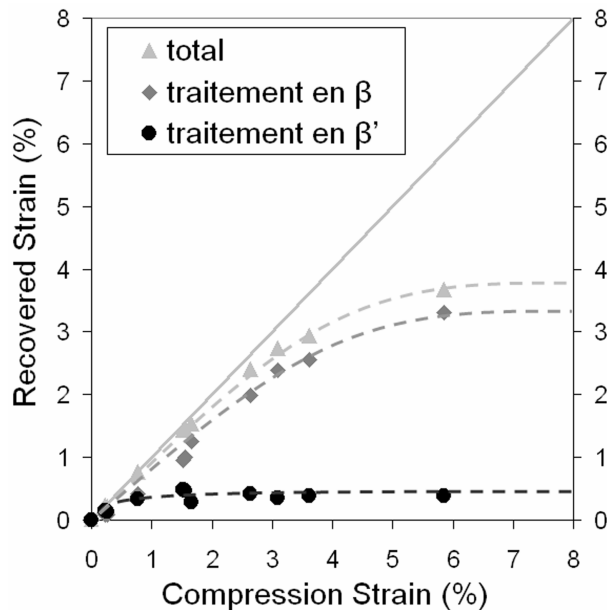


Figure 20 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Déformation recouvrée par traitement en phase  $\beta'$  et en phase  $\beta$  en fonction de la déformation  $\varepsilon$  introduite à 690°C en phase  $\beta''$

#### 4. Contrainte d'apparition de déformation plastique

La déformation résiduelle  $\varepsilon_{res2}$  et la déformation recouvrée  $\varepsilon_{r2}$  peuvent être reportées en fonction de la contrainte maximale appliquée lors de l'essai mécanique (figure 21). Comme précédemment, une déformation résiduelle  $\varepsilon_{res2}$  de 0.5% est fixée comme valeur limite à partir de laquelle la plastification, sans être le mécanisme dominant, ne peut plus être négligée. Cette valeur de 0.5% correspond à une contrainte de 700 MPa correspondant à la contrainte limite d'écoulement à 690°C dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ .

Cette contrainte limite est bien plus élevée que celle déterminée à 850°C dans le même alliage (250 MPa). Ceci est en accord avec le fait que la contrainte limite d'écoulement est d'autant plus faible que la température est élevée.

A une contrainte de 700 MPa est associée une déformation récupérée de 2.5% (figure 21). Cette valeur correspond à la déformation maximale récupérable pour laquelle on peut considérer que la déformation plastique introduite est négligeable. L'effet mémoire n'est proche de 100% que pour une déformation maximale  $\varepsilon$  de 2.5%, comme cela est également mis en évidence sur la figure 20.

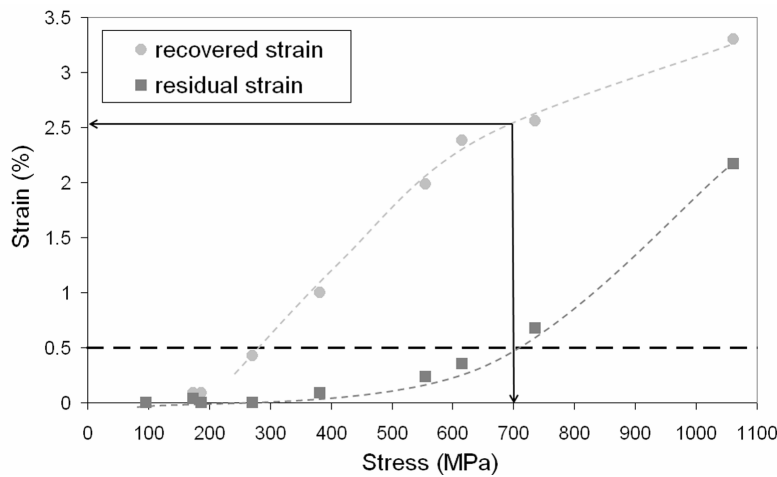


Figure 21 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Déformation recouvrée  $\epsilon_{r2}$  et résiduelle  $\epsilon_{res2}$  en fonction de la contrainte avant décharge de l'essai en phase  $\beta''$  à 690°C

### 5. Comparaison du comportement mécanique des phases $\beta'$ et $\beta''$ dans l'alliage $Ru_{50}Nb_{50}$

Introduire une déformation équivalente dans chacun des deux alliages nécessite l'application d'une contrainte quasiment deux fois plus importante à 690°C en phase  $\beta''$  qu'à 830°C en phase  $\beta'$  comme le montre la figure 22. À 690°C, il est nécessaire d'appliquer 1100 MPa pour atteindre déformation  $\epsilon_c$  avant décharge de 18%, alors que 600 MPa suffisent à 830°C.

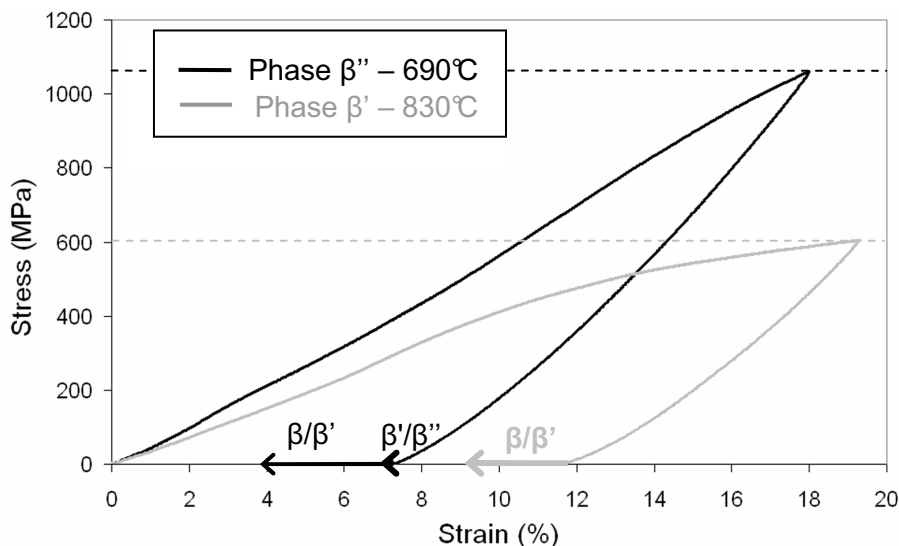


Figure 22 : Comparaison des niveaux de contraintes pour introduire la même déformation dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  à 430°C et l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  à 830°C

Le recouvrement de forme maximal associé à la réversion de la martensite  $\beta'$  en austénite  $\beta$  est plus important pour une déformation à 690°C (3.3%) qu'à 830°C (2.7%). Ceci est lié à une contrainte d'écoulement plus faible à 690°C qu'à 830°C. La déformation plastique supplante la déformation par réorganisation des variants à un niveau de contrainte plus faible à 830°C : la déformation récupérée est donc plus faible à cette température. De plus, ce comportement peut aussi être lié à la différence de structure entre phases  $\beta'$  et  $\beta''$ . La structure monoclinique de la phase  $\beta''$  est a priori plus résistante à la déformation plastique, du fait du nombre de systèmes de glissement restreint.

## **6. Conclusion concernant l'effet mémoire simple associé à la transformation $\beta'/\beta''$ dans l'alliage $Ru_{50}Nb_{50}$**

Après déformation en phase  $\beta''$ , l'effet mémoire observé après un chauffage en phase  $\beta'$  est faible (0.4% de déformation récupérée). Par contre, un traitement en phase  $\beta$  permet d'obtenir un effet mémoire plus important (déformation récupérée allant jusqu'à 3.3%), tout à fait comparable à celui obtenu pour une déformation introduite directement en phase  $\beta'$  (déformation récupérée maximale de 2.7%).

Tout se passe finalement comme si les mécanismes de déformation mis en jeu dans la phase  $\beta''$  étaient liées aux caractéristiques microstructurales engendrées non pas par la transformation  $\beta'/\beta''$  mais  $\beta/\beta'$ .

Afin de vérifier ces considérations sur le mode de déformation de la phase  $\beta''$  par rapport à celui de la phase  $\beta'$ , l'observation in situ des mécanismes mis en jeu lors de la déformation de lames minces au microscope électronique en transmission est une technique susceptible de fournir des informations essentielles.

## IV. Etude des modes de déformation dans les alliages $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$ et $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$

Afin d'aller plus loin dans l'étude du comportement de mémoire de forme des alliages  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  et  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$ , il est apparu pertinent de tenter de déterminer les modes de déformation mis en jeu lors de l'application d'une contrainte sur nos alliages. Pour cela, l'observation au MEB de l'évolution de la microstructure avant et après essai constitue une première approche. Celle-ci est complétée par une observation directe au microscope en transmission in situ des phénomènes mis en jeu à l'échelle de la microstructure.

### 1. Etude préliminaire sur l'alliage $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$

Deux éprouvettes de compressions de l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  ont été observées préalablement au MEB. Afin de repérer des zones particulières, plusieurs empreintes ont été réalisées à l'aide d'un microindenteur.

L'une des deux éprouvettes a ensuite été contrainte en phase  $\beta'$  à 830°C jusqu'à un taux de déformation maximale avant décharge de 2%, afin de se situer dans une gamme où la déformation opère majoritairement par réorientation de la martensite

L'autre éprouvette a été déformée en phase  $\beta''$  à 690°C, également jusqu'à un taux de déformation maximale avant décharge de 2%, afin d'éviter le déplacement des interfaces intervariants de la phase  $\beta'$  au profit du réarrangement de la phase  $\beta''$ .

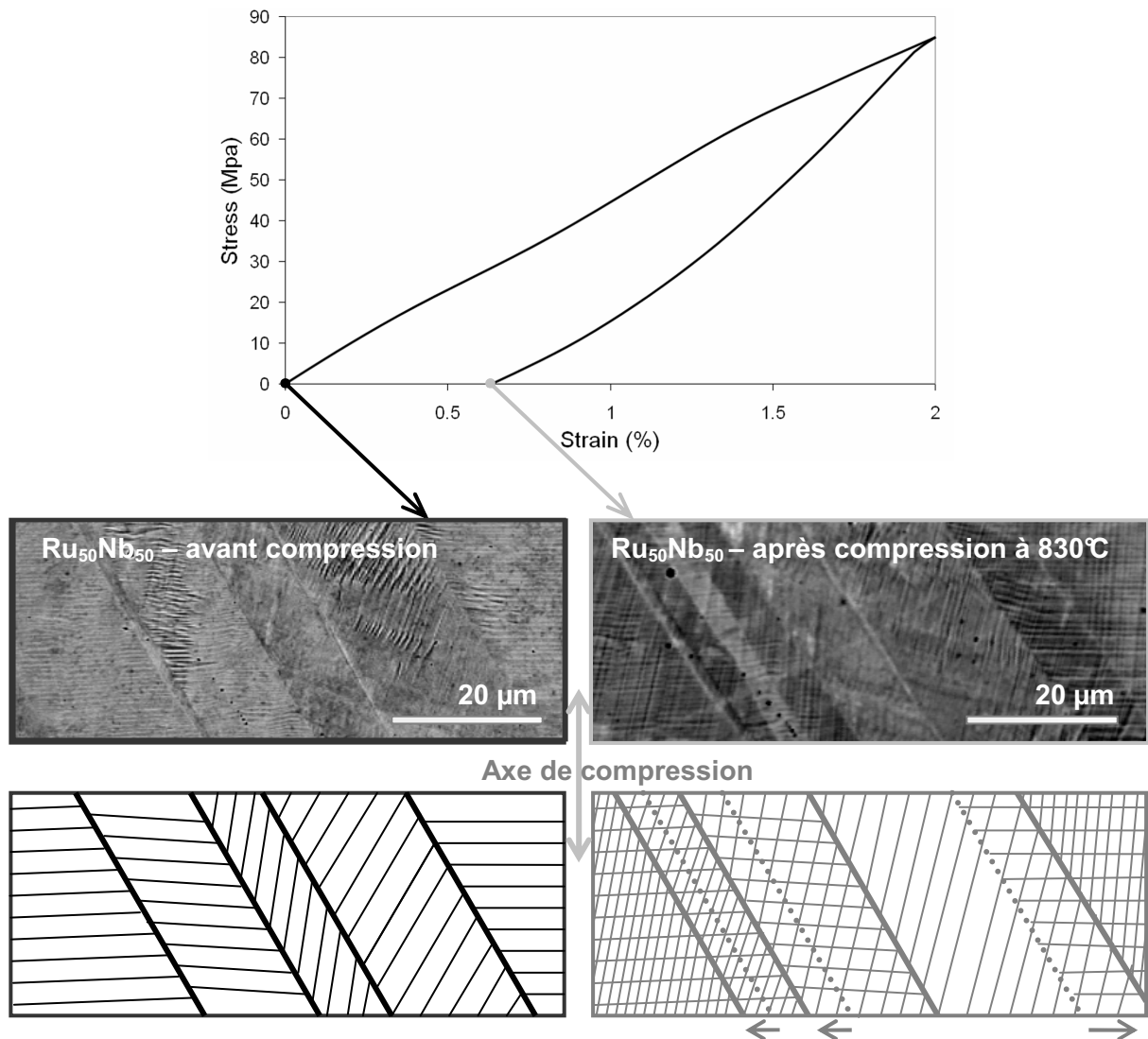
Chacune des deux éprouvettes est alors à nouveau observée au MEB afin de déterminer comment la microstructure a évolué lors de l'essai.

#### 1.1. Evolution de la microstructure après déformation à 830°C en phase $\beta'$

La microstructure observée au MEB avant compression est composée de macles grossières de l'ordre de 20 $\mu\text{m}$  à l'intérieur des grains. Celles-ci présentent en outre un maillage interne plus fin.

L'observation de la même zone après compression en phase  $\beta'$  (figure 23) montre clairement qu'un réarrangement a eu lieu au niveau des macles. D'une part, les macles grossières se sont réorganisées. D'autre part, un autre maillage fin est apparu à l'intérieur de certaines des macles grossières. Concernant la réorganisation des macles grossières, plusieurs hypothèses peuvent être formulées. Il se peut que les nouvelles traces mises en évidence après compression sur la figure 23 correspondent à l'apparition de nouvelles macles plus favorables. Mais on peut également imaginer que les interfaces observées avant compression se sont déplacées pour permettre à certaines macles grossières de grossir au détriment d'autres. Après compression, les interfaces se situent à une position différente, mais on peut toujours observer la trace de leur position précédente.

Ces observations confirment que le mode de déformation qui opère lors de la déformation en phase  $\beta'$  est bien un réarrangement de variants lié au déplacement des interfaces les séparant.



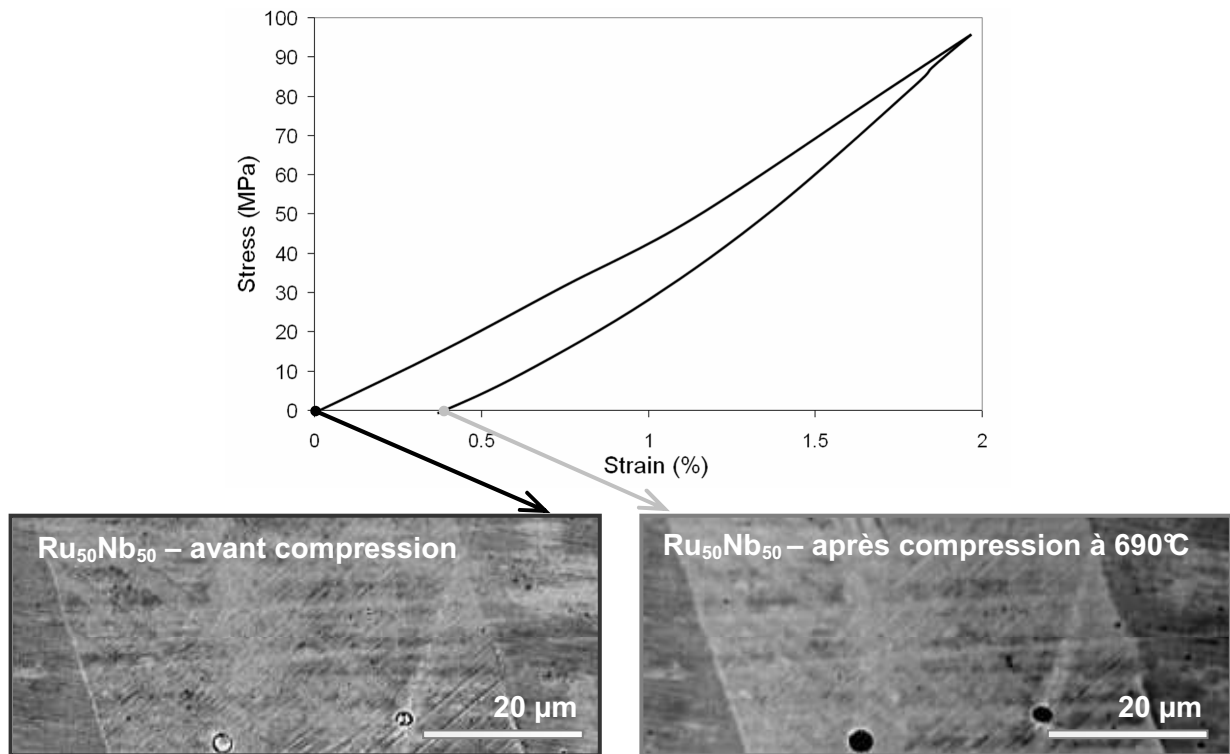
*Figure 23 : Observations de l'alliage Ru<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub> avant et après compression jusqu'à 2% avant relâchement de la contrainte à 850°C en phase β'*

## 1.2. Evolution de la microstructure après déformation à 690°C en phase β''

L'observation d'une même zone avant et après compression jusqu'à 2% en phase β'' (figure 24) ne révèle aucun changement microstructural. Qu'il s'agisse des macles grossières ou du maillage interne fin, aucun réarrangement ne semble s'être initié lors de la déformation.

Ceci est en accord avec les hypothèses émises précédemment. La déformation  $\epsilon$  introduite est inférieure à 0.4% : elle se situe dans la gamme de déformation récupérable par la transformation β''/β' pour laquelle n'intervient pas de réarrangement lié aux interfaces de la phase β'.





*Figure 24 : Observations de l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  avant et après compression jusqu'à 2% avant relâchement de la contrainte à 690°C en phase  $\beta$*

Ces observations réalisées au MEB sont en accord avec les résultats de l'étude macroscopique des propriétés de mémoire de forme de l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ . Elles restent cependant à une échelle relativement grossière que seule l'observation par microscopie électronique en transmission peut nous permettre de dépasser.

## **2. Observation par microscopie électronique en transmission in situ des modes de déformation dans les alliages $Ru_{50}Nb_{50}$ et $Ru_{45}Nb_{55}$**

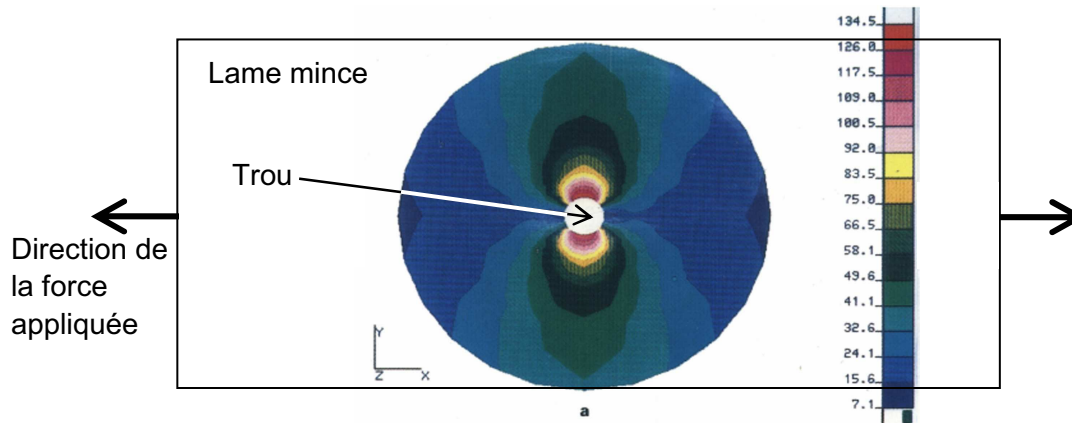
Afin de mieux comprendre le comportement mécanique des martensites  $\beta'$  et  $\beta''$ , les mécanismes de déformation mis en jeu ont été observés in situ en tractionnant des lames minces d'alliages  $Ru_{45}Nb_{55}$  et  $Ru_{50}Nb_{50}$  directement dans le MET.

### **2.1. Remarque préliminaire**

Lors de la traction d'une lame mince, la direction et l'amplitude de la contrainte appliquée sont très affectées par la géométrie de l'échantillon et présentent des variations locales très importantes. En effet, la section de la lame mince varie fortement au niveau du trou ce qui entraîne une concentration de contrainte sur les bords du trou tangents à la direction de la

contrainte appliquée [75]. Ce sont également dans ces zones que la direction de la contrainte locale est la même que celle de la contrainte appliquée.

Les bords du trou perpendiculaires à la direction d'application de la contrainte sont les zones minces où la contrainte est la plus faible, mais aussi où la direction locale de la contrainte s'éloigne le plus de celle de la contrainte appliquée.



*Figure 25 : Distribution du niveau de contrainte locale autour du trou d'une lame mince tractionnée par 1 N [75]*

Cette inhomogénéité de contraintes au sein de l'échantillon entraîne des difficultés au niveau des observations : en effet, les phénomènes observés à divers endroits de la lame correspondent à des niveaux et des directions de contraintes différents et sont donc difficilement comparables entre eux.

## 2.2. Alliage $Ru_{45}Nb_{55}$ : modes de déformation à 430°C en phase $\beta'$

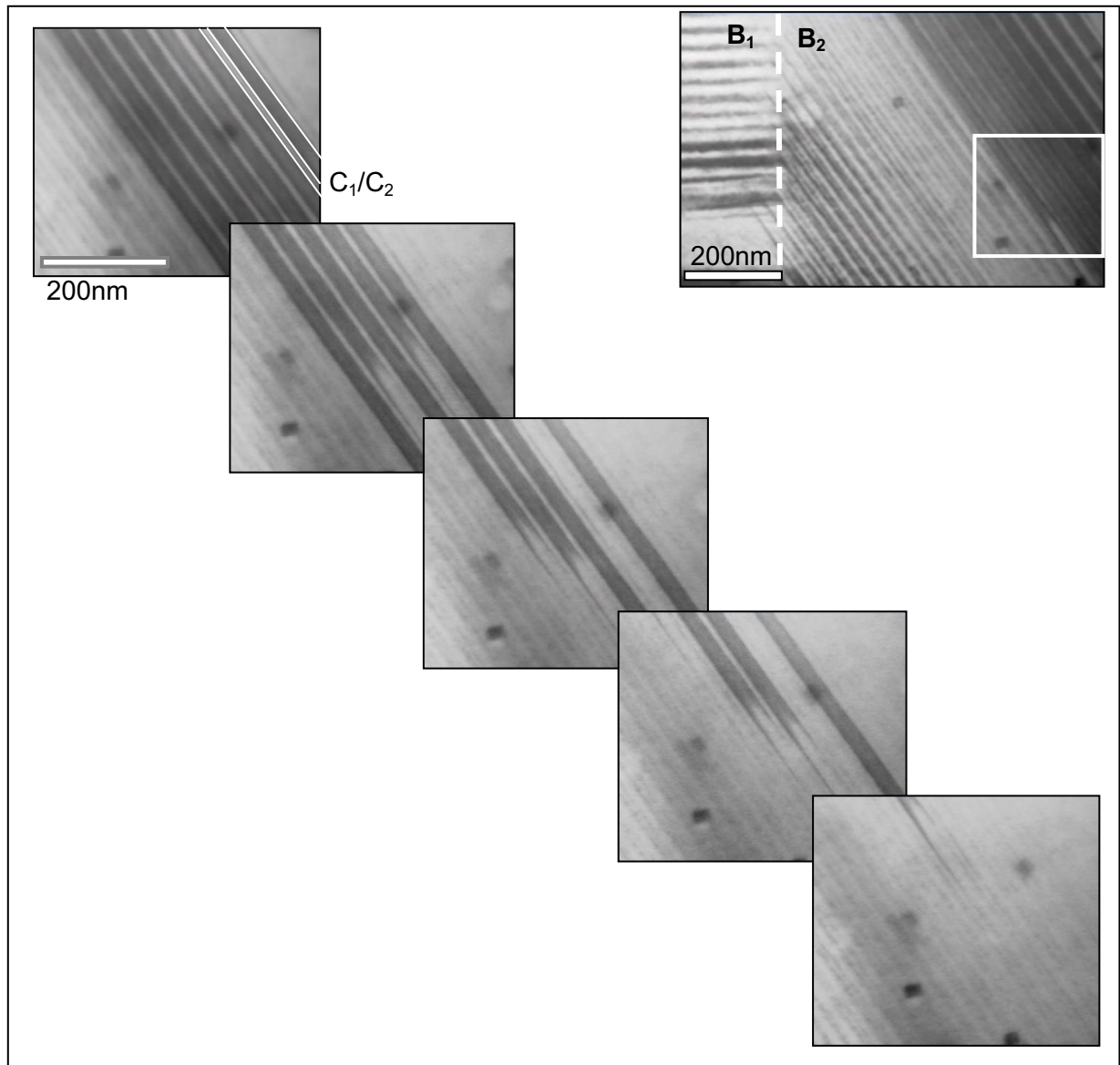
Afin de mettre en relation les observations in situ et le comportement macroscopique de l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$ , la traction de la lame mince est réalisée à 430°C. Deux types de mécanismes de réarrangement des variants de martensite  $\beta'$  sont observés : un démaillage du maillage fin que l'on a appelé  $C_1/C_2$  dans le chapitre 4, ainsi que l'apparition de nouveaux variants sous contrainte. Ces mécanismes peuvent être mis en relation avec ceux mis en évidence lors de la déformation d'alliages base NiTi [76].

### 2.2.a. Démaillage

Lors de la déformation de la lame, il est possible d'observer un démaillage progressif comme cela est illustré sur la figure 26. Le maillage de type  $C_1/C_2$  disparaît pour ne laisser qu'un seul individu de macle, par exemple  $C_1$ , à l'intérieur des variants de type B.

La disparition de  $C_2$  peut s'expliquer de plusieurs façons :

- La déformation intrinsèque de  $C_2$  n'est pas orientée dans le sens de la contrainte locale. De ce fait,  $C_2$  disparaît pour favoriser  $C_1$  mieux orienté
- Le démaillage des variants B permet à l'interface qui les sépare de se déplacer plus facilement pour favoriser le variant présentant l'orientation la plus favorable.



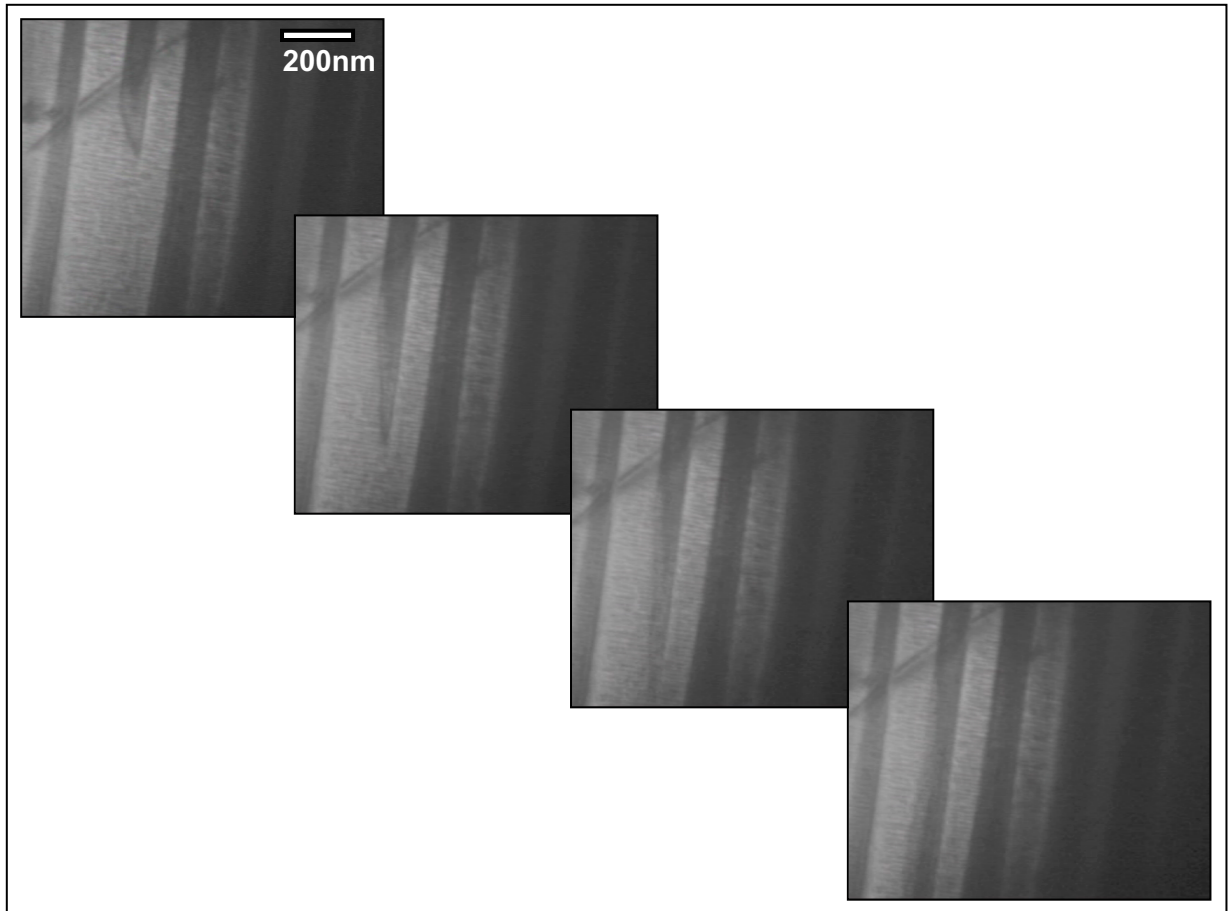
*Figure 26 :  $Ru_{45}Nb_{55}$  – Phase  $\beta'$  – Démaillage sous contrainte*

### 2.2.b. Apparition d'un nouveau maillage

Outre le démaillage de certains variants, un phénomène d'apparition d'un nouveau maillage est également observé (figure 27). Il s'agit d'un maillage fin qui apparaît dans une zone non-maillée.

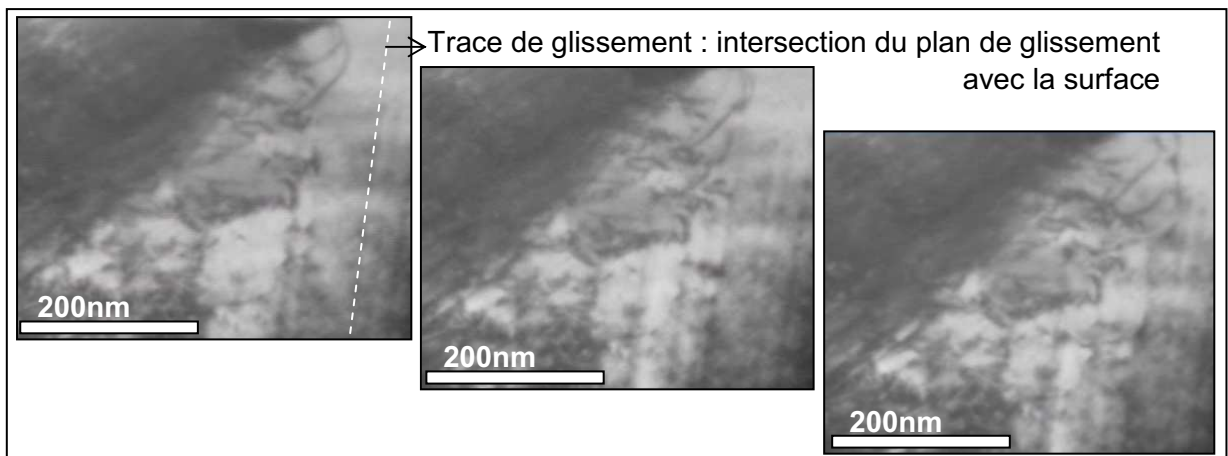
Il est à nouveau possible de faire deux types d'hypothèses concernant l'apparition de ce maillage sous l'effet de la contrainte :

- Le variant dans lequel ce maillage se forme présente une orientation intrinsèque défavorable par rapport à l'orientation locale de la contrainte. L'apparition de ce maillage permet de mieux accommoder la contrainte localement.
- Le variant où apparaît le maillage présente une interface avec un autre variant maillé. L'apparition de ce maillage permet une coïncidence au niveau de l'interface qui va pouvoir la rendre plus mobile.



*Figure 27 : Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub> – Phase β' – Création d'un maillage sous contrainte*

La déformation de la lame intervient principalement par réorganisation de la martensite, qu'il s'agisse d'un démaillage ou de l'apparition d'un nouveau maillage. Mais dans les zones mises fortement sous contrainte (notamment en tête de fissure), le glissement de dislocations intervient fortement (figure 28).

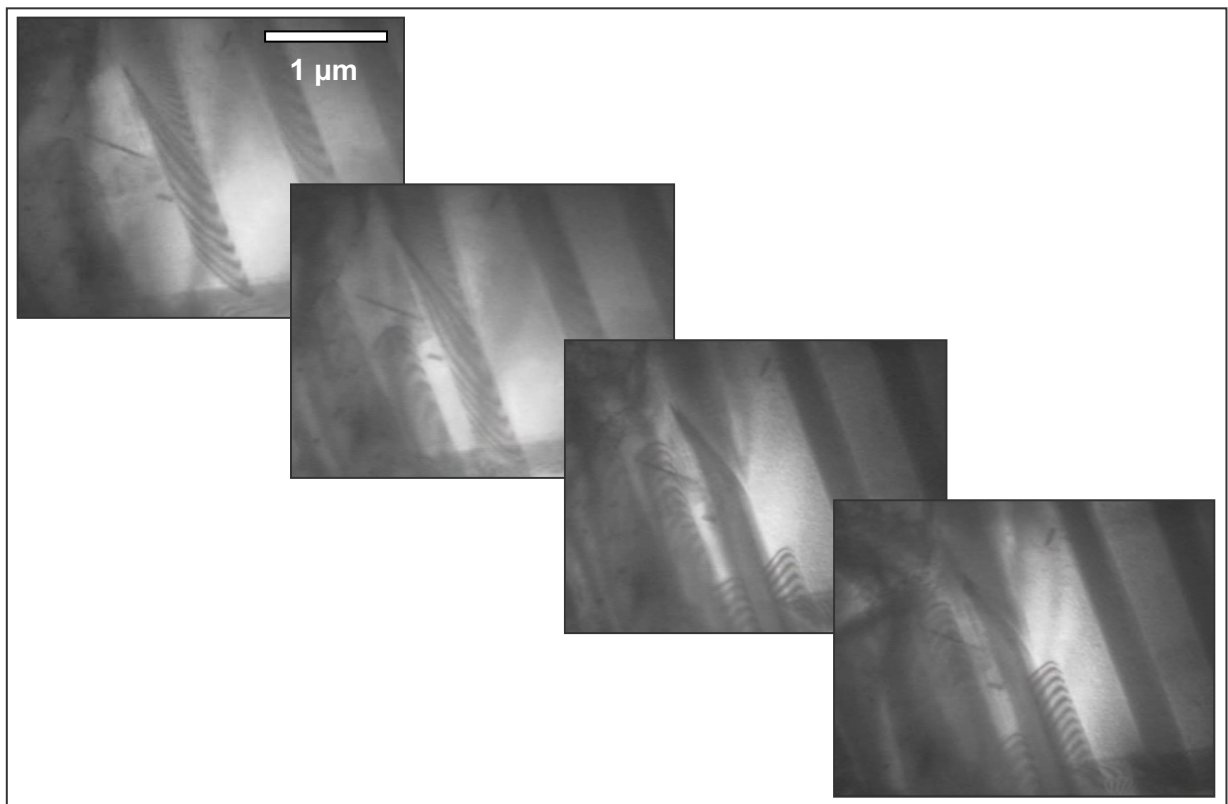


*Figure 28 : Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub> – Phase β' – Glissement de dislocations*

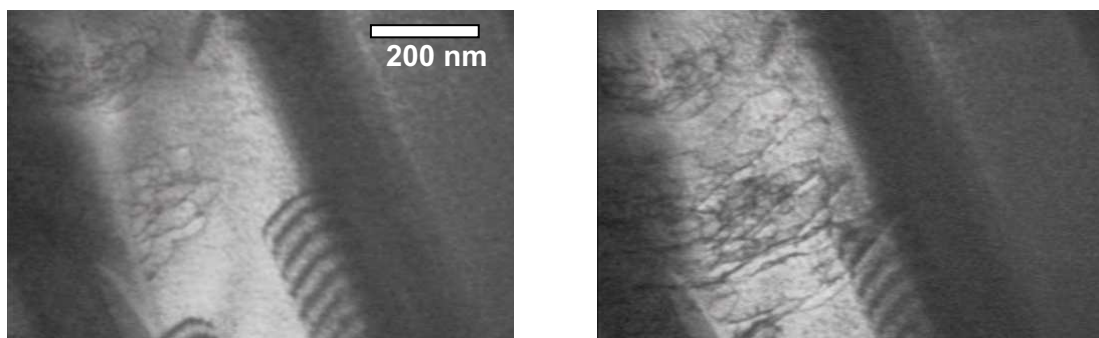
### 2.3. Alliage $Ru_{50}Nb_{50}$ : modes de déformation à $690^{\circ}C$ en phase $\beta''$

Les observations réalisées in situ pour une déformation en phase  $\beta''$  révèlent deux résultats importants :

- Les parois de translations ne sont pas affectées par l'application d'une contrainte. Ceci est en accord avec les résultats mis en évidence au chapitre précédent. En effet, pour les parois séparant des variants de translation d'un même variant d'orientation de la phase  $\beta''$ , appliquer une contrainte ne va pas favoriser l'un ou l'autre de ces variants de translation puisqu'ils présentent la même orientation intrinsèque.
- La mise sous contrainte de la lame conduit à la formation d'un maillage similaire à celui observé en phase  $\beta'$  dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  (figure 29).
- Dans les zones fortement contraintes, le glissement de dislocations opère de façon prononcée et prend la pas sur l'apparition du maillage (figure 30).



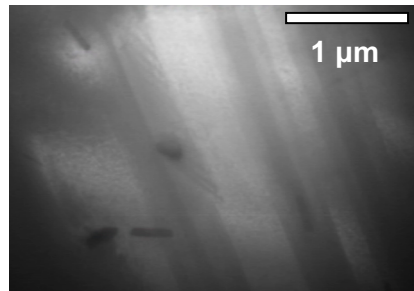
*Figure 29 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Phase  $\beta''$  – Création d'un maillage sous contrainte*



*Figure 30 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Phase  $\beta''$  – Glissement de dislocations en tête de fissure*

Le même type de considérations que dans le cas de l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  peut être formulé concernant la formation de ce maillage sous contrainte dans la phase  $\beta''$ . Il correspond soit à la formation préférentielle d'un individu mieux orienté par rapport à la contrainte appliquée, soit à la mise en coïncidence de l'interface entre deux variants.

Après déformation, l'échantillon est chauffé en phase  $\beta'$  afin d'étudier comment se comporte le maillage formé en phase  $\beta''$  lors de la transformation  $\beta'/\beta''$ . Il apparaît que ce maillage est conservé en phase  $\beta'$  (figure 31).



*Figure 31 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Phase  $\beta'$  – Le maillage apparu sous contrainte en phase  $\beta''$  est conservé*

Ces observations permettent de mettre en lumière de façon très significative les résultats obtenus pour l'effet mémoire de forme associé à la transformation  $\beta'/\beta''$ . L'étude quantitative précédente a montré que lorsque une déformation est introduite en phase  $\beta''$ , seul un faible recouvrement de forme est observé après traitement thermique en phase  $\beta'$ . Par contre, un traitement thermique en phase  $\beta$  permet de récupérer une déformation plus importante.

Au vu des observations in situ, il apparaît que la déformation en phase  $\beta''$  opère par une réorganisation de variants passant par l'apparition d'un maillage. Comme l'étude microstructurale l'a mis en évidence, ce maillage opère selon les plans  $(310)_{\beta''}$ .

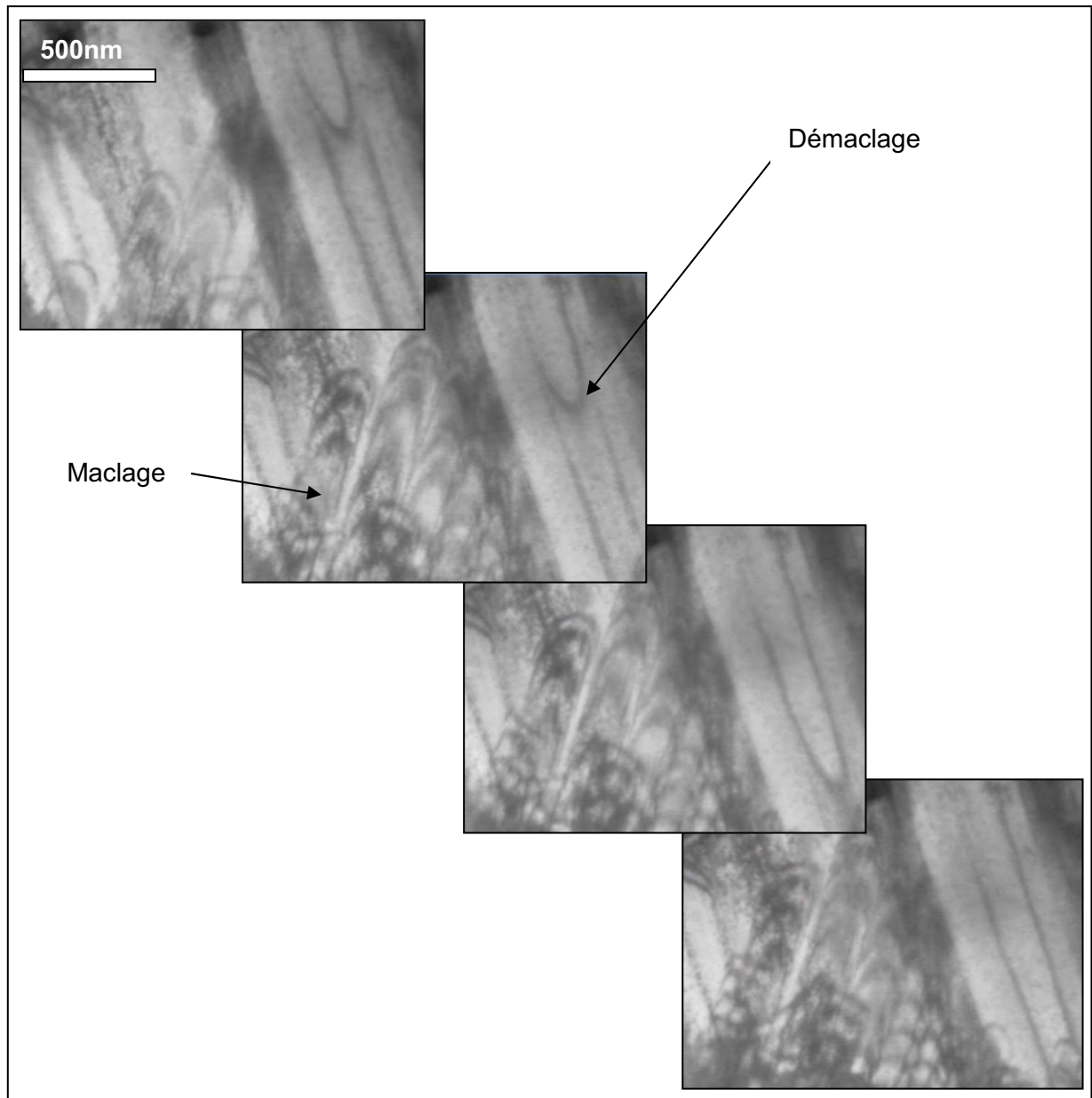
Au chauffage, lors de la transformation  $\beta'/\beta''$ , ce maillage est conservé grâce à la faible déformation qui permet de passer des plans  $(310)_{\beta''}$  aux plans  $(101)_{\beta'}$ . La déformation récupérée lors de la transformation  $\beta'/\beta''$  est donc très faible.

Finalement, le maillage formé en phase  $\beta''$  pour assurer la déformation ne disparaît que lors de la transformation  $\beta/\beta'$ , à laquelle un effet mémoire important est alors associé.

Afin de vérifier ce dernier point, il aurait fallu chauffer l'échantillon en phase  $\beta$ , ce qui n'est pas possible du fait de la dégradation de la lame à la température à laquelle elle doit être portée.

## 2.4. Alliage $Ru_{50}Nb_{50}$ : modes de déformation à 850°C en phase $\beta'$

Le mode de déformation de la phase  $\beta'$  dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  est tout à fait comparable à celui observé dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$ . A un phénomène de démaillage s'ajoute l'apparition d'un nouveau maillage (figure 32). Ces deux mécanismes se justifient également de la même manière que dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$ .



*Figure 32: Ru<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub> – Phase β' – Maillage et démaillage*

### 3. Conclusion

Les observations in situ permettent d'apporter un éclairage intéressant sur les résultats quantitatifs issus de l'étude des propriétés macroscopiques des alliages Ru<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub> et Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub>.

La déformation en phase β'' et β' opère par un réarrangement de variant qui intervient par disparition/apparition d'un maillage mais une contrainte trop élevée mène de façon inéluctable à un glissement de dislocations.

Lorsque ce maillage se forme pour une déformation en phase β'', il est conservé au passage en phase β', ce qui est en accord avec la faible déformation récupérée associée à la transformation β''/β'.



## V. Conclusion

Dans ce chapitre, un effet mémoire de forme associé aux transformations  $\beta/\beta'$  et  $\beta'/\beta''$  a pu être mis en évidence dans trois alliages ( $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$ ,  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  et  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$ ) par des essais de flexion 3 points.

L'étude quantitative de l'effet mémoire a été réalisée dans le système RuNb dans l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  représentatif des alliages tétragonaux et l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  qui appartient à la catégorie des alliages monocliniques. Les résultats obtenus sont compilés dans le tableau 6.

*Tableau 6 : Données quantitatives concernant l'effet mémoire dans les alliages  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  et  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$*

Transformation	Alliage	Conditions d'essai	Déformation maximale récupérée	$\sigma_{\text{lim } 0.5\%}$
$\beta/\beta'$	$\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$	850°C – Phase $\beta'$	2.7 %	250 MPa
		690°C – Phase $\beta''$	3.2 %	700 MPa
	$\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$	430°C – Phase $\beta'$	2%	800 MPa
$\beta'/\beta''$	$\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$	690°C – Phase $\beta''$	0.4%	700 MPa

Le faible recouvrement de forme associé à la transformation  $\beta'/\beta''$  est à mettre en relation avec les caractéristiques microstructurales de la phase  $\beta''$  présentées au chapitre 4. La phase  $\beta''$  apparaît dans  $\beta'$  par croissance de monovariants d'orientation. Ceux-ci respectent la taille et l'alternance des variants de  $\beta'$  en conservant le plan de macle  $(101)_{\beta'}$  qui devient  $(310)_{\beta''}$ .

La déformation en  $\beta''$  procède par maillage qui accommode la contrainte externe. Ce maillage permet de déplacer les interfaces entre variants afin de favoriser ceux dont la déformation intrinsèque est favorablement orientée. Or ces interfaces n'ont pas été créées lors la transformation  $\beta'/\beta''$  mais lors de la transformation  $\beta/\beta'$ .

Ainsi, après déformation en phase  $\beta''$ , au passage en  $\beta'$ , il y a peu de récupération de forme car, comme cela a été vu au chapitre précédent, les plans de macle  $(101)_{\beta'}$  et  $(310)_{\beta''}$  sont proches.

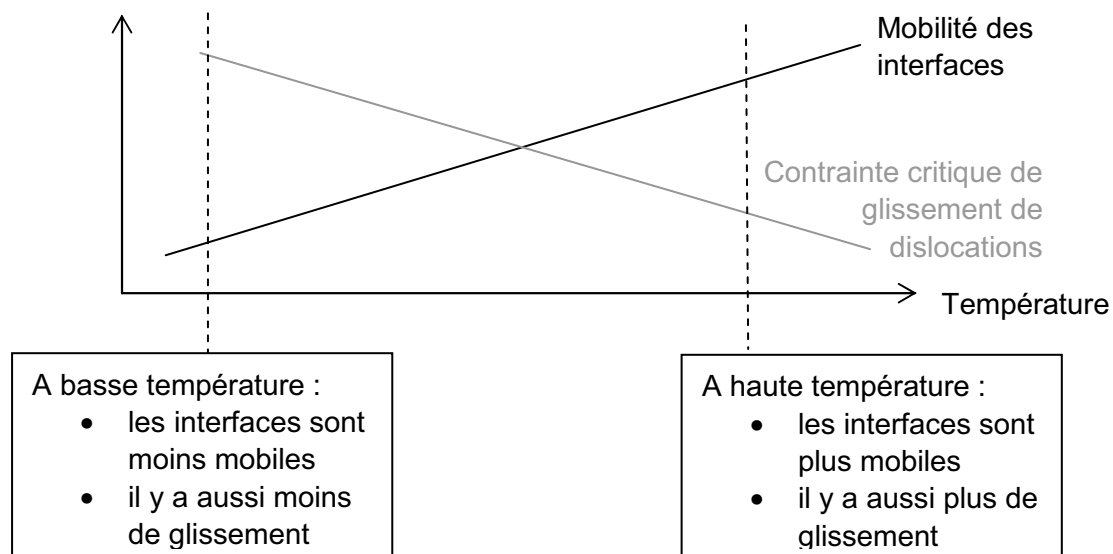
Ce n'est qu'au passage en phase  $\beta$  que ces interfaces vont disparaître pour redonner l'austénite de départ et permettre un recouvrement de forme important.

La situation est finalement comparable à celle obtenue lors de la déformation directe en  $\beta'$  et le retour en passant en  $\beta$  conduit à la même gamme de récupération.



On observe des niveaux de déformations récupérées associées à la transformation  $\beta/\beta'$  différents selon l'alliage et la phase dans laquelle a lieu la transformation qui sont à mettre en relation avec une compétition entre glissement de dislocations et mobilité des interfaces (figure 33) :

- Une déformation plastique active à haute température à un niveau de contrainte plus bas qu'à basse température
- une mobilité des interfaces intervariants accrue à une température plus élevée (la mobilité des interfaces est également éventuellement gênée dans l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  du fait de l'écart à la stoechiométrie).



*Figure 33 : Compétition entre glissement de dislocations et mobilité des interfaces*

Une autre hypothèse concernant l'effet mémoire plus faible dans le cas de l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  correspond à un éventuel effet mémoire double, qui conduit à une déformation récupérée apparente plus faible que ce qu'elle n'est en réalité. Ceci va dans le sens des résultats obtenus par flexion 3 point.

Dans les alliages base Ru, l'effet mémoire est donc à associer principalement à la transformation  $\beta/\beta'$  pour laquelle 2.5% de déformation peuvent être récupérés en moyenne.

A titre de comparaison, il est possible de récupérer 2.5% de déformation dans un alliage  $\text{NiTiPd}_{40}$  qui présente une température  $M_s$  de « seulement » 400°C [34].



# CHAPITRE 6 :

# AUTRES PROPRIETES ASSOCIEES A

# LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

Les résultats présentés dans le chapitre précédent ont montré que l'effet mémoire dans les alliages base Ru est principalement associé à la transformation  $\beta/\beta'$ . Après avoir quantifié l'effet mémoire simple lié à cette transformation, il est apparu judicieux de s'intéresser à d'autres propriétés qui pourraient être associées à cette transformation, à savoir l'effet mémoire double sens et la superélasticité.

La première partie de ce chapitre présente les cycles thermomécaniques réalisés dans les alliages  $Ru_{50}Nb_{50}$  et  $Ru_{45}Nb_{55}$ . Ces cycles ont permis d'étudier le comportement des alliages sous contrainte et de choisir des conditions d'éducation susceptibles d'introduire un effet mémoire double dans ces alliages.

L'étude de l'effet superélastique est ensuite réalisée grâce à des essais mécaniques réalisés à une température supérieure à  $A_f$  dans les alliages  $Ru_{50}Nb_{50}$  et  $Ru_{45}Nb_{55}$ .

Les résultats obtenus dans les deux alliages sont comparés.

<b>I.</b>	<b>Transformation <math>\beta/\beta'</math> sous contrainte – Mémoire double .....</b>	<b>173</b>
1.	<i>Alliage <math>Ru_{50}Nb_{50}</math>.....</i>	173
1.1.	Choix des cycles thermomécaniques.....	173
1.1.a.	Températures $T_\beta$ et $T_{\beta'}$ .....	173
1.1.b.	Contraintes .....	173
1.2.	Influence de la contrainte sur la déformation associée au 1 <sup>er</sup> cycle de transformation.....	174
1.3.	Influence de la contrainte sur la déformation associée au 5 <sup>er</sup> cycle de transformation.....	175
1.4.	Influence de la contrainte sur les températures de transformation .....	177
1.5.	Traitement thermomécanique d'éducation .....	178
1.5.a.	Choix de la contrainte .....	178
1.5.b.	Cyclage thermique sous 50 MPa .....	178
1.5.c.	Refroidissement sans charge.....	180

2.	<i>Alliage Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub></i> .....	181
2.1.	Choix des cycles thermomécaniques.....	181
2.1.a.	Températures $T_{\beta}$ et $T_{\beta'}$ .....	181
2.1.b.	Contraintes.....	182
2.2.	Influence de la contrainte sur la déformation associée au 1 <sup>e</sup> cycle de transformation.....	182
2.3.	Influence de la contrainte sur la déformation associée au 5 <sup>e</sup> cycle de transformation.....	183
2.4.	Influence de la contrainte sur les températures de transformation.....	185
2.5.	Traitement thermomécanique d'éducation.....	185
2.5.a.	Choix de la contrainte.....	185
2.5.b.	Cyclage thermique sous 125 MPa.....	186
2.5.c.	Refroidissement sans charge.....	188
3.	<i>Conclusion</i> .....	188
3.1.	Conditions d'essai.....	188
3.2.	Comparaison du comportement des alliages Ru <sub>50</sub> Nb <sub>50</sub> et Ru <sub>45</sub> Nb <sub>55</sub> .....	189
3.3.	Calcul du travail développé par les alliages Ru <sub>50</sub> Nb <sub>50</sub> et Ru <sub>45</sub> Nb <sub>55</sub> .....	190
<b>II.</b>	<b>Superélasticité</b> .....	<b>191</b>
1.	<i>Alliage Ru<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub></i> .....	191
2.	<i>Alliage Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub></i> .....	193
3.	<i>Conclusion</i> .....	195
<b>III.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>196</b>

---

## I. Transformation $\beta/\beta'$ sous contrainte – Mémoire double

### 1. Alliage $Ru_{50}Nb_{50}$

#### 1.1. Choix des cycles thermomécaniques

##### 1.1.a. Températures $T_{\beta}$ et $T_{\beta'}$

L'alliage est porté à une température  $T_{\beta}$  dans le domaine d'existence de la phase  $\beta$  puis soumis à une contrainte  $\sigma$ . Il est alors cyclé thermiquement sous contrainte entre  $T_{\beta}$  et  $T_{\beta'} < M_f$  de façon à effectuer la transformation  $\beta/\beta'$  au refroidissement et la réversion de  $\beta'$  vers  $\beta$  au chauffage. L'appareillage utilisé ne permet pas de relâcher la contrainte dans l'état martensitique, protocole qui serait pourtant certainement plus efficace pour engendrer l'éducation. Les cycles thermiques sont donc réalisés entre  $T_{\beta} = 1000^{\circ}\text{C}$  et  $T_{\beta'} = 800^{\circ}\text{C}$  (figure 1). Ces deux valeurs permettent de s'éloigner suffisamment de la transformation pour que l'inertie thermique associée au montage n'ait pas d'influence lors de la transition  $\beta/\beta'$ .

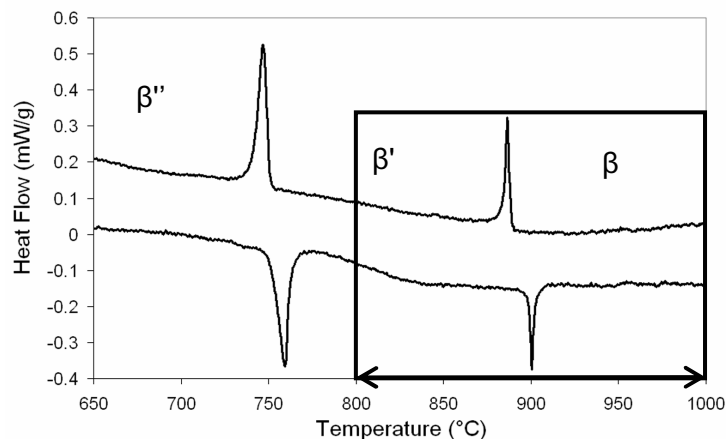


Figure 1 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Températures de cyclage thermique

##### 1.1.b. Contraintes

La température maximale vue par l'alliage est de  $1000^{\circ}\text{C}$ . Afin de choisir les contraintes auxquelles celui-ci sera soumis lors des cycles thermiques, il convient d'étudier le comportement mécanique de l'alliage à cette température. En effet, comme cela l'a déjà été souligné précédemment, la contrainte critique d'écoulement diminue avec la température. De ce fait, si l'alliage n'est pas déformé de façon plastique à  $1000^{\circ}\text{C}$ , il ne devrait pas l'être à plus basse température. Il est intéressant de rappeler les résultats obtenus au chapitre précédent : à  $830^{\circ}\text{C}$ , la déformation devient prépondérante au-delà de 250 MPa.

La figure 2 présente la courbe contrainte-déformation obtenue à  $1000^{\circ}\text{C}$  dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ . Cette courbe se décompose clairement en une pente élastique suivie d'une consolidation plastique. Il est possible d'estimer la contrainte d'écoulement autour de 140

MPa dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  à 830°C en utilisant la pente élastique et une déformation plastique de 0.2%.

Au vu de ces résultats, les contraintes suivantes ont été sélectionnées :

- 20 MPa, 50 MPa et 100 MPa inférieure à la limite de 140 MPa
- 150 MPa et 200 MPa afin d'étudier l'influence des défauts associés à la déformation plastique de l'austénite à plus haute température sur la réponse du matériau lors de la transformation (la contrainte de 200 MPa reste inférieure aux 250 MPa à partir desquels la déformation plastique est supérieure à 0.5% à 850°C).

Pour chacune de ces contraintes, un échantillon différent subit cinq cycles thermiques. Lors de ces cycles sont enregistrées la température et la déformation de l'échantillon.

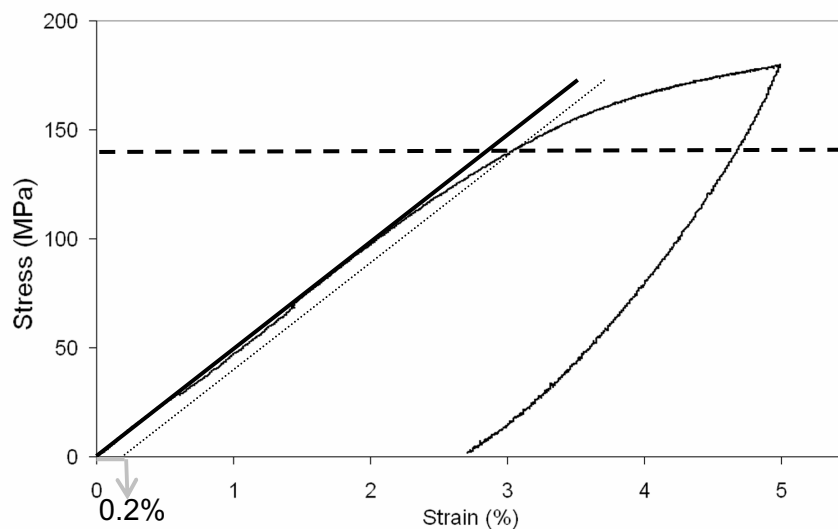


Figure 2 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Compression à 1000°C

## 1.2. Influence de la contrainte sur la déformation associée au 1<sup>e</sup> cycle de transformation

Lors du chargement à 1000°C, l'austénite se déforme de façon élastique ou plastique selon le niveau de contrainte. L'échantillon est alors refroidi en phase martensitique. Lors de la transformation, la germination et la croissance préférentielles des variants de martensite présentant une déformation intrinsèque orientée dans le sens de la contrainte conduit à une déformation de l'échantillon. Cette croissance préférentielle conduit à une déformation macroscopique  $\epsilon_{ref}$ . Lors du chauffage, l'échantillon repasse en phase austénitique et récupère une déformation  $\epsilon_{ch}$ . Il est ainsi possible de définir l'effet mémoire de forme sous charge  $\eta_{\sigma-SME}$  associé à chaque cycle de transformation sous contrainte tel que  $\eta_{\sigma-SME} = \epsilon_{ch} * 100 / \epsilon_{ref}$ .

La figure 3 présente la mesure de la déformation en fonction de la température lors du premier cycle thermique refroidissement-chauffage pour chacune des contraintes. La déformation  $\epsilon_{ref}$  augmente avec la contrainte appliquée. Cependant la différence de déformation observée pour deux contraintes différentes est la plus importante pour les contraintes les plus faibles. Pour les fortes contraintes, le gain de déformation est relativement faible. A titre d'exemple, passer d'une contrainte de 20 MPa à une contrainte de

50 MPa permet de gagner 1.72 % de déformation  $\epsilon_{ref}$ , alors que passer d'une contrainte de 150 MPa à 200 MPa ne permet d'augmenter la déformation  $\epsilon_{ref}$  que de 0.59 %, soit quasiment trois fois moins.

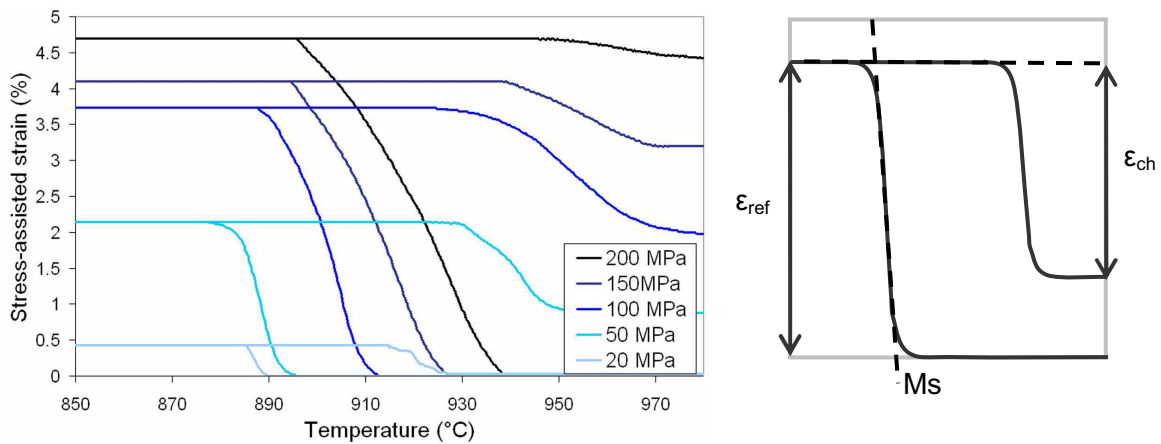


Figure 3 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Transformation  $\beta/\beta'$  sous contrainte – 1<sup>e</sup> cycle

En ce qui concerne la déformation récupérée  $\epsilon_{ch}$ , celle-ci passe par un maximum avant de diminuer avec la contrainte appliquée (figure 4). Lorsque la transformation est effectuée sous 20 MPa, la déformation  $\epsilon_{ref}$  est presque entièrement récupérée. Le pourcentage de la déformation  $\epsilon_{ref}$  récupéré lors de la réversion de la martensite, c'est-à-dire l'effet mémoire simple ( $\eta_{SME} = \epsilon_{ch} \cdot 100 / \epsilon_{ref}$ ), diminue avec la contrainte appliquée. Par exemple, pour une contrainte de 200 MPa, l'effet mémoire simple ne dépasse guère les 6%. La contrainte de 50 MPa permet d'obtenir le meilleur compromis effet mémoire important / déformation récupérée élevée.

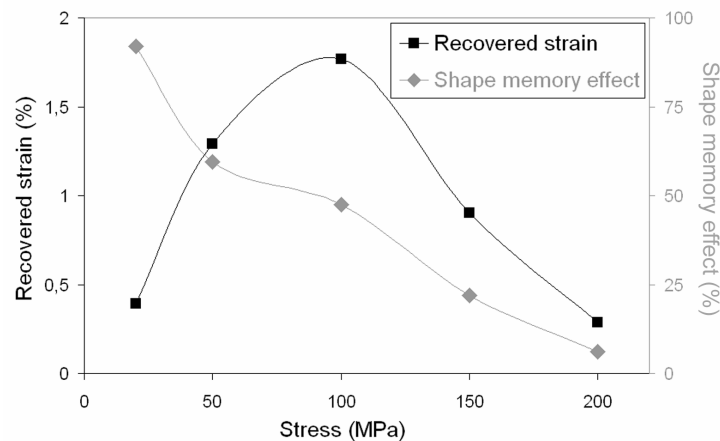


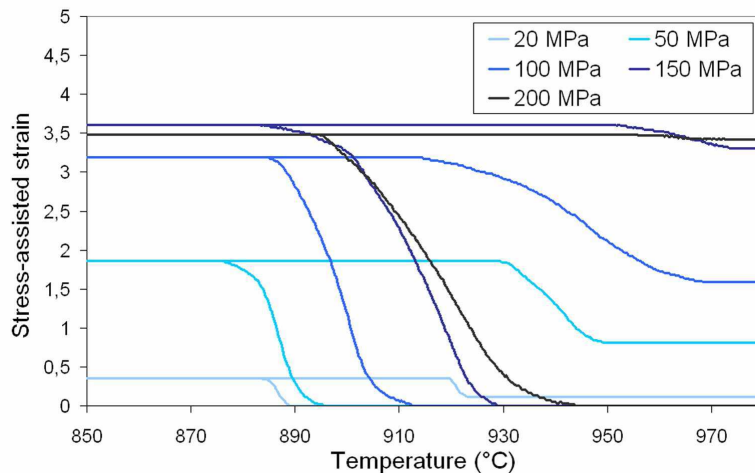
Figure 4 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Déformation récupérée  $\epsilon_{ch}$  et effet mémoire simple associés à la transformation  $\beta/\beta'$  en fonction de la contrainte appliquée lors du 1<sup>e</sup> cycle thermomécanique

### 1.3. Influence de la contrainte sur la déformation associée au 5<sup>e</sup> cycle de transformation

La figure 5 donne la déformation mesurée en fonction de la température pour le cinquième cycle thermique refroidissement-chauffage et ce pour chacune des contraintes. La

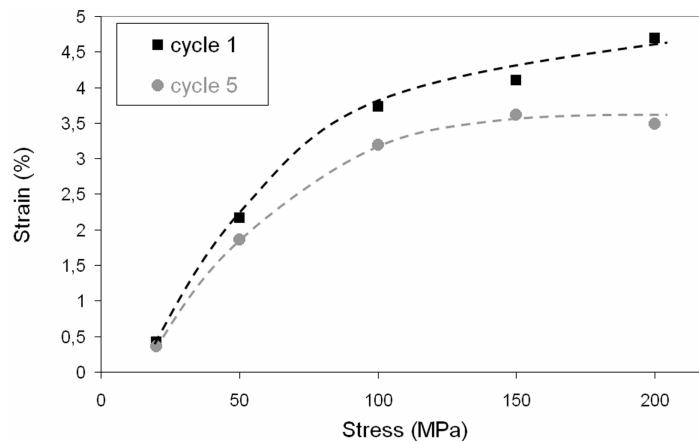
comparaison de la figure 3 et de la figure 5 révèle que la déformation  $\epsilon_{ref}$  associée à la formation de la martensite  $\beta'$  diminue avec le nombre de cycles thermiques, ce qui est également illustré sur la figure 6.

Dans les AMF base NiTi, la déformation augmente avec le nombre de cycles, tout du moins pour les premiers cycles. Ceci tient à un processus d'éducation car des défauts apparaissent dans le matériau et vont favoriser la germination des variants dont la déformation intrinsèque est orientée dans le sens de la contrainte. A chaque cycle, la densité des défauts s'intensifie, les « bons » variants sont de plus en plus stabilisés, la déformation augmente lors des transformations suivantes, même si le gain de déformation diminue à chaque cycle.



*Figure 5 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Transformation  $\beta/\beta'$  sous contrainte – 5<sup>e</sup> cycle*

Dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ , les choses se passent différemment. Le fait que la déformation associée à la transformation martensitique diminue avec le nombre de cycles (figure 6) indique que la formation et la croissance préférentielle des variants présentant une orientation intrinsèque favorable sont gênées par d'autres défauts qui se développent dans l'alliage. Ces défauts sont probablement dus à l'introduction de déformation plastique qui semble particulièrement difficile à éviter à ces températures élevées, même pour les contraintes inférieures à 140 MPa.



*Figure 6 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Comparaison de la déformation  $\epsilon_{ref}$  associée à la transformation  $\beta/\beta'$  sous contrainte en fonction de la contrainte appliquée au 1<sup>er</sup> et au 5<sup>e</sup> cycle*



La déformation  $\varepsilon_{ref}$  étant plus faible au cinquième cycle qu'au premier, la déformation recouvrée  $\varepsilon_{ch}$  est également plus petite. L'évolution de la déformation  $\varepsilon_{ch}$  avec la contrainte lors du cinquième cycle (figure 7) est la même qu'au premier. Elle passe par un maximum aux alentours de 100 MPa puis diminue jusqu'à être quasi-nulle pour 200 MPa. En parallèle, l'effet mémoire simple sous charge, qui correspond à la part de la déformation  $\varepsilon_{ref}$  récupérée lors de la réversion de la martensite, diminue avec la contrainte appliquée et suit donc la même tendance qu'au premier cycle. Par contre, on peut observer, à contrainte égale, une diminution de l'effet mémoire simple marquée pour les contraintes les plus faibles et les plus élevées (20, 150 et 200 MPa). Par contre, pour 50 et 100MPa, l'effet mémoire présente des valeurs similaires au premier et au cinquième cycle autour de 50%.

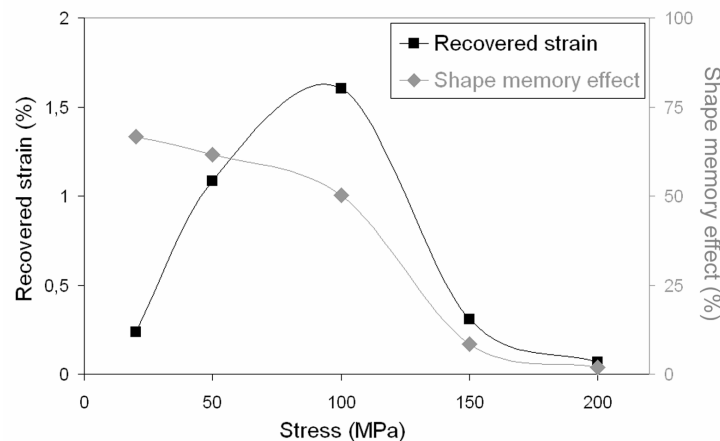


Figure 7 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Déformation récupérée  $\varepsilon_{ch}$  et effet mémoire simple sous charge  $\eta_{\sigma-SME}$  associés à la transformation  $\beta/\beta'$  en fonction de la contrainte appliquée lors du 5<sup>e</sup> cycle

#### 1.4. Influence de la contrainte sur les températures de transformation

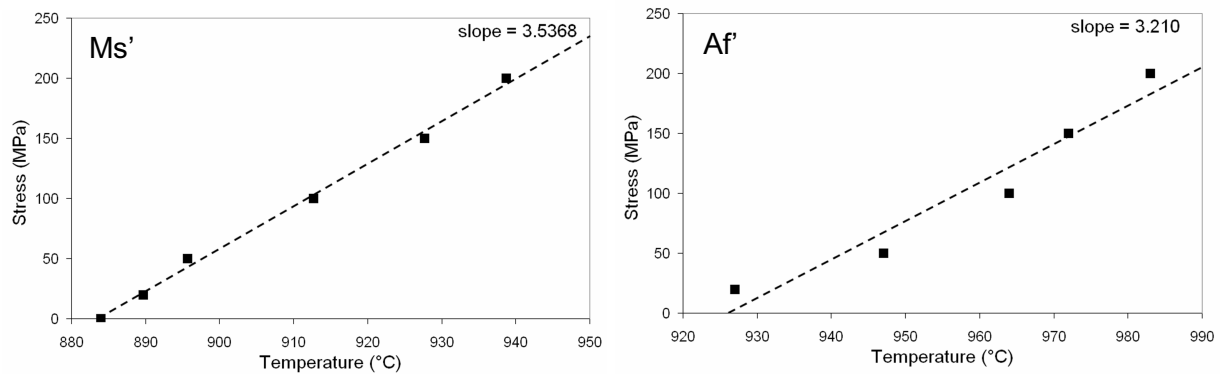
Il est possible de tracer deux courbes représentant la contrainte appliquée en fonction de la température  $M_s$  d'apparition de la martensite et de la température  $A_f$  de fin de formation de l'austénite (figure 8). On peut noter une augmentation des températures de transformation avec la contrainte. L'application d'une contrainte constitue une force motrice à la transformation martensitique, la martensite apparaît de ce fait à une température  $M_s'$  supérieure à  $M_s$  et disparaît définitivement à la réversion à une température  $A_f'$  supérieure à  $A_f$ . Il apparaît également que, pour une valeur de contrainte donnée, les températures  $M_s'$  et  $A_f'$  n'évoluent pas avec le nombre de cycles. Les couples de points ( $M_s'$  ; contrainte) et ( $A_f'$  ; contrainte) sont alignés sur une même droite. Ceci est en accord avec la relation de Clausius-Clapeyron décrite dans le chapitre I consacré à la bibliographie. Une régression linéaire appliquée à l'ensemble de ces points montrent que :

$$\text{A la transformation martensitique : } \frac{d\sigma}{dT} = 3.54 \text{ MPa/}^\circ\text{C}$$

$$\text{A la réversion : } \frac{d\sigma}{dT} = 3.21 \text{ MPa/}^\circ\text{C}$$

La pente plus faible à la réversion qu'à la transformation indique une augmentation de l'hystérésis de la transformation avec la contrainte.

NB : La valeur de  $M_s$  utilisée pour une contrainte nulle correspond à la valeur mesurée par analyse thermique. En revanche, la droite ( $A_f'$  ; contrainte) coupe l'axe des abscisses à une valeur supérieure à la température  $A_f$  de 900°C mesurée par analyse thermique.



**Figure 8 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Contrainte appliquée en fonction des températures  $M_s$  et  $A_f$  de la transformation  $\beta/\beta'$**

## 1.5. Traitement thermomécanique d'éducation

Afin d'effectuer un cyclage thermomécanique plus long, il convient de choisir la contrainte qui sera la mieux adaptée.

### 1.5.a. Choix de la contrainte

Les contraintes de 150 et 200 MPa sont trop élevées. En effet, si elles permettent d'atteindre des valeurs de déformation  $\epsilon_{ref}$  élevées au refroidissement, elles introduisent trop de déformation plastique. Ceci conduit à récupérer une déformation  $\epsilon_{ch}$  très faible et donc à un effet mémoire médiocre lors de la réversion de la martensite. La contrainte la plus faible de 20 MPa permet quant à elle d'obtenir l'effet mémoire le plus élevé. Par contre, la déformation  $\epsilon_{ref}$  qui lui est associée au refroidissement à la formation de martensite est très faible (<0.5 %). De ce fait, le choix d'une contrainte pour effectuer un traitement thermomécanique plus long est à faire entre les contraintes de 50 ou 100 MPa pour lesquelles l'effet mémoire est sensiblement le même.

Il est apparu judicieux de choisir une contrainte de 50 MPa car, si la déformation  $\epsilon_{ref}$  associée à la transformation est plus importante pour 100 MPa, la diminution de  $\epsilon_{ref}$  entre le premier et le cinquième cycle est moins marquée pour 50 MPa, indiquant la part moindre de la déformation plastique pour cette contrainte.

### 1.5.b. Cyclage thermique sous 50 MPa

L'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  est chargé sous 50 MPa et 32 cycles thermiques complets sont réalisés sous cette contrainte. Après avoir subi un 33<sup>e</sup> refroidissement sous 50 MPa, l'alliage est déchargé. Il est cependant nécessaire de maintenir une très faible contrainte (20 N sont appliqués) afin de pouvoir mesurer la déformation. L'alliage est alors chauffé pour la 33<sup>e</sup> fois sans contrainte. Ces cycles de transformation sous 50 MPa sont présentés sur la figure 9. La figure 10 présente l'évolution de la déformation  $\epsilon_{ref}$  associée à la formation de la martensite avec le nombre de cycles de transformation. Elle permet de mettre en évidence que la déformation  $\epsilon_{ref}$  diminue pour se stabiliser autour de 1.75% avec le nombre de cycles.

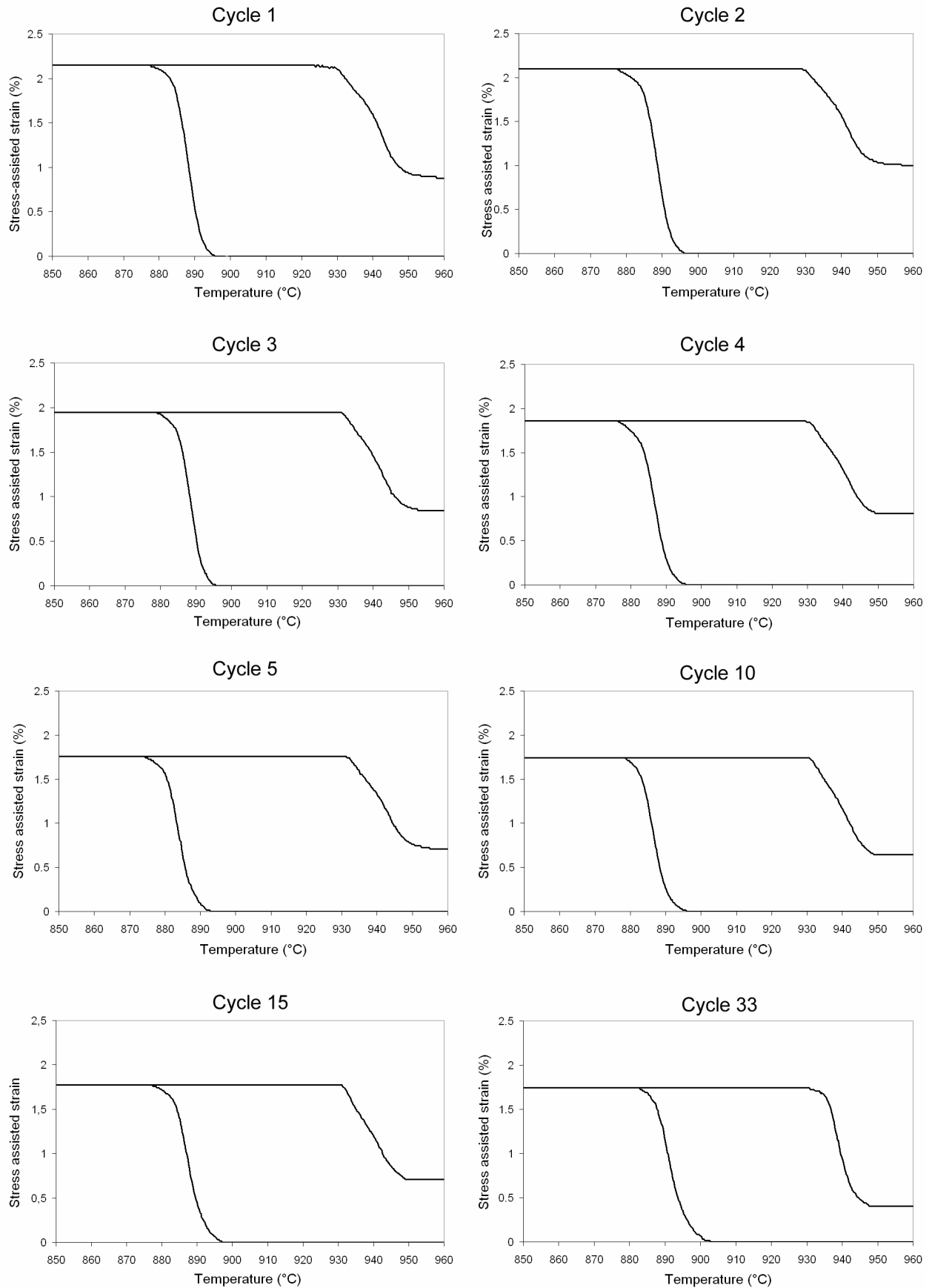


Figure 9 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Transformation  $\beta/\beta'$  sous 50 MPa

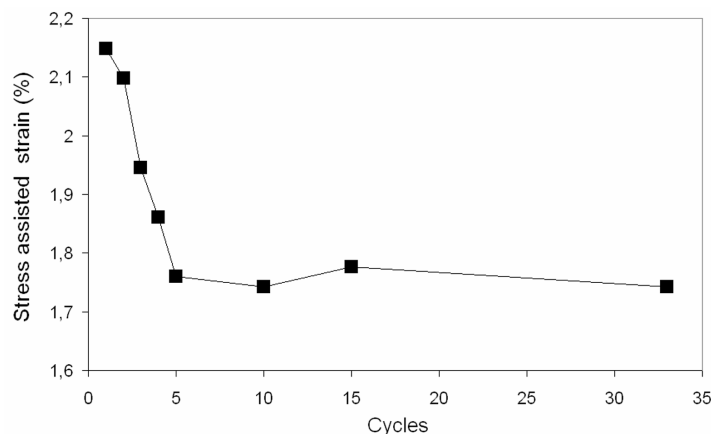


Figure 10 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Evolution de la déformation  $\epsilon_{ref}$  associée à la transformation  $\beta/\beta'$  avec le nombre de cycles thermiques effectués sous 50 MPa

La figure 11 présente l'évolution de la déformation recouverte  $\epsilon_{ch}$  lors du passage en phase austénitique en fonction du nombre de cycles. Comme pour la déformation  $\epsilon_{ref}$ , elle commence par diminuer puis se stabilise autour de 1.1%. L'effet mémoire correspondant se situe alors autour de 62% en moyenne. La 33<sup>e</sup> réversion de la martensite (cycle 33 sur la figure 9) est effectuée sans contrainte. De ce fait, la déformation recouverte atteint 1.34% dans ce cas, ce qui permet d'obtenir un effet mémoire d'environ 77%.

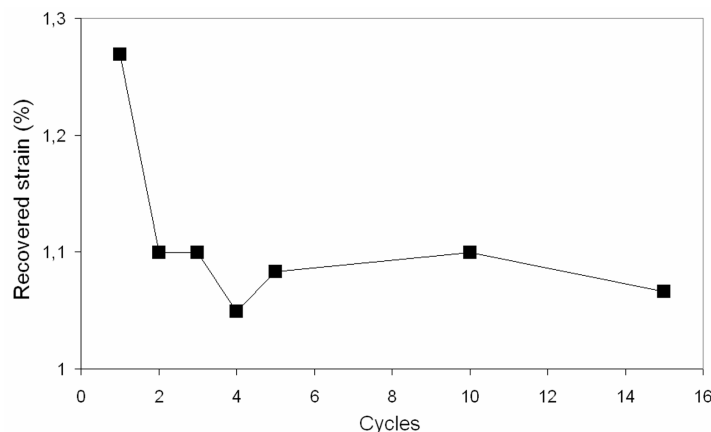
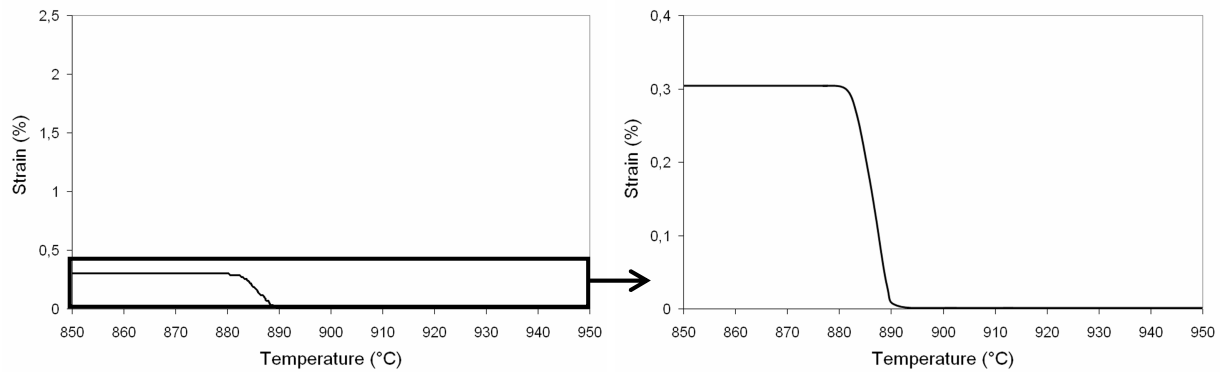


Figure 11 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Evolution de la déformation recouverte  $\epsilon_{ch}$  recouverte à la réversion de  $\beta'$  en  $\beta$  en fonction du nombre de cycles sous 50 MPa

### 1.5.c. Refroidissement sans charge

Lors du 34<sup>e</sup> refroidissement effectué sans charge, la mesure de la déformation permet de mettre en évidence une déformation spontanée d'un peu plus de 0.30 %. La transformation martensitique s'amorce à une température très proche de la température  $M_s$  obtenue par analyse thermique. Le traitement thermomécanique consistant à effectuer la transformation  $\beta/\beta'$  sous 50 MPa a donc permis d'introduire un effet mémoire double dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ .

Cycler thermiquement l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  autour de la transformation  $\beta/\beta'$  tout en le maintenant sous une contrainte constante permet d'éduquer l'alliage et donc d'associer à la transformation  $\beta/\beta'$  un effet mémoire de forme double sens.



*Figure 12 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Effet mémoire double observé lors du 34<sup>e</sup> refroidissement sans contrainte pour la transformation  $\beta/\beta'$*

## 2. Alliage $Ru_{45}Nb_{55}$

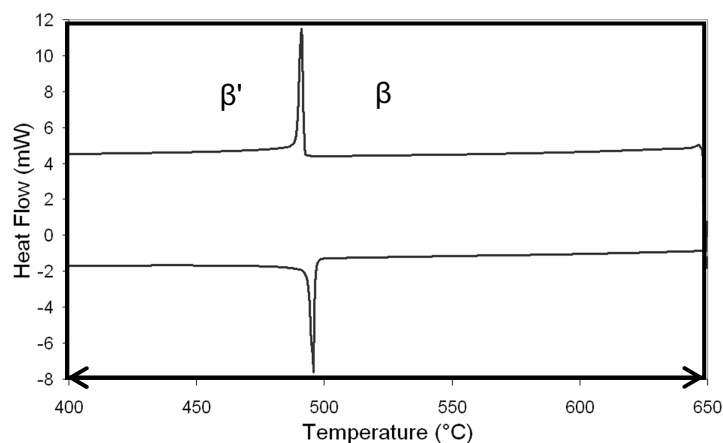
Cette étude s'intéresse à la mise en œuvre d'un traitement thermomécanique visant à éduquer l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  qui présente une unique transformation de phase  $\beta/\beta'$  mais à une température de 400°C plus basse que dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ .

### 2.1. Choix des cycles thermomécaniques

L'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  est tout d'abord chauffé à une température  $T_\beta$  qui appartient au domaine d'existence de la phase  $\beta$ . Une contrainte  $\sigma$  lui est alors appliquée et l'alliage est cyclé entre  $T_\beta$  supérieure à  $A_f$  et  $T_{\beta'}$  inférieure à  $M_f$ .

#### 2.1.a. Températures $T_\beta$ et $T_{\beta'}$

L'étude de l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  a montré qu'une contrainte de 200 MPa augmente la température  $M_s$  de la transformation  $\beta/\beta'$  d'environ 60°C. De ce fait, les températures  $T_{\beta'} = 400^\circ\text{C}$  et  $T_\beta = 650^\circ\text{C}$  ont été retenues (Figure 13). Elles sont suffisamment éloignées de la transformation  $\beta/\beta'$  pour que cette dernière ait lieu pour un régime de refroidissement du four permanent pour n'importe que niveau de contrainte.



*Figure 13 :  $Ru_{45}Nb_{55}$  – Températures de cyclage thermique*

2.1.b. Contraintes

Les résultats obtenus pour l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  ont montré que l'application d'une contrainte trop élevée introduit une déformation plastique trop importante et mène à un effet mémoire simple médiocre. Il apparaît donc plus raisonnable de se cantonner pour l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  à des contraintes suffisamment faibles pour limiter la part de déformation plastique introduite. Afin de choisir les contraintes adéquates, il est possible de s'aider de la figure 14 qui présente la courbe contrainte-déformation obtenue à 650°C pour la compression d'un alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$ . Une contrainte de 250 MPa introduit une déformation plastique permanente de l'ordre de 0.7% à 650°C. De ce fait, il semble préférable de choisir des contraintes inférieures à 250 MPa. Quatre contraintes sont retenues pour réaliser le cyclage thermomécanique de l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$ : 100, 125, 150 et 200 MPa.

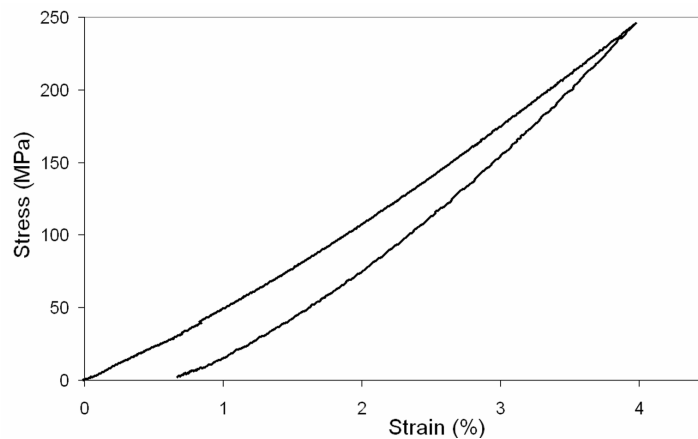


Figure 14 :  $Ru_{45}Nb_{55}$  – Compression à 650°C

2.2. Influence de la contrainte sur la déformation associée au 1<sup>e</sup> cycle de transformation

Pour chacune des contraintes précédemment citées, l'alliage est cyclé thermiquement entre 400°C et 650°C. Température et déformation sont enregistrées et sont présentées sur la figure 15 pour le 1<sup>e</sup> cycle thermique. La déformation  $\epsilon_{ref}$ , qui est obtenue grâce à l'apparition de la martensite  $\beta'$  sous contrainte, augmente avec la contrainte appliquée

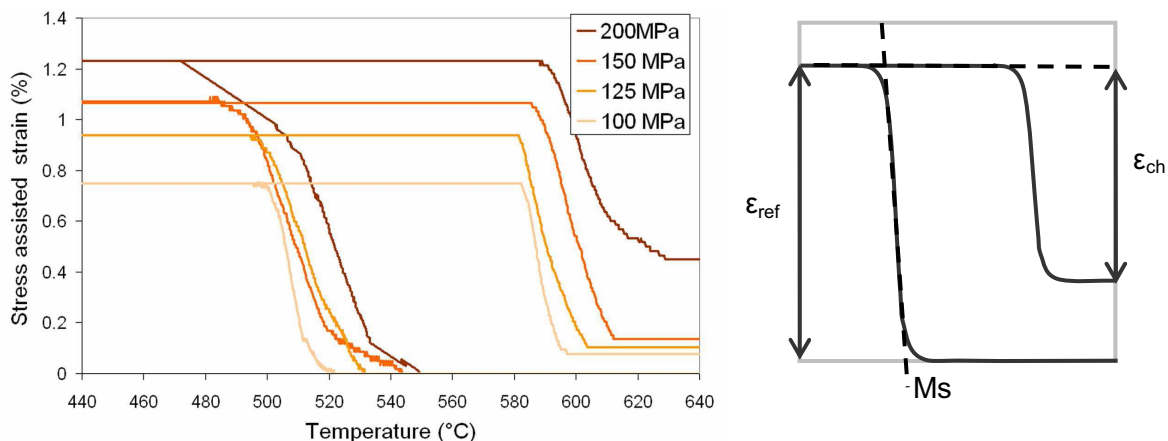


Figure 15 :  $Ru_{45}Nb_{55}$  – Transformation  $\beta/\beta'$  sous contrainte – 1e cycle

Il est toutefois intéressant de noter qu'à contrainte équivalente, la déformation  $\epsilon_{ref}$  est plus faible dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  que dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ . En effet, pour 200 MPa, une déformation  $\epsilon_{ref}$  de 1.23% est observée au 1<sup>e</sup> refroidissement de l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  contre une déformation  $\epsilon_{ref}$  de 4.69% pour l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ .

La figure 16 permet de visualiser l'évolution de la déformation  $\epsilon_{ch}$  récupérée au chauffage lors du passage en phase austénitique et de l'effet mémoire sous charge  $\eta_{\sigma-SME}$  correspondant ( $\eta_{\sigma-SME} = \epsilon_{ch} * 100 / \epsilon_{ref}$ ). Pour les contraintes de 100, 125 et 150 MPa, la déformation  $\epsilon_{ch}$  augmente avec la contrainte appliquée alors que l'effet mémoire sous charge est stable autour de 89%. Ces tendances sont à mettre en relation avec l'augmentation de la déformation  $\epsilon_{ref}$  introduite au refroidissement. Plus  $\epsilon_{ref}$  est grande, plus il est possible de récupérer une déformation  $\epsilon_{ch}$  importante. Par contre, la part que la déformation  $\epsilon_{ch}$  représente par rapport à la déformation introduite  $\epsilon_{ref}$  est constante : l'effet mémoire sous charge reste le même. Dans le cas d'une contrainte de 200 MPa, l'effet mémoire chute à 63.5%. Comme dans le cas de l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ , cette diminution est liée à l'apparition d'une déformation plastique qui limite le retour de la forme initiale de l'alliage.

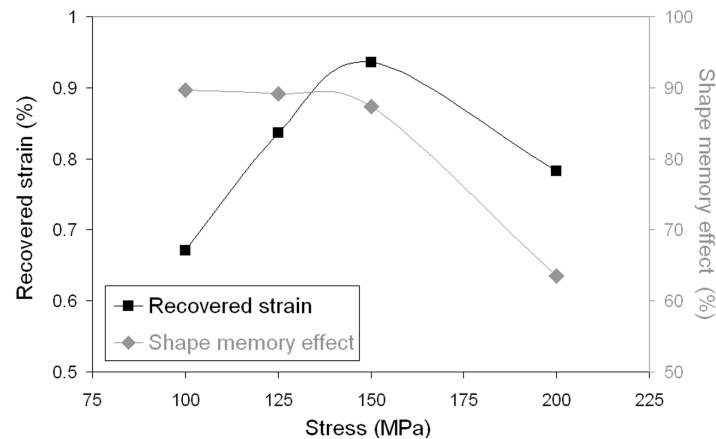


Figure 16 :  $Ru_{45}Nb_{55}$  – Déformation récupérée  $\epsilon_{ch}$  et effet mémoire simple  $\eta_{\sigma-SME}$  sous charge associés à la transformation  $\beta/\beta'$  en fonction de la contrainte appliquée lors du 1<sup>e</sup> cycle

### 2.3. Influence de la contrainte sur la déformation associée au 5<sup>e</sup> cycle de transformation

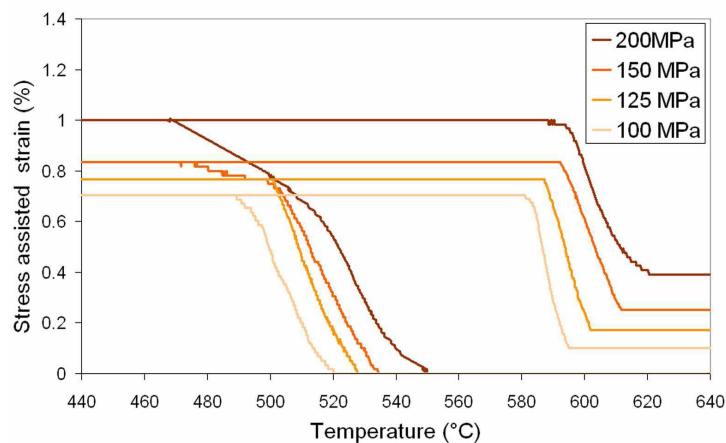


Figure 17 :  $Ru_{45}Nb_{55}$  – Transformation  $\beta/\beta'$  sous contrainte – 5<sup>e</sup> cycle

La figure 17 présente les courbes température-déformation correspondant au 5<sup>e</sup> cycle thermique effectué pour l'alliage Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub> soumis aux différentes contraintes. Il apparaît que la déformation  $\epsilon_{ref}$  associée à la formation de la martensite  $\beta'$  sous contrainte diminue avec le nombre de cycles thermiques, comme cela est le cas dans l'alliage Ru<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub>. La comparaison de la déformation  $\epsilon_{ref}$  au 1<sup>e</sup> et au 5<sup>e</sup> cycle est présentée sur la figure 18.

L'existence d'une déformation  $\epsilon_{ref}$  lors du 1<sup>e</sup> refroidissement indique la formation et la croissance préférentielle des variants présentant une déformation intrinsèque orientée dans le sens de la contrainte. Cependant, lors des cycles suivants, l'existence de défauts, causés par l'introduction de déformation plastique, contribue à diminuer la déformation  $\epsilon_{ref}$  en gênant l'arrangement des variants de martensite.

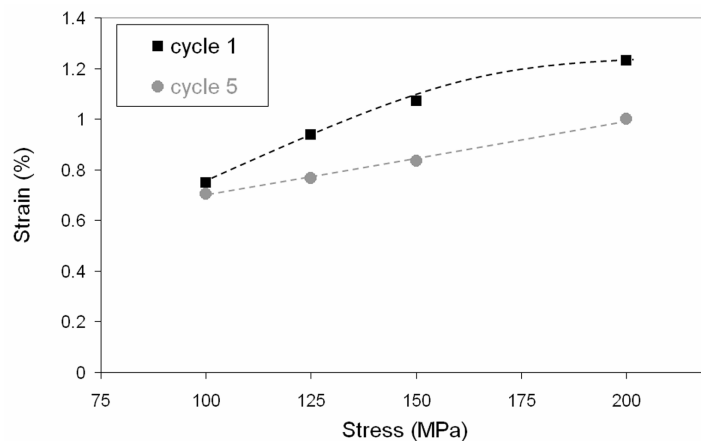


Figure 18 : Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub> – Déformation  $\epsilon_{ref}$  associée à la transformation  $\beta/\beta'$  sous contrainte en fonction de la contrainte appliquée au 1<sup>e</sup> et au 5<sup>e</sup> cycle

Lors du 5<sup>e</sup> cycle, la déformation récupérée  $\epsilon_{ch}$  est quasiment la même, quelque soit la contrainte, comme le montre la figure 19. Or la déformation  $\epsilon_{ref}$  augmente avec la contrainte. Donc, plus la contrainte est élevée, plus la part que la déformation  $\epsilon_{ch}$  représente pour  $\epsilon_{ref}$  est faible : l'effet mémoire de forme sous charge diminue (figure 19). Seul le 5<sup>e</sup> cycle réalisé sous 100 MPa présente un effet mémoire sous charge comparable avec celui du 1<sup>e</sup> cycle.

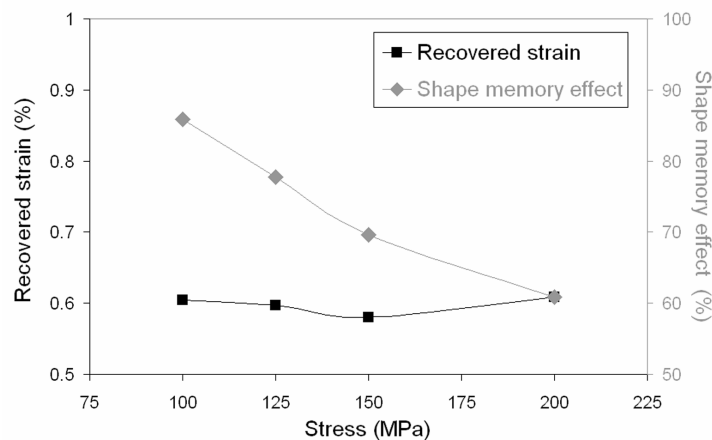


Figure 19 : Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub> – Déformation récupérée  $\epsilon_{ch}$  et effet mémoire simple associés à la transformation  $\beta/\beta'$  en fonction de la contrainte appliquée lors du 5<sup>e</sup> cycle thermomécanique

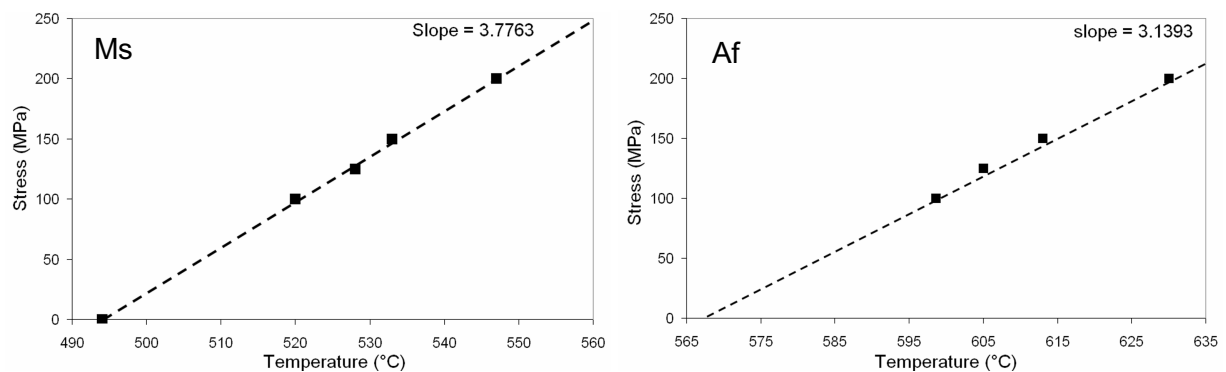


## 2.4. Influence de la contrainte sur les températures de transformation

L'application d'une contrainte permet de former la martensite à une température  $M_s'$  d'autant plus élevée que la contrainte est élevée, ce qui entraîne également une réversion qui se termine à une température  $A_f'$  plus haute. La figure 20 présente l'évolution des températures  $M_s'$  et  $A_f'$  avec la contrainte appliquée. Comme dans le cas de l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ , les points obtenus sont alignés sur une droite dont il est possible de donner la pente :

A la transformation martensitique :  $\frac{d\sigma}{dT} = 3.78 \text{ MPa/}^\circ\text{C}$ . A la réversion :  $\frac{d\sigma}{dT} = 3.14 \text{ MPa/}^\circ\text{C}$

Ces pentes sont semblables à celles obtenues pour l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  (en l'occurrence  $3.54 \text{ MPa/}^\circ\text{C}$  et  $3.21 \text{ MPa/}^\circ\text{C}$ ) ce qui indique un comportement similaire pour la transformation  $\beta/\beta'$  dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  et dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$ . Il est également intéressant de souligner à nouveau la très grande stabilité des températures  $M_s'$  et  $A_f'$  lors des cycles thermiques. De même, la droite correspondant à  $A_f$  coupe l'axe des abscisses à une température supérieure à la température  $A_f$  de  $496^\circ\text{C}$  mesurée par analyse thermique.



*Figure 20 :  $Ru_{45}Nb_{55}$  – Evolution des températures  $M_s'$  et  $A_f'$  avec la contrainte*

## 2.5. Traitement thermomécanique d'éducation

Introduire un effet mémoire double dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  nécessite de lui faire subir un grand nombre de cycles thermomécaniques. Afin d'obtenir le meilleur effet mémoire double possible, la contrainte de cyclage doit être choisie de façon attentive.

### 2.5.a. Choix de la contrainte

L'étude du 1<sup>e</sup> et du 5<sup>e</sup> cycle de transformation sous contrainte a permis de dégager les tendances suivantes :

- l'effet mémoire de forme est d'autant meilleur que la contrainte est faible
- la déformation  $\varepsilon_{ref}$  observée lors de la formation de la martensite est d'autant plus importante que la contrainte est élevée.
- La diminution de la déformation  $\varepsilon_{ref}$  entre le 1<sup>e</sup> et le 5<sup>e</sup> cycle est plus marquée pour les contraintes élevées. Il est toutefois intéressant de souligner que la diminution maximale de  $\varepsilon_{ref}$  observée entre le 1<sup>e</sup> et le 5<sup>e</sup> cycle sous 200 MPa n'est que de 0.23%. Dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ , elle était de 0.41% entre les cycles 1 et 5 sous 50 MPa (la contrainte choisie pour réaliser le traitement d'éducation).

De ce fait, le choix de la contrainte doit s'appuyer sur les deux premiers points.

La contrainte de 125 MPa est retenue afin de concilier déformation  $\epsilon_{ref}$  et effet mémoire simple élevés.

2.5.b. Cyclage thermique sous 125 MPa

L'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  est chargé sous 125 MPa et 20 cycles thermiques complets sont réalisés sous cette contrainte. L'alliage subit alors un 21<sup>e</sup> refroidissement sous 125 MPa puis il est déchargé. Une très faible contrainte est toutefois maintenue afin de pouvoir mesurer la déformation. L'alliage est alors chauffé pour la 21<sup>e</sup> fois sans contrainte. La figure 21 montre que déformation  $\epsilon_{ref}$  associée à la formation de la martensite sous 125 MPa diminue pour se stabiliser autour de 0.7% avec le nombre de cycles.

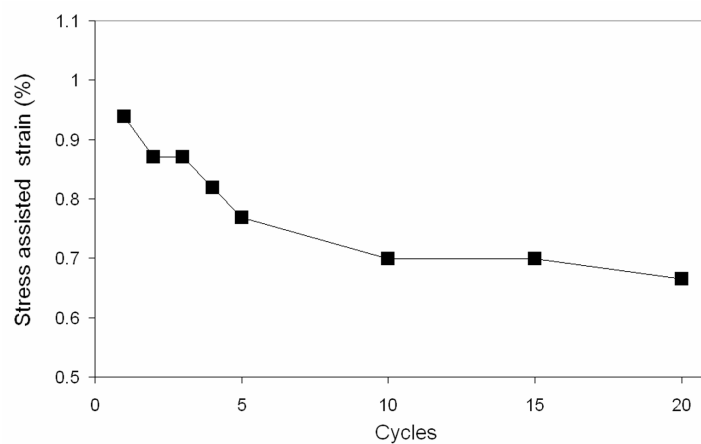


Figure 21 :  $Ru_{45}Nb_{55}$  – Evolution de la déformation  $\epsilon_{ref}$  avec le nombre de cycles thermiques effectués sous 125 MPa

La figure 22 présente l'évolution de la déformation recouvrée  $\epsilon_{ch}$  lors du passage en phase austénitique en fonction du nombre de cycles. Comme la déformation  $\epsilon_{ref}$ , elle commence par diminuer puis se stabilise entre 0.5 et 0.6%. L'effet mémoire sous charge correspondant se situe alors autour de 80% en moyenne.

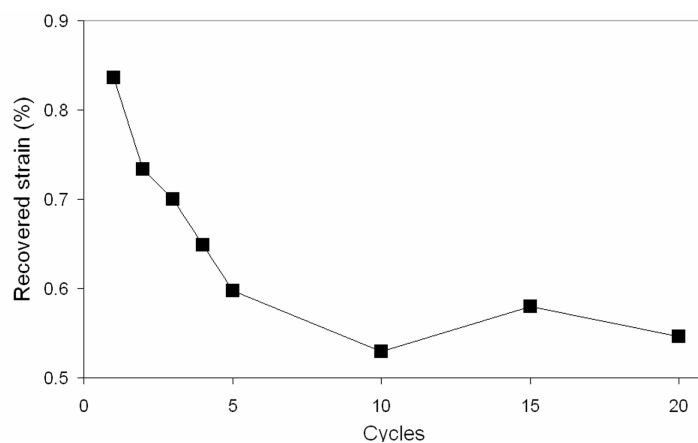
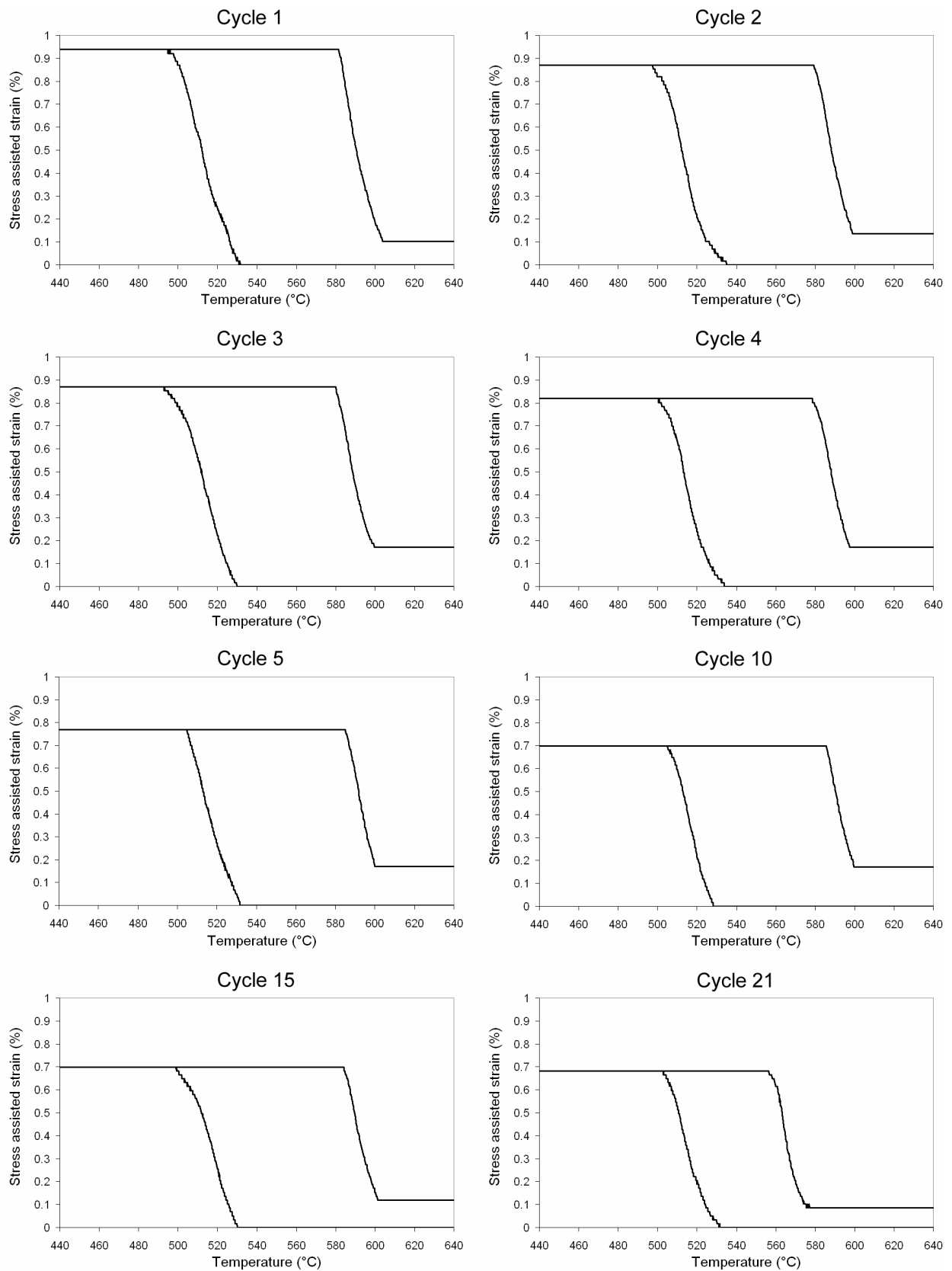


Figure 22 :  $Ru_{45}Nb_{55}$  – Evolution de la déformation recouvrée  $\epsilon_{ch}$  recouvrée à la réversion en fonction du nombre de cycles sous 125 MPa

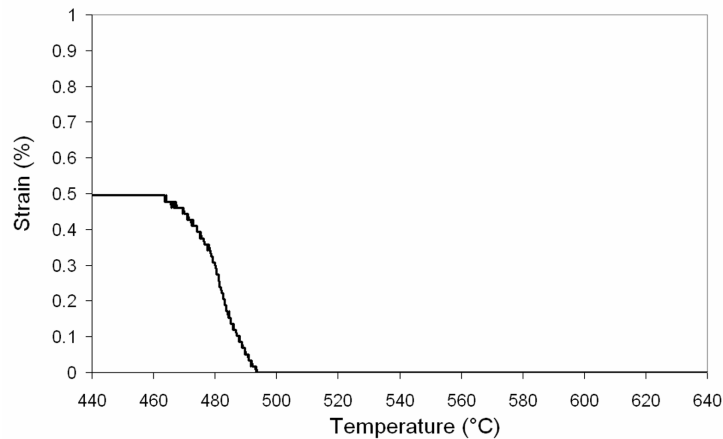
Les différents cycles de transformation sont présentés sur la figure 23. La 21<sup>e</sup> réversion de la martensite est effectuée sans contrainte. De ce fait, l'effet mémoire atteint 87.5%.



*Figure 23 : Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub> – Transformation  $\beta/\beta'$  sous 125 MPa*

## 2.5.c. Refroidissement sans charge

Le 22<sup>e</sup> refroidissement est effectué sans charge. L'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  se déforme de façon spontanée d'un peu plus de 0.49 % lors de la transformation martensitique. Celle-ci s'amorce à une température très proche de la température  $M_s$  d'apparition de la martensite obtenue par analyse thermique. Effectuer les transformations  $\beta \rightarrow \beta'$  et  $\beta' \rightarrow \beta$  sous une contrainte constante de 125 MPa a donc permis d'introduire un effet mémoire double dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$ .



*Figure 24 :  $Ru_{45}Nb_{55}$  – Effet mémoire double observé lors du 22<sup>e</sup> refroidissement sans contrainte*

Le traitement thermomécanique consistant à cycler thermiquement l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  autour de la transformation  $\beta/\beta'$  tout en le maintenant sous une contrainte constante permet d'introduire un effet mémoire de forme double sens dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$ .

### 3. Conclusion

#### 3.1. Conditions d'essai

Les différents cycles thermomécaniques présentés dans ce chapitre ont été réalisés dans une machine de fluage en température sous vide. Ce type de machine d'essai est conçu pour mesurer l'évolution de la déformation d'un échantillon maintenu à une température constante pendant un temps  $t$  et est donc mal adapté à la réalisation de cycles thermomécaniques. Le choix de réaliser les essais sur cette machine a été motivé par la possibilité de mesurer la déformation des échantillons à l'intérieur du four par un système d'extensométrie afin de limiter au maximum l'effet de la dilatation du montage sur la mesure. Cependant, même ainsi, il n'est pas possible de s'affranchir totalement des effets de dilatation. L'inconvénient majeur de ce type de machine reste néanmoins le temps nécessaire à la réalisation d'un cycle thermique, à savoir entre 40 minutes pour l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  et une heure pour l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$ . Observer le 33<sup>e</sup> cycle sans contrainte dans

l'alliage Ru<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub> a nécessité un temps d'expérience de 22 heures similaires à l'obtention du 22<sup>e</sup> cycle sans contrainte dans l'alliage Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub>. Les changements de température du four ne pouvant pas être programmés, ces expériences de 22 heures ont été effectuées chacune sur deux journées consécutives de façon à minimiser le temps passé par les échantillons à haute température.

Ces quelques remarques ont pour but de préconiser un autre type de machine d'essai pour la réalisations de prochains cycles thermomécaniques. Il serait idéal de disposer d'une machine de fatigue sous vide muni d'un extensomètre laser. Ce type de dispositif permettrait de réaliser des cycles thermiques plus rapides et d'effectuer des mesures de déformation où n'interviendrait plus les effets de dilatation de montage.

### 3.2. Comparaison du comportement des alliages Ru<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub> et Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub>

L'éducation de ces deux alliages a permis l'introduction d'un effet mémoire double associé à la transformation  $\beta/\beta'$ . Le tableau 1 permet de comparer leur comportement.

*Tableau 1 : Comparatif des caractéristiques du cyclage sous contrainte des alliages Ru<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub> et Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub>*

	<b>Ru<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub></b>	<b>Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub></b>
Contrainte de cyclage thermomécanique	50 MPa	125 MPa
Température Ms' sous cette contrainte	896°C	541 °C
Variation de Ms avec la contrainte	3.54 MPa/°C	3.78 MPa/°C
Déformation $\epsilon_{ref}$ au 1 <sup>e</sup> cycle	2.17 %	0.94 %
Effet mémoire sous charge au 1 <sup>e</sup> cycle	59.4 %	89.1 %
Déformation $\epsilon_{ref}$ au 5 <sup>e</sup> cycle	1.76 %	0.77 %
Effet mémoire sous charge au 5 <sup>e</sup> cycle	61.5 %	77.8 %
Déformation $\epsilon_{ref}$ au dernier cycle	1.74 %	0.68 %
Effet mémoire du dernier cycle	76.7 %	87.5 %
Déformation spontanée	0.30 %	0.49 %
Rapport déformation spontanée sur déformation $\epsilon_{ref}$ du premier refroidissement sous contrainte	14 %	52 %
<b>Rapport déformation spontanée sur déformation <math>\epsilon_{ref}</math> du dernier refroidissement sous contrainte</b>	<b>17 %</b>	<b>72 %</b>

La dernière ligne du tableau est particulièrement intéressante. Elle correspond, en quelque sorte, au rendement du traitement d'éducation. Elle permet en effet de comparer la déformation spontanée observée avec la déformation  $\epsilon_{ref}$  introduite lors du dernier refroidissement sous contrainte.

Dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$ , la déformation  $\epsilon_{ref}$  associée à la formation de la martensite  $\beta'$  évolue avec le nombre de cycles de 2.17 % vers 1.74 %. La déformation spontanée  $\epsilon_{ref-spont}$  obtenue n'est que de 0.30 %. Cette valeur est faible devant la valeur finale 1.74% de  $\epsilon_{ref}$ , elle n'en représente que 17%.

L'éducation est plus efficace dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$ . Au fur et à mesure du traitement, la déformation  $\epsilon_{ref}$  passe de 0.94 % à 0.68 % et la déformation spontanée  $\epsilon_{ref-spont}$  atteint 0.49 %. Cette valeur représente 72% des 0.68% obtenus au refroidissement précédent.

En introduisant une déformation  $\epsilon_{ref}$  plus faible dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$ , il est possible d'obtenir un effet mémoire double associé à la transformation d'amplitude plus importante que dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ .

Cette différence d'efficacité entre les deux alliages est certainement à relier à la diminution de la déformation  $\epsilon_{ref}$  avec le nombre de cycles thermomécaniques. Cette diminution est liée à l'apparition de défauts qui gênent la nucléation et la croissance des variants de  $\beta'$  présentant une déformation intrinsèque orientée dans le sens de la contrainte. Ces défauts proviennent a priori de l'introduction de déformation plastique au sein des échantillons, d'autant plus importante que la température d'essai est élevée. Ceci expliquerait pourquoi la déformation spontanée est plus faible dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ . De plus, le maintien long sous contrainte à des températures élevées peut également mener à des phénomènes de fatigue et/ou fluage tout aussi néfaste à l'effet mémoire double.

La déformation associée à la transformation sous contrainte est, à contrainte égale, plus élevée dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  que dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$ . Comme pour l'effet mémoire simple, cette tendance est à mettre en relation avec une mobilité des interfaces austénite/martensite et martensite/martensite plus importante à haute température.

### 3.3. Calcul du travail développé par les alliages $Ru_{50}Nb_{50}$ et $Ru_{45}Nb_{55}$

Lors de la transformation martensitique, la contrainte assiste le changement de forme de l'alliage. Par contre, lors du chauffage, à la réversion de la martensite, l'alliage doit lutter contre la contrainte pour reprendre en partie sa forme initiale. Il développe alors un certain travail qu'il est possible de calculer en utilisant les caractéristiques de l'essai thermomécanique réalisé.

Le tableau 2 présente les données nécessaires au calcul du travail fourni par les alliages  $Ru_{50}Nb_{50}$  et  $Ru_{45}Nb_{55}$ .

Tableau 2 : Calcul du travail développé par les alliages Ru<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub> et Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub> lors de la chauffe sous contrainte

Alliage	Ru <sub>50</sub> Nb <sub>50</sub>	Ru <sub>45</sub> Nb <sub>55</sub>
$\sigma$ Contrainte (Pa)	$50 \times 10^6$	$125 \times 10^6$
$\epsilon_{ch}$ Déformation	0.011	0.0055
Efficacité e $e = \sigma \times \epsilon_{ch}$	550 000	687 500
V Volume de l'échantillon (m <sup>3</sup> )	$5.1968 \times 10^{-8}$	$5.1692 \times 10^{-8}$
$W = e \times V$ Travail (J)	0.0285	0.0355
m Masse de l'échantillon (kg)	$5.4 \times 10^{-4}$	$5.2 \times 10^{-4}$
$W_g = W/m$ Travail spécifique (J/kg)	52.8	68.3

## II. Superélasticité

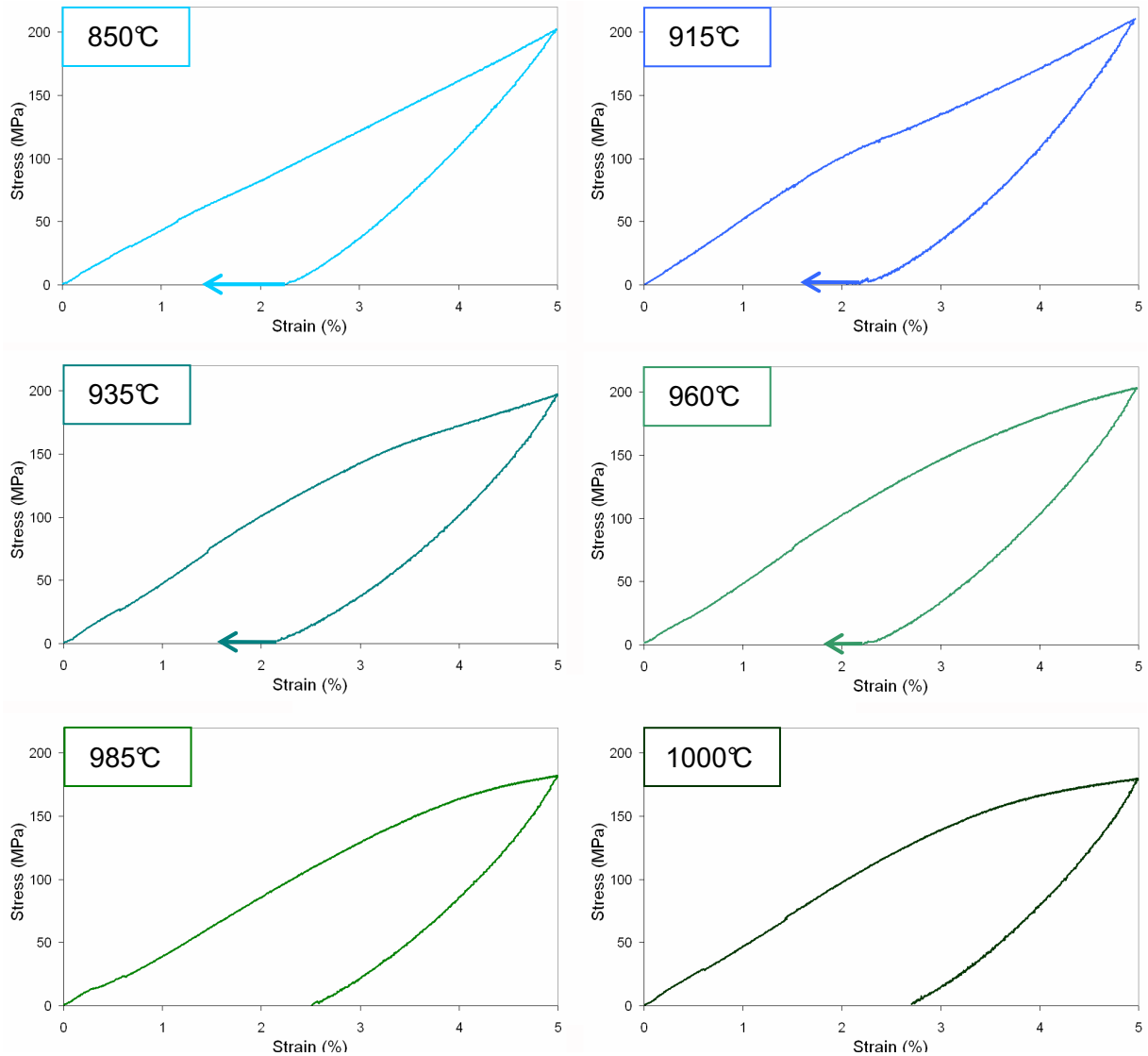
L'effet superélastique correspond à la déformation d'un échantillon à une température supérieure à Af, grâce à la formation de martensite sous contrainte, suivie de la récupération de cette déformation au relâchement de la contrainte grâce à la disparition de la martensite.

Afin d'étudier la superélasticité associée à la transformation  $\beta/\beta'$ , des essais de compression sont réalisés dans une gamme de températures situées au-dessus de Af. L'observation de l'évolution des courbes contrainte-déformation en fonction de la température d'essai doit permettre de conclure quant à l'existence d'un effet superélastique.

### 1. Alliage Ru<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub>

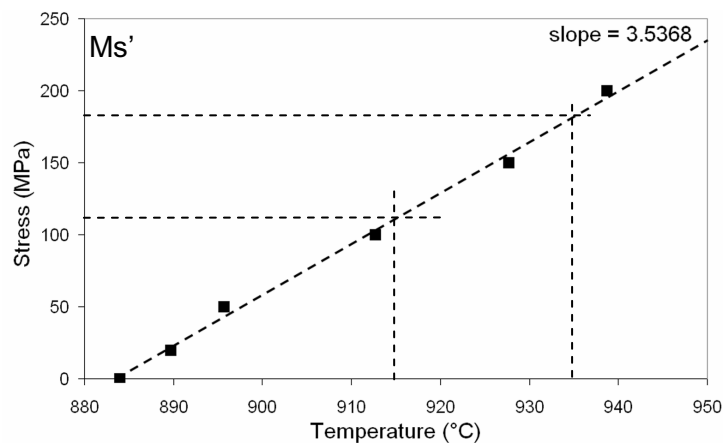
Plusieurs essais sont réalisés jusqu'à 5% de déformation avant décharge à plusieurs températures. Ceux-ci sont présentés sur la figure 25. L'essai à 850°C constitue une référence en phase  $\beta'$ , la température Af de disparition de la martensite étant de 900°C dans l'alliage Ru<sub>50</sub>Nb<sub>50</sub>. Les autres essais sont réalisés dans le domaine austénitique.

La courbe contrainte-déformation correspondant à l'essai à 915°C présente un changement de pente significatif pour une contrainte légèrement supérieure à 100 MPa. Ce changement de pente est associé à l'apparition de martensite sous contrainte.



*Figure 25 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Courbes contrainte-déformation à différentes températures*

Ceci est en accord avec la figure 26 qui rappelle l'influence de la contrainte appliquée sur la température  $M_s'$  d'apparition de la martensite. Une contrainte de 110 MPa permet effectivement de former de la martensite à 915°C.



*Figure 26 :  $Ru_{50}Nb_{50}$  – Température  $M_s'$  lors d'un refroidissement sous contrainte*



Les essais réalisés à 915°C, 935°C, 960°C, 985°C et 1000°C ne présentent aucune boucle superélastique au relâchement de la contrainte. La partie des courbes correspondant à la décharge est similaire au cas de l'essai à 850°C.

Par contre, un traitement thermique de 1h à 1100°C en phase  $\beta$  a permis de récupérer une partie de la déformation pour les essais réalisés à 915°C, 935°C et 960°C.

De cette étude ressortent les résultats suivants :

- Pour les essais à 985°C et 1000°C, aucune récupération de forme n'est observée après traitement en phase  $\beta$ . A ces températures, le niveau de contrainte maximale atteint n'a pas permis d'induire de la martensite.
- Lors des essais à 915°C, 935°C et 960°C, le recouvrement de forme obtenu après traitement en phase  $\beta$  indique que de la martensite a bien été formée sous l'action de la contrainte. Par contre, les courbes contrainte-déformation ne présentent aucune boucle superélastique. La martensite formée au cours de l'essai ne disparaît pas au relâchement de la contrainte. Il y a sûrement de la déformation plastique.

## 2. *Alliage Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub>*

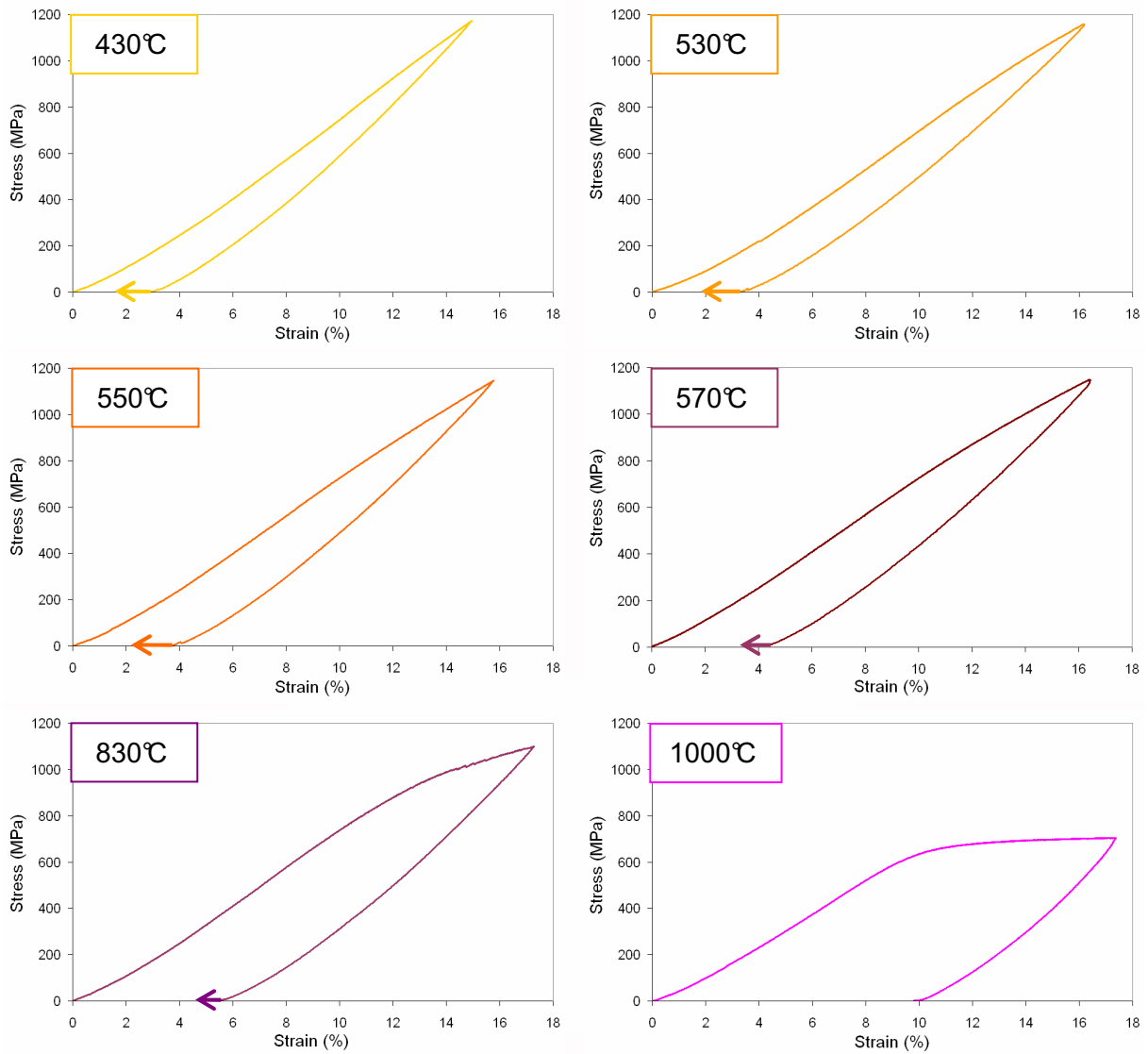
Des essais similaires sont réalisés dans l'alliage Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub> pour une déformation d'environ 16% avant décharge. Les courbes contrainte-déformation sont présentées sur la figure 27.

L'essai à 430°C constitue la référence en phase  $\beta'$ . La température Af de l'alliage Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub> est de 496 °C. Les essais à 530°C, 550°C, 570°C, 830°C et 1000°C sont donc réalisés en phase austénitique  $\beta$  et sont suivis d'un traitement thermique de 1h à 1100°C.

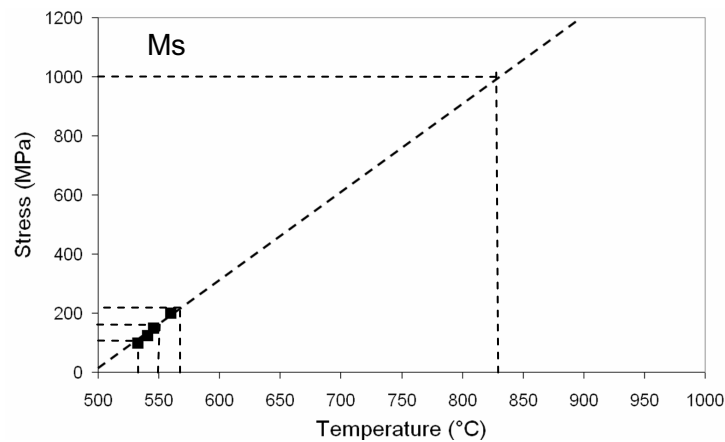
Le traitement en phase  $\beta$  permet de recouvrir une partie de la déformation introduite lors des essais à 530°C, 550°C, 570°C et 830°C, ce qui indique que de la martensite a bien été induite sous contrainte. Ceci est en accord avec les résultats obtenus concernant l'évolution de la température Ms' d'apparition de la martensite avec la contrainte appliquée dans l'alliage Ru<sub>45</sub>Nb<sub>55</sub> et qui sont rappelés sur la figure 28. On peut en effet noter qu'au regard de la contrainte maximale appliquée lors de ces essais, soit environ 1100 MPa, le niveau de contrainte nécessaire à la formation de martensite à ces différentes températures (530°C, 550°C, 570°C et 830°C) a été atteint.

En revanche, il est intéressant de constater qu'à 1000°C, ces 1100 MPa ne sont pas suffisants pour induire de la martensite. Ce qui est cohérent avec le fait que le traitement thermique à 1100°C n'entraîne aucun recouvrement de forme.

De la martensite a donc été induite sous contrainte lors des essais à 530°C, 550°C, 570°C et 830°C. Pour autant, aucun phénomène superélastique n'est observé au relâchement de la contrainte. La courbe de décharge est similaire à celles des essais à 430°C en phase  $\beta$  et à 1000°C en phase  $\beta$  sans formation de martensite.



**Figure 27 :  $Ru_{45}Nb_{55}$  – Courbes contrainte-déformation à différentes températures**



**Figure 28 :  $Ru_{45}Nb_{55}$  – Température  $M_s'$  lors d'un refroidissement sous contrainte**

### 3. Conclusion

Les essais réalisés en phase austénitique  $\beta$  dans les alliages  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  et  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  n'ont pas permis de mettre en évidence un quelconque effet superélastique associé à la transformation  $\beta/\beta'$ . Bien que de la martensite puisse être induite lors de l'essai, celle-ci demeure au relâchement de la contrainte. La mobilité des interfaces, clé de la superélasticité, peut être bloquée par les défauts de plasticité introduits. Un traitement thermique à plus haute température est nécessaire pour la faire disparaître.

La faible hystérésis associée à la transformation  $\beta/\beta'$  pouvait pourtant laisser supposer de bonnes propriétés de superélasticité.

Or, la première partie de ce chapitre consacrée à la transformation  $\beta/\beta'$  sous contrainte a montré que la température  $A_f$  obtenue à contrainte nulle par régression linéaire à partir des points ( $A_f$ ; contrainte) est supérieure à celle mesurée par analyse thermique (tableau 3). Ceci indique que l'hystérésis augmente fortement lorsque la martensite est formée sous contrainte.

Tableau 3 : Comparaison des valeurs de température  $A_f$  mesurées par analyse thermique avec celles obtenues par régression linéaire

Alliage	$\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$	$\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$
Température $A_f$ Analyse thermique	900°C	496°C
Température $A_f$ Régression linéaire	927°C	568°C

Dans l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  par exemple, la réversion sous 200 MPa de la martensite se termine à une température de 985°C. Cette augmentation de l'hystérésis peut expliquer en partie pourquoi la martensite ne disparaît pas au relâchement de la contrainte. La température d'essai serait trop peu élevée pour permettre la réversion de la martensite.

Malgré tout, pour des essais réalisés aux températures les plus élevées, pour lesquelles la réversion de la martensite serait possible, le niveau de contrainte atteint n'a pas permis d'induire de la martensite (aucun recouvrement de forme n'a été observé après traitement de 1h à 1100°C) mais a clairement causé une forte déformation plastique.

La possibilité d'obtenir un effet superélastique associé à la transformation  $\beta/\beta'$  semble donc compromise.

### III. Conclusion

Après l'étude quantitative de l'effet mémoire réalisée au chapitre précédent, les résultats obtenus ici permettent d'aller plus loin en ce qui concerne les possibilités d'application des alliages base Ru.

En ce qui concerne la superélasticité, les différents essais réalisés à une température supérieure à  $A_f$  ont permis d'apporter les informations suivantes :

- De la martensite est effectivement formée sous contrainte lors de ces différents essais.
- Celle-ci ne disparaît pas au relâchement de la contrainte, il n'y a donc pas d'effet superélastique associé à la transformation  $\beta/\beta'$ .

La mise en œuvre d'un traitement thermomécanique d'éducation a permis de mettre en évidence les résultats suivants :

- Un effet mémoire double a pu être associé la transformation  $\beta/\beta'$  dans les alliages  $Ru_{50}Nb_{50}$  et  $Ru_{45}Nb_{55}$
- A contrainte équivalente, la déformation associée à la formation de martensite  $\beta'$  sous contrainte est plus importante dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  que dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$ . Une contrainte de 200 MPa permet d'obtenir une déformation de 1.23% dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  contre 4.69% pour l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ . Cette différence peut être mise en relation avec une mobilité accrue des interfaces intervariants à haute température dans un alliage stoechiométrique.
- Si la déformation liée à la formation de martensite  $\beta'$  est plus importante dans l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$ , l'effet mémoire double se traduit par une déformation spontanée plus importante dans l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$ .

Le traitement thermomécanique d'éducation de l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$  a été réalisé à une température plus basse, ce qui a eu pour effet de diminuer la part de déformation plastique néfaste à l'effet mémoire double par rapport aux défauts favorisant la nucléation et la croissance des variants correctement orientés.

La déformation spontanée observée dans les alliages  $Ru_{50}Nb_{50}$  (0.3%) et  $Ru_{45}Nb_{55}$  (0.49%) reste toutefois faible au vu de la déformation maximale récupérée par effet mémoire simple à la transformation  $\beta/\beta'$ , soit jusqu'à 3.8% pour l'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  et 2% pour l'alliage  $Ru_{45}Nb_{55}$ . Cependant, comme nous l'avons déjà souligné, ces résultats ont été obtenus dans des alliages aux propriétés non-optimisées.

De plus, le travail développé lors de la réversion de la martensite est de l'ordre de 50J/kg. Il s'agit d'une valeur plutôt faible devant le travail développé par un alliage base NiTi mais qui est toutefois plus important que celui développés par la plupart de matériaux actifs jouant le rôle d'actuateur.

Il est donc raisonnable de penser qu'il sera possible par la suite d'améliorer les performances de ces alliages par un traitement thermomécanique adéquat. L'existence d'un effet mémoire double à ce stade du développement des alliages base Ru est très encourageante quant à la possibilité de pouvoir, à terme, développer cette propriété après optimisation d'un traitement thermomécanique.

# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

## Conclusions

Ce travail a porté sur le développement d'une base de connaissances sur les alliages à mémoire de forme base Ru à hautes températures de transformation afin d'analyser le potentiel de ces alliages comme actionneurs dans les turbomachines. Apporter ces informations a nécessité d'ouvrir un champ d'investigations très large allant de la détermination des températures de transformation de phase à la quantification de l'effet mémoire. L'ensemble des compositions étudiées comprenait :

- des alliages  $\text{Ru}_{50-x}\text{Nb}_{50+x}$ ,  $x = 0, 2, 4$  et  $5$
- des alliages  $\text{Ru}_{50-x}\text{Ta}_{50+x}$  avec  $x = 0$  et  $7$
- des alliages  $\text{Ru}_{50}(\text{Nb}_x\text{Ta}_{50-x})$  avec  $x = 15, 25$  et  $35$

La détermination des structures cristallines couplée à celle des températures de transformations a permis de réviser les diagrammes de phase des systèmes RuNb et RuTa et de classer les alliages en deux catégories.

- La première correspond aux alliages de structure tétragonale qui présente une unique transformation martensitique de la phase cubique  $\beta$  stable à haute température vers la martensite  $\beta'$  tétragonale. Il s'agit des alliages  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$ ,  $\text{Ru}_{46}\text{Nb}_{54}$  et  $\text{Ru}_{43}\text{Ta}_{57}$ .
- Entrent dans la seconde catégorie les alliages de structure monoclinique à température ambiante. A la transformation précédente s'ajoute au refroidissement à plus basse température, une deuxième transformation de la phase  $\beta'$  tétragonale vers la phase  $\beta''$  monoclinique. C'est le cas des alliages  $\text{Ru}_{48}\text{Nb}_{52}$ ,  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$ ,  $\text{Ru}_{50}\text{Ta}_{50}$  et des alliages ternaires.

Il est possible de replacer ces résultats dans un contexte centré sur les possibilités d'application des alliages base Ru.

- les compositions étudiées ici couvrent un large éventail de températures de transformations (de  $300^\circ\text{C}$  à  $1100^\circ\text{C}$ ) et offrent ainsi un vaste champ d'applications. Les précisions apportées sur les températures de transformations permettent en effet de choisir la nuance d'alliage présentant une transformation dans la gamme de températures correspondant à l'application désirée.
- L'étude du vieillissement et de la stabilisation de la martensite garantit la stabilité des transformations au cours du temps. Il est ainsi possible d'envisager des applications nécessitant des maintiens longs à des températures élevées Ru.
- La faible hystérésis associée aux transformations de phase (entre  $3^\circ\text{C}$  et  $30^\circ\text{C}$ ) permet d'envisager des applications de type actionneur à faible temps de réponse.
- La grande stabilité des températures de transformations lors de cycles thermiques permet d'éviter toute dérive de la gamme de températures de réaction de l'alliage au cours du temps.

La transformation  $\beta/\beta'$  opère par la formation et l'organisation de trois variants d'orientation de martensite  $\beta'$ . Elle engendre ainsi en phase  $\beta'$  une microstructure fortement maclée caractérisée par un mode de maillage de type  $(101)_t$  compound.

Dans le cas des alliages présentant la deuxième transformation, le mode de formation de la phase  $\beta''$  est totalement influencé par la microstructure de la phase  $\beta'$  dans laquelle la transformation  $\beta'/\beta''$  se produit. Il se forme de ce fait un unique variant d'orientation de  $\beta''$  dans chaque variant de  $\beta'$ . La perte d'éléments de symétrie de  $\beta'$  au passage en  $\beta''$  se traduit par l'apparition de sous-variants de translation, à l'intérieur des variants d'orientation de  $\beta''$ , déduits les uns des autres par des parois de translation. Finalement, l'ancienne alternance des macles dans  $\beta'$ , séparées par les plans de macle de type  $(101)_{\beta'}$ , est simplement remplacée, après la seconde transformation martensitique, par l'alternance de macles dans  $\beta''$ , séparées par les mêmes interfaces, alors de type  $(310)_{\beta''}$ .

Cette caractéristique microstructurale (la conservation des plans de macles de  $\beta'$  dans  $\beta''$ ) explique pourquoi l'effet mémoire est à associer principalement à la transformation  $\beta/\beta'$  dans les alliages base Ru : que la déformation ait lieu en phase  $\beta''$  ou en phase  $\beta'$ , elle opère par une réorganisation des interfaces qui ont été engendrées lors de la transformation  $\beta/\beta'$ .

La déformation maximale récupérée à la transformation  $\beta/\beta'$  après déformation en phase  $\beta'$  a pu être quantifiée. Elle est de 2% dans l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$  et de 3% en moyenne dans l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  (selon la température d'essai) pour une déformation de 5% environ en  $\beta'$  après relâchement de la contrainte. Les différences observées sont à mettre en relation avec la compétition entre mobilité des interfaces accrue et contrainte critique de glissement plus faible à haute température.

Outre l'effet mémoire simple, les propriétés de superélasticité associées à la transformation  $\beta/\beta'$  ont également été étudiées. L'augmentation de l'hystérésis de la transformation avec l'application d'une contrainte compromet la possibilité d'obtenir un effet superélastique. En effet, pour espérer obtenir un tel effet, il est nécessaire de se placer à une température largement supérieure à  $A_f$ , pour laquelle la contrainte nécessaire pour induire de la martensite est trop élevée devant la contrainte critique de glissement.

La mise en œuvre d'un traitement thermomécanique visant à réaliser la transformation  $\beta/\beta'$  sous contrainte a mis en évidence les résultats suivants :

- La déformation plastique est active même pour des faibles charges. Celle-ci entraîne une diminution avec le nombre de cycles à la fois de la déformation associée à la formation de  $\beta'$  sous contrainte et du recouvrement de forme lié à la réversion de  $\beta'$  en  $\beta$ .
- La stabilisation des grandeurs intervient très rapidement (5 cycles), les températures de transformation sous contrainte sont pour leur part stables dès le 1<sup>e</sup> cycle.
- un effet mémoire double a pu être introduit dans les alliages  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  et  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$ , le « rendement » du traitement thermomécanique d'éducation est meilleur dans le cas de l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$ , ce qui est lié à une déformation plastique moindre à la température d'essai.
- Lors de la réversion de la martensite, un certain travail est fourni. Celui-ci est de 52.8 J/kg dans l'alliage  $\text{Ru}_{50}\text{Nb}_{50}$  et de 68.3 J/kg dans l'alliage  $\text{Ru}_{45}\text{Nb}_{55}$ . Ces valeurs sont 5 fois moins importantes que celles obtenues dans un alliage de type NiTiPd [77] mais elles restent supérieures à celles développées par la plupart des matériaux actifs conventionnels, tout en présentant une température d'actionnement supérieure à 400°C.

Il apparaît donc clairement que les alliages base Ru possèdent un réel potentiel en tant qu'AMF haute température, d'autant plus que les niveaux de déformation récupérée ont été obtenus dans des alliages qui n'ont subi qu'un traitement thermique d'homogénéisation. Il y a fort à parier que la mise en place d'un traitement thermomécanique adapté (laminage, extrusion, ...) favorisant une réduction de la taille de grains et l'introduction d'un durcissement d'écrouissage, devrait permettre d'optimiser les alliages et d'améliorer leurs performances à la fois en terme d'effet mémoire et de ductilité.

## Perspectives

L'étude microstructurale des alliages base Ru a permis d'apporter des informations nouvelles concernant **les mécanismes de transformation de phase**. Mais plusieurs voies d'investigation sont encore à explorer pour aller plus loin dans la compréhension des phénomènes mis en jeu. Tout d'abord, en ce qui concerne la microstructure engendrée par la transformation  $\beta/\beta'$ , seules les interfaces correspondant au maillage le plus fin de type  $C_1/C_2$  ont été étudiées. Il serait donc intéressant d'étudier également les interfaces de type  $B_1/B_2$  et  $A_1/A_2$ .

Concernant la transformation  $\beta'/\beta''$ , une étude plus systématique des parois séparants les variants de translations de  $\beta''$  serait nécessaire afin d'étudier les 5 types de parois de translations en microscopie haute résolution.

De plus, il est possible d'envisager la vérification de l'hypothèse selon laquelle la formation d'un monovariant d'orientation de  $\beta''$  est due au fait qu'il apparaît dans une petite plaquette de  $\beta'$ . Pour cela, on peut imaginer réaliser la transformation  $\beta/\beta'$  sous contrainte dans un échantillon d'alliage  $Ru_{50}Nb_{50}$  massif afin de former de « gros » variants de  $\beta'$ . Tirer une lame mince de cet échantillon devrait permettre de voir si l'augmentation de la taille des variants de  $\beta'$  a permis la nucléation de la phase  $\beta''$  dans un milieu moins contraint et a, de ce fait, permis la formation de plusieurs variants d'orientation.

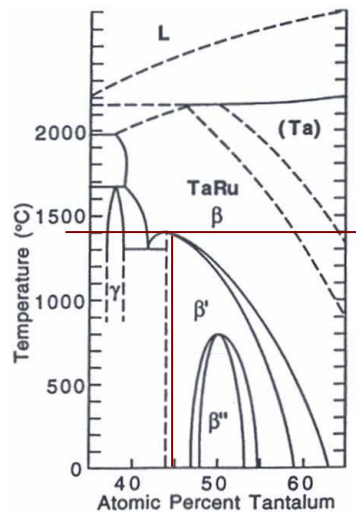
Il convient enfin de vérifier l'apparition de la phase  $\beta''$  sous contrainte lors de la déformation de  $\beta'$  en réalisant des essais à une température légèrement supérieure à la température  $Af''$  qui correspond, au chauffage, à la fin de la formation de la phase  $\beta'$ .

En ce qui concerne **les propriétés des alliages**, il est important de rappeler que l'effet mémoire n'a été étudié que pour deux compositions du système RuNb. Il reste donc un travail de caractérisation important à entreprendre afin d'étudier les autres nuances d'alliages, notamment le système RuTa.

Comme nous l'avons déjà souligné, il est sans doute possible d'améliorer les performances des alliages base Ru par différents traitements thermomécaniques permettant par exemple d'augmenter la contrainte critique d'écoulement. Une réduction de la taille des grains serait également souhaitable afin d'augmenter la ductilité à température ambiante. Le traitement thermomécanique à développer doit prendre en compte cet aspect relatif à l'optimisation, mais doit également permettre la mise en forme nécessaire à toute utilisation.

Mais l'optimisation des alliages base Ru passe également par la recherche de nouvelles compositions, ceci dans plusieurs buts. On a déjà mentionné le fait que, selon l'application désirée, il est possible d'ajuster les températures de transformation en jouant sur la composition.

Un deuxième paramètre qui entre en ligne de compte est la réduction des coûts de fabrication : le ruthénium est un élément cher et il apparaît intéressant de le remplacer par un élément de substitution moins onéreux. Le fer est un bon candidat bien qu'il conduise à une diminution des températures de transformation [66]. La substitution du ruthénium par le fer est donc tout à fait envisageable, moyennant une optimisation de la composition pour une température de transformation donnée. Si l'on souhaite développer un alliage à très haute température de transformation, on peut imaginer élaborer un alliage du type  $(\text{RuFe})_{55}\text{Ta}_{45}$ . En effet, d'après le diagramme de phase, l'alliage  $\text{Ru}_{55}\text{Ta}_{45}$  présente une température de transformation  $\beta/\beta'$  très élevée de l'ordre de  $1400^\circ\text{C}$  (figure 1). Il devrait donc être possible de conserver une transformation à haute température malgré l'ajout de fer.



*Figure 1 : Températures de transformation prévues dans un alliage  $\text{Ru}_{55}\text{Ta}_{45}$*

Enfin, l'ajout d'éléments d'alliage peut aussi avoir pour but d'améliorer les propriétés de résistance à la corrosion et/ou l'oxydation de ces alliages. Ces propriétés devront d'ailleurs également faire l'objet d'une étude détaillée, notamment en ce qui concerne l'oxydation à haute température.

A cette étude expérimentale, il serait également intéressant d'associer une étude de modélisation de type *ab initio* permettant de prévoir comment l'addition d'éléments vient modifier les propriétés des alliages base Ru.

Finalement, il apparaît essentiel de disposer d'un **cahier des charges détaillé** décrivant les applications qui peuvent être envisagées pour les alliages base Ru. Ce cahier permettrait de réaliser les essais mécaniques adaptés permettant de conclure quant au potentiel de ces alliages utilisés en conditions réelles.



# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [1] **Cohen M., Olson G.B., Clapp P.C.**, *On the classification of displacive phase transformations*, Proceedings of the International Conference On Martensitic Transformation, USA, **1979**
- [2] **Wayman C.M., Otsuka K.**, *Shape memory materials*, Cambridge University Press, new ed. 7 oct **1999**, ISBN-10: 0521663849, ISBN-13: 9780521663847
- [3] **Olson G.B., Owen W.S.**, *Martensite*, ASM International, février **1992**, ISBN : 0-87170-434-X
- [4] **Van Humbeeck J.**, *La transformation martensitique*, Patoor E, Berveiller M, Technologie des alliages à mémoire de forme, Editions HERMES **1994**, ISBN : 2-86601-426-X
- [5] **Philibert J., Vignes A., Bréchet Y, Combrade P.**, *Métallurgie, du minerai au matériau*, Edition Masson, 645-673, **1998**, ISBN 2-225-82978-0
- [6] **Guenin G.**, *Alliages à mémoire de forme*, Techniques de l'Ingénieur, dossier M530, parution octobre **1986**
- [7] **Portier R.A.**, *Transformation de phases dans le solide métallique*, Polycopié de cours de l'école nationale supérieure de chimie de paris

- [8] **Hane K.F., Shield T.W.**, *Symmetry and microstructure on martensites*, Philosophical magazine A78(6), 1215-1252, **1998**
- [9] **Wayman C.M.**, *Shape memory effect and related phenomena*, Progress in Materials Science 36, 203-224, **1992**
- [10] **Liu Y., Xie Z., Van Humbeeck J., Delaey L.**, *Deformation of shape memory alloys associated with twinned domain re-configurations*, Materials Science and Engineering A273-275, 679-684, **1999**
- [11] **Salzbreuner R.J., Cohen M.**, *On the thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations*, Acta Metallurgica, 27, 739-748, **1979**
- [12] **Tong H.C., Wayman C.M.**, *Characteristic temperatures and other properties of thermoelastic martensite*, Acta Metallurgica, 22, 887-896, **1974**
- [13] **Ortin J., Planes A.**, *Thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations*, Acta Metallurgica, 37(5), 1433-1441, **1989**
- [14] **Liu Yi., Liu Yo., Van Humbeeck J.**, *Two-way shape memory effect developed by martensite deformation in NiTi*, Acta Materialia, 47(1), 199-209, **1999**
- [15] **Perkins J.**, *Residual stresses and the origin of reversible (two-way) shape memory effects*, Scripta Metallurgica 8, 1469-1476, **1974**
- [16] **Rios-Jara D., Guenin G.**, *On the characterization and origin of the dislocations associated with the two way memory effect in Cu-Zn-Al thermoelastic alloys*, Acta Metallurgica 35(1), 109-119, **1987**
- [17] **Contardo L., Guenin G.**, *Training and two-way memory effect in Cu-Zn-Al alloy*, Acta Metallurgica et Materialia, 38(7) 1267-1272, **1990**
- [18] **Stalmans R., Van Humbeeck J., Delaey L.**, *Thermomechanical cycling, two way memory and concomitant effects in Cu-Zn-Al alloys*, Acta Metallurgica et Materialia, 40(3), 501-511, **1992**

- [19] **Stalmans R., Van Humbeeck J., Delaey L.**, *The two way memory effect in copper-based shape memory alloys – Thermodynamics and mechanisms*, Acta Metallurgica et Materialia, 40(11), 501-511, **1992**
- [20] **Ahlers M.**, *The martensitic transformation: mechanisms and Crystallography*, Philosophical Magazine A 82(6), 1093-1114, **2002**
- [21] **Ahlers M.**, *Martensite and equilibrium phases in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys*, Progress in Materials Science 30, 135-186, **1986**
- [22] **Bhattacharya K., Kohn R.V.**, *Symmetry, texture and the recoverable strain of shape-memory polycrystals*, Acta Materialia 44(2), 529-542, **1996**
- [23] **Otsuka K., Ren X.**, *Recent developments in the research of shape memory alloys*, Intermetallics 7, 511-528, **1999**
- [24] **Otsuka K., Ren X.**, *Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys*, Progress in Materials Science 50, 511-678, **2005**
- [25] **Nishida M., Ohgi H., Itai I., Chiba A., Yamauchi K.**, *Electron microscopy studies of twin morphologies in B19' martensite in the Ni-Ti shape memory alloy*, Acta Metallurgica et Materialia 43(3), 1219-1227, **1995**
- [26] **Hanlon J.E. et al**, *Effect of martensitic transformation on the electrical and magnetic properties of NiTi*, Trans. of the Met. Soc. AIME, 239, 1326, **1967**
- [27] **Otsuka K., Ren X.**, *Martensitic transformations in nonferrous shape memory alloys*, Materials Science and Engineering A273-275, 89-105, **1999**
- [28] **Wu K., Ma J.L.**, *A review of high-temperature shape memory alloys*, Proceedings of the international conference on shape memory and superelastic technologies, SMST-2000, Asilomar conference center, 153-161, **2000**
- [29] **Firstov G.S., Van Humbeeck J., Koval Y.N.**, *High-temperature shape memory alloys Some recent developments*, Materials Science and Engineering A378, 2-10, **2004**

- [30] **Firstov G.S., Van Humbeeck J., Koval Y.N.**, *Comparison of high temperature shape memory behaviour for ZrCu-based, Ti-Ni-Zr and Ti-Ni-Hf alloys*, *Materials Scripta Materialia* 50, 243-248, **2004**
- [31] **Wang Y.Q. et al**, *The tensile behaviour of  $Ti_{36}Ni_{49}Hf_{15}$  high temperature shape memory alloy*, *Scripta Materiala* 40(12), 1327-1331, **1999**
- [32] **Meng X.L., Cai W., Zheng Y.F., Rao Y.B., Zhao L.C.**, *Two-way memory effect induced by martensite deformation and stabilization of martensite in  $Ti_{36}Ni_{49}Hf_{15}$  high temperature shape memory alloys*, *Materials Letters* 57, 4206-4211, **2003**
- [33] **Donkersloot H.C., Van Vucht J.H.N.**, *Martensitic transformations in gold-titanium, palladium-titanium and platinum-titanium alloys near the equiatomic composition*, *Journal of less common metals* 20(2), 83-91, **1970**
- [34] **Golberg D., Xu Y., Murakami Y., Otsuka K., Ueki T., Horikawa H.**, *High-temperature shape memory effect in  $Ti_{50}Pd_{50-x}Ni_x$  ( $x= 10, 15, 20$ ) alloys*, *Materials letters* 22, 241-248, **1995**
- [35] **Biggs T., Witcomb M.J., Cornish L.A.**, *Martensite-type transformations in platinum alloys*, *Materials Science and Engineering A273-275*, 204-207, **1999**
- [36] **Wu J., Tian Q.**, *The superelasticity of  $TiPdNi$  high temperature shape memory alloy*, *Intermetallics* 11, 773-778, **2003**
- [37] **Bozzolo G., Mosca H.O., Noebe R.D.**, *Phase structure and site preference behavior of ternary alloying additions to  $PdTi$  and  $PtTi$  shape-memory alloys*, *Intermetallics* **2006**, doi:10.1016/j.intermet.2006.10.049
- [38] **Hangen U.D., Sauthoff G.**, *The effect of martensite formation on the mechanical behaviour of  $NiAl$* , *Intermetallics* 7, 501-510, **1999**
- [39] **Chakravorty S., Wayman C.**, *The thermoelastic martensitic transformation in  $\beta'$  Ni-Al alloys : I. Crystallography and Morphology*, *Metallurgical transactions* 7A, 555-568, **1976**
- [40] **Chakravorty S., Wayman C.**, *The thermoelastic martensitic transformation in  $\beta'$  Ni-Al alloys: II. Electron Microscopy*, *Metallurgical transactions* 7A, 569-582, **1976**

- [41] **Kim Y.D., Wayman C.M.**, *Shape memory effect in powder metallurgy NiAl alloys*, Scripta Metallurgica et Materialia 24, 245-250, **1990**
- [42] **Smialek J.L., Hehemann R.F.**, *Transformation temperatures of martensite in  $\beta$ -phase nickel aluminide*, Metallurgical Transactions 4, 1571-1575, 1973
- [43] **George E. P., Liu C. T., Horton J. A., Sparks C. J., Kao M., Kunsmann H., King T.**, *Characterization, Processing, and Alloy Design of NiAl-Based Shape Memory Alloys*, Materials Characterization 39, 665-686, **1997**
- [44] **Schryvers D.**, *Martensitic and related transformations in Ni-Al alloys*, Journal de Physique IV, colloque C2, complément au journal de physique III, volume 5, 225-234, février **1995**
- [45] **Jee K.K., Potapov P.L., Song S.Y., Shin M.C.**, *Shape memory effect in NiAl and NiMn-based alloys*, Scripta Materialia 36(2), 207-212, **1997**
- [46] **Kim S.H., Oh M.H., Wee D.M.**, *Effects of Ternary Additions on the thermoelastic Martensitic Transformation of NiAl*, Metallurgical and Materials Transactions A 34, 2089-2095, **2003**
- [47] **Kataeva N.V., Kositsyn S.V., Valiullin A.I.**, *Formation of Ni<sub>2</sub>Al and Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> superstructures and reversibility of martensitic transformation in NiAl-based  $\beta$ -alloys*, Materials Science and Engineering A 438-440, 312-314, **2006**
- [48] **Fonda R.W., Jones H.N.**, *Microstructure, crystallography, and shape memory effect in equiatomic NbRu*, Materials Science and Engineering A273-275, 275-279, **1999**
- [49] **Fonda R.W., Vandermeer R.A.**, *Crystallography and microstructure of TaRu*, Philosophical Magazine A 76(1), 119-133, **1997**
- [50] **Fonda R.W., Jones H.N., Vandermeer R.A.**, *The shape memory effect in equiatomic TaRu and NbRu alloys*, Scripta Materialia 39(8), 1031-1037, **1998**
- [51] **Gao X., Zheng Y.F., Cai W., Zhao L.C.**, *Microstructure, compression property and shape memory effect of equiatomic TaRu high temperature shape memory alloy*, Journal of Materials Science and Technology 20(1), 97-99, **2004**

- [52] **Fonda R.W., Jones H.N., Vandermeer R.A.**, *The shape memory effect in ruthenium alloys*, The minerals, metals and materials society, 279-285, **1999**
- [53] **Hurley G.F., Brophy J.H.**, *A constitution diagram for the niobium-ruthenium system above 1100°C*, Journal of less common metals 7, 267-277, **1964**
- [54] **Okamoto H.**, *Ru-Ta*, Journal of Phase Equilibria 12(3), 395-397, **1991**
- [55] **Chen B.H., Franzen H.F.**, *High temperature X-ray diffraction and Landau theory investigation of phase transitions in NbRu<sub>1+x</sub> and RhTi*, Journal of less common metals, 253, 13-19, **1989**
- [56] **Chen B.H., Franzen H.F.**, *Phase transitions and heterogeneous equilibria in the TaRu homogeneity range*, Journal of less common metals 157, 37-45, **1990**
- [57] **Greenfield P., Beck P.A.**, *Intermediate phases in binary systems of certain transition elements*, Transactions AIME 206, 265-276, **1956**
- [58] **Raub E., Beeskow H., Fritzsche W.**, *Die Struktur der festen Tantal-Ruthenium-Legierungen*, Zeitschrift für Metallkunde 54, 451-454, **1963**
- [59] **Das B.K., Lieberman D.S.**, *Displacive transformations in near-equiatomic niobium-ruthenium alloys – I. Morphology and crystallography*, Acta Metallurgica 23, 579-585, **1975**
- [60] **Schmerling M.A., Das B.K., Lieberman D.S.**, *Phase transformations in near equiatomic Ta-Ru alloys*, Metallurgical Transactions 1, 3273-3278, **1970**
- [61] **Das B.K., Stern E.A., Lieberman D.S.**, *Displacive transformations in near-equiatomic Nb-Ru alloys – II. Energetics and mechanism*, Acta Metallurgica 24, 37-44, **1976**
- [62] **Tan C., Cai W., Tian X.**, *Structural, electronic and elastic properties of NbRu high-temperature shape memory alloys*, Scripta Materialia, **2007**

- [63] **Shapiro S.M., Xu G., Gu G., Gardner J., Fonda R.W.**, *Lattice dynamics of the high temperature shape memory alloy Nb-Ru*, Physical Review B 73(21), 1-20, **2006**
- [64] **Gao X., Zheng Y.F., Cai W., Zhao L.C.**, *Phase transformation behaviour and microstructure observation of Nb-Ru high temperature shape memory alloy*, Acta Metallurgica Sinica (English letters) 16(5), 401-406, **2003**
- [65] **He Z.R., Zhou J.E., Furuya Y.**, *Effect of Ta content on martensitic transformation behavior of RuTa ultrahigh temperature shape memory alloys*, Materials Science and Engineering A348 (1-2), 36-40, **2003**
- [66] **Gao X., Cai W., Zheng Y.F., Zhao L.C.**, *Martensitic transformation and microstructure in Nb-Ru-Fe shape memory alloys*, Materials Science and Engineering A 438–440, 862–864, **2006**
- [67] **Krishnan R., Garg S.P., Krishnamurty N.**, *Nb-Ta phase diagram*, Journal of alloy phase diagram, 3(1), **1982**
- [68] **Reimer L.**, *Scanning electron microscopy, physics of image formation and microanalysis*, 2e edition, Springer ser. Opt. Sci., vol 45, springer, berlin, Heidelberg, **1998**
- [69] **Maurice F., Meny L., Tixier R.**, *Microanalyse, microscopie électronique à balayage*, Les éditions de Physique, **1978**
- [70] **Wilkinson A. J., Hirsch P. B.**, *Electron Diffraction Based Techniques in Scanning Electron Microscopy of Bulk Materials*, Micron 28(4), 279-308, **1997**
- [71] **Miyazaki S., Wayman C.M.**, *The R-Phase transition and associated shape memory mechanism in Ti-Ni single crystals*, Acta Metallurgica, 36, 181-192, **1988**
- [72] **Yoshida I., Monma D., Iino K., Ono T., Otsuka K., Asai M.**, *Internal friction of Ti-Ni-Cu ternary shape memory alloys*, Materials Science and Engineering, A370, 444-448, **2004**
- [73] **Yoshida I., Monma D., Iino K., Otsuka K., Asai M., Tsuzuki H.**, *Damping properties of  $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$  alloys utilizing martensitic transformation*, Journal of alloys and compounds, 355, 79-84, **2003**

- [74] **Lo Y.C., Wu S.K., Horng H.E.**, *A study of  $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$  two-stage martensitic transformation in a  $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$  alloy*, Acta Metallurgica et Materialia, 41(3), 747-759, **1993**
- [75] **Coujou A., Lours Ph., Roy N.A., Caillard D., Clement N.**, *Determination of the local tensile axis direction in a TEM in situ strained  $\gamma'$  single crystal — a finite element approach*, Acta Metallurgica et Materialia, 38(5), 825-837, **1990**
- [76] **Liu Y., Xie Z., Van Humbeeck J., Delaey L.**, *Some results on the detwinning process in NiTi shape memory alloys*, Scripta Materialia, 41 (12), 1273-1281, **1999**
- [77] **Kumar P.K., Lagoudas D.C., Zanca K.J., Lagoudas M. Z.**, *Thermomechanical Characterization of High temperature SMA Actuators*, Proceedings of SPIE, Smart Structures and Materials, vol. 6170, San Diego, CA, 2006



## Etude d'alliages à mémoire de forme base Ru pour applications hautes températures

Les alliages base Ru allient effet mémoire de forme simple et températures de transformation martensitique élevées (entre 300°C et 1100°C). L'objectif de cette thèse est d'établir une base de connaissances sur le comportement haute température de ces alliages, afin de déterminer s'ils peuvent être utilisés comme AMF haute température.

La détermination des températures de transformations, qui présentent une faible hystérésis ainsi qu'une grande stabilité au cyclage thermique, couplée à celle des structures cristallines a permis de réviser les diagrammes de phase des systèmes RuNb et RuTa et de classer les alliages en deux catégories.

- La première correspond aux alliages de structure tétragonale. Ils présentent une transformation martensitique de la phase cubique beta stable à haute température vers la martensite beta' tétragonale qui donne lieu à l'ambiante à une microstructure maclée selon les plans de type (101)<sub>t</sub>.
- Entrent dans la seconde catégorie les alliages de structure monoclinique. A la transformation précédente s'ajoute au refroidissement une deuxième transformation de la phase beta' vers la phase beta'' monoclinique qui fait intervenir des variants de translation.

La quantification des déformations maximales récupérées associées à chacune des transformations et l'observation in situ de la réorganisation des variants sous contrainte ont montré que l'effet mémoire simple est essentiellement associé à la transformation beta/beta'. L'influence de l'application d'une contrainte sur la déformation associée à cette transformation a été étudiée lors de cycles thermomécaniques. Ceux-ci ont permis l'obtention d'un effet mémoire double à la transformation beta/beta'.

**Mots-clés :** Alliages à mémoire de forme, transformation martensitique, RuNb, RuTa, hautes températures, effet mémoire, microscopie électronique in situ, microstructure

### Ru-based High temperature shape memory alloys

Shape memory alloys (SMAs) have the ability to perform both sensing and actuating functions. The operating temperatures of most SMAs depend on their martensitic transformation (MT) temperature. Ru-based alloys demonstrate both shape memory effect and high MT temperatures, which makes them a very promising option for high temperature SMAs. The determination of the crystallographic structures and the MT temperatures, which demonstrate both high stability and low hysteresis, enabled to clarify the literature phase diagram and to separate Ru-based alloys into two categories:

- Alloys undergoing a single MT which takes place on cooling from the cubic B2 beta-phase to a body centered tetragonal beta'-phase. This MT gives rise to a highly twinned microstructure with a (101) compound twinning mode
- Alloys undergoing two displacive transformations on cooling as follows: beta → beta' → beta''. The second transformation gives rise to a monoclinic beta'' phase, which formation involves translation variants.

The maximal shape recovery associated to each transformation was quantitatively studied and related to in situ TEM observations of the mechanisms involved during deformation. It was shown that the beta/beta' MT is mainly responsible for the SME. Thermomechanical cycling was undertaken to perform the beta/beta' MT under constant load and was able to induce two-way shape memory effect.

**Keywords :** Shape memory alloys, martensitic transformations, RuNb, RuTa, high temperature, shape memory effect, in situ TEM, microstructure