HAL
open science

VALIDATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X D'UN MODELE MULTI ECHELLE DE TRANSFORMATION DE PHASE DES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME

Mame Daro Fall, Karine Lavernhe-Taillard, Olivier Hubert

To cite this version:

Mame Daro Fall, Karine Lavernhe-Taillard, Olivier Hubert. VALIDATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X D'UN MODELE MULTI ECHELLE DE TRANSFORMATION DE PHASE DES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME. Congrès Français de Mécanique 2015 (CFM 2015), AFM, Aug 2015, Lyon, France. hal-01552408

HAL Id: hal-01552408

https://hal.science/hal-01552408

Submitted on 2 Jul 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

VALIDATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X D'UN MODELE MULTI ECHELLE DE TRANSFORMATION DE PHASE DES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME

M.D. FALL, K. LAVERNHE-TAILLARD, O. HUBERT

LMT-Cachan, ENS Cachan /CNRS UMR 8535/Univ. Paris-Saclay
61 Avenue du Président Wilson, F-94235 Cachan Cedex, France
Contact : fall@lmt.ens-cachan.fr

Résumé

Les alliages à mémoire de forme sont cibles d'applications diverses dans des domaines tels que l'aérospatial, l'automobile, le biomédical, et même l'industrie vestimentaire. En effet, ils allient deux propriétés intéressantes, rendues possible par la coexistence dans leur microstructure d'austénite (phase stable à haute temperature) et de martensite (phase stable à basse temperature) : l'effet mémoire de forme (i.e. capacité à recouvrer leur forme initiale par simple chauffage) et la super élasticité (i.e. capacité à revenir à un état de déformation nulle après de larges déformations - jusqu'à 8%). Dans le cadre de cette étude, nous utilisons la diffraction des rayons X (DRX) afin de procéder à une mesure quantitative des fractions de chacune des phases. Deux types d'essais sont menés sur des alliages de type Nickel-Titane (NiTi) : un chargement thermique et une traction uniaxiale. Les résultats servent de base comparative à la validation d'un modèle multi échelle développé au LMT Cachan, ayant comme variables internes les fractions de variantes de phase.

Abstract

Shape memory alloys are targets for a variety of applications in areas such as aerospace, automotive, biomedical, and even the clothing industry. Indeed, they combine two interesting properties, made possible by the co-existence in their microstructure of austenite (high temperature stable phase) and martensite (low temperature stable phase) : the shape memory effect (i.e. ability to recover their initial shape by simple heating) and super elasticity (i.e. ability to return to a zero strain state after large deformation - up to 8 %). In this paper, in situ X-Ray Diffraction (XRD) measurements are performed during tensile tests and heating-cooling cycles in order to make a quantitative measurement of the phases fractions. Results are used as a basis for comparative validation of a multi-scale model developed in LMT-Cachan, having the phase variants fractions as internal variables.

Mots clés : Alliages à Mémoire de Forme (AMF), Diffraction des Rayons X (DRX), Superélasticité, (transformation) martensitique, (modélisation) multiéchelle

1 INTRODUCTION

Le comportement des alliages à mémoire de forme (AMF) est régi par les mécanismes de transformation martensitique à l'échelle de la microstructure, à l'origine de leurs propriétés remarquables (mémoire de forme, superélasticité) [1]. Elle peut être induite thermiquement ou mécaniquement avec un couplage fort. La mise au point d'outils de conception fiables nécessite une meilleure prédictibilité du comportement réel des alliages à mémoire de forme sous sollicitations thermomécaniques complexes. Le choix d'une modélisation multiaxiale et multi échelle est pertinent. Parallèlement au développement de ce modèle, une étude expérimentale est nécessaire afin d'une part d'identifier les propriétés intrinsèques du matériau étudié, et d'autre part de valider les estimations de la modélisation. A cette fin, des mesures de fractions volumiques de phase par diffraction des rayons X (DRX) in situ ont été entreprises lors de sollicitations thermiques (cycles de chauffage-refroidissement) et mécaniques (traction uniaxiale). L'exploitation des résultats de diffractométrie permet une analyse quantitative des fractions volumiques des phases en présence. Celles-ci sont comparées aux estimations du modèle à des fins de validation.

2 MODELE MULTI ECHELLE

Le modèle proposé se base sur une formulation thermodynamique des énergies des variantes à l'échelle de la microstructure [2]. Une démarche de changement d'échelle est adoptée pour relier les grandeurs locales aux grandeurs macroscopiques.

2.1 Expression des énergies locales

Chaque variante (ϕ) de phase est caractérisée par une énergie libre (1) procédant d'une composante chimique (2) et d'une composante mécanique élastique (3).

$$W_\phi = W_\phi^T + W_\phi^\sigma \tag{1}$$

$$W_\phi^T = H_\phi - TS_\phi \tag{2}$$

$$W_\phi^\sigma = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_\phi : \mathbb{C}_\phi^{-1} : \boldsymbol{\sigma}_\phi \tag{3}$$

H_ϕ et S_ϕ désignent l'entropie et l'enthalpie de la variante ϕ ; T est la température absolue (K) ; $\boldsymbol{\sigma}_\phi$ et $\mathbb{C}_\phi$ désignent respectivement le tenseur des contraintes et le tenseur d'élasticité locaux. La fraction volumique f_ϕ d'une variante ϕ est estimée à l'aide d'une formulation statistique de Boltzmann (4) impliquant une estimation "à l'équilibre" des variantes (modélisation réversible). Cette formulation conduit à ce que la variante la plus probable parmi les n variantes possibles soit celle qui minimise l'énergie libre [3]. Le paramètre A conditionne la rapidité des transformations et rend compte en partie du caractère stochastique de la transformation.

$$f_\phi = \frac{exp(-AW_\phi)}{\sum_{\phi=1}^{n} exp(-AW_\phi)} \tag{4}$$

2.2 Procédures de changement d'échelles

L'échelle intermédiaire est celle du grain. La variante est considérée comme une inclusion dans le grain supposé infini, ce qui permet de traiter ce problème comme un problème d'inclusion d'Eschelby. Le tenseur d'Eschelby ($\mathbb{S}^E$) relie la déformation totale de la variante ($\boldsymbol{\varepsilon}_\phi$) à sa déformation "libre" de transformation ($\boldsymbol{\varepsilon}_\phi^{tr}$) (5). La transformation peut être décrite comme une transformation géométrique. La déformation de transformation est alors définie comme le tenseur de Green-Lagrange associé à la transformation [1]. Nous utilisons par la suite une hypothèse de petite déformation pour l'expression de l'énergie élastique. La formulation de Hill permet de prendre en compte une contrainte macroscopique appliquée au grain. Le grain étant une entité où l'élasticité est considérée comme homogène, l'équation (6) donne l'expression de la contrainte locale par variante.

$$\boldsymbol{\varepsilon}_\phi = \mathbb{S}^E : \boldsymbol{\varepsilon}_\phi^{tr} \tag{5}$$

$$\boldsymbol{\sigma}_\phi = \boldsymbol{\sigma}_g + \mathbb{C}_\phi : (\mathbb{I} - \mathbb{S}^E) : (\boldsymbol{\varepsilon}_g^{tr} - \boldsymbol{\varepsilon}_\phi^{tr}) \tag{6}$$

$\boldsymbol{\sigma}_g$ et $\boldsymbol{\varepsilon}_g^{tr}$ définissent la contrainte et la déformation de transformation du grain. La détermination du tenseur d'Eschelby est rendue complexe car les variantes ne cessent d'évoluer lors de la transformation. L'hypothèse adoptée de déformation homogène à l'échelle du grain ($\mathbb{S}^E = \mathbb{O}$) permet de contourner ce problème mais conduit à une surestimation du niveau des contraintes (7).

$$\boldsymbol{\sigma}_\phi = \boldsymbol{\sigma}_g + \mathbb{C}_\phi : (\boldsymbol{\varepsilon}_g^{tr} - \boldsymbol{\varepsilon}_\phi^{tr}) \tag{7}$$

Compte tenu de l'hypothèse d'élasticité homogène par grain, la déformation de transformation du grain ($\boldsymbol{\varepsilon}_g^{tr}$) correspond à une moyenne pondérée des déformations de transformation des variantes (8).

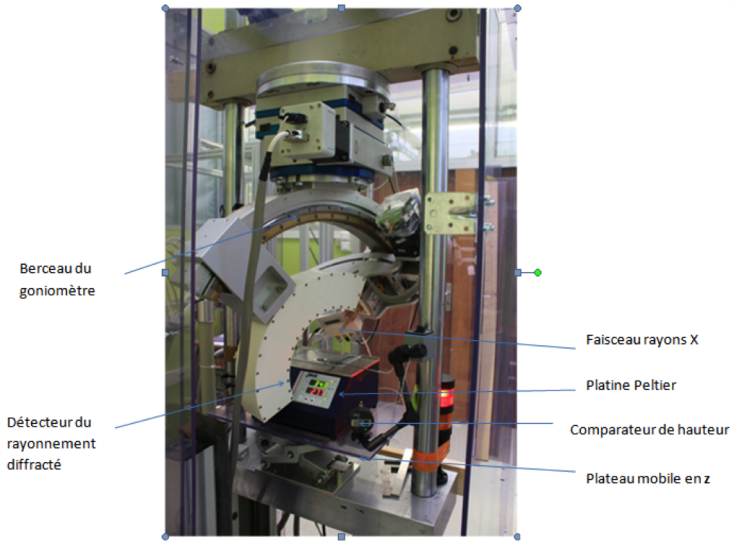
$$\boldsymbol{\varepsilon}_g^{tr} =< \boldsymbol{\varepsilon}_\phi^{tr} >= \sum_{\phi=1}^{n} f_\phi \boldsymbol{\varepsilon}_\phi^{tr} \tag{8}$$

Une démarche classique d'homogénéisation et de localisation permet de relier l'échelle du grain à celle du polycristal [3]. Elle utilise un échantillonnage de distribution d'orientations de grains obtenu par EBSD (Electron BackScattered Diffraction).

3 MESURES DE DIFFRACTION DES RAYONS X

Nous utilisons un montage DRX in situ (Figure 1). Il se compose d'un goniomètre sur lequel sont positionnés l'ensemble (tube à rayons X- collimateur de faisceau) et le détecteur courbe (INEL CPS 180 : 2θ =110°). Les diffractogrammes issus des mesures DRX renseignent sur l'intensité diffractée par les familles de plans $\{hkl\}$ en fonction de leur angle de Bragg 2θ [4] . Les expérimentations sont menées sur des échantillons de Nickel-Titane quasi équiatomique ($Ni_{49.95at\%}$Ti noté NiTi par la suite). Nous utilisons une source au cobalt ($\lambda_{K\alpha}$=0,1789nm).

FIGURE 1 – Montage DRX pour les mesures en température



3.1 Caractérisation Du Matériau

A haute température, le NiTi est austénitique et présente une maille cubique centrée monovariante [1]. La phase à basse température martensitique est monoclinique et de plus faible symétrie (12 variantes)[1]. La transformation de phase de l'austénite à la martensite est exothermique et la transformation inverse endothermique. Ainsi, une analyse par calorimétrie différentielle (DSC : Differential Scanning Calorimetry) permet d'estimer les sauts d'enthalpies et d'entropies associés à la transition de phase. L'analyse DSC (Figure 2) met en évidence l'hystéresis de transformation entre le chauffage et le refroidissement. La double transition au refroidissement est synonyme de l'existence d'une phase intermédiaire appelée phase R de maille trigonale présentant 4 variantes [1]. Un unique pic de transition est associé au passage de la martensite vers l'austénite durant le chauffage.

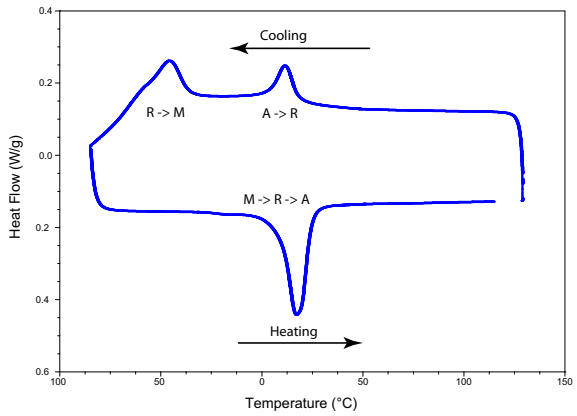


FIGURE 2 – DSC du matériau (mesure réalisée par V. Delobelle au SIMAP de Grenoble)

L'analyse des résultats DRX nécessite une indexation préalable des pics de chaque phase. Celle-ci se fait souvent en se basant sur une simulation des diffractogrammes de poudre (Figure 3).

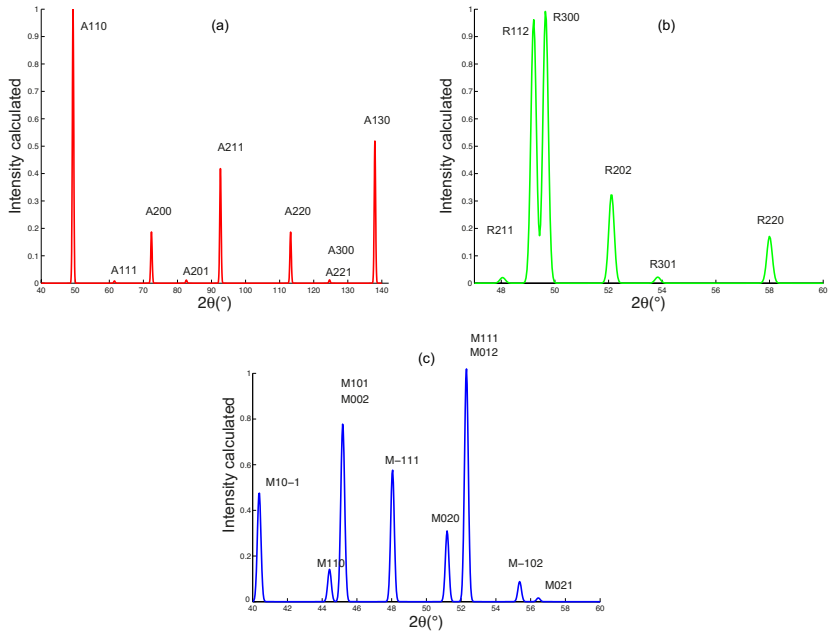


FIGURE 3 – NiTi : Diffractogrammes théoriques de l'austénite (a), de la phase R (b) et de la martensite (c)

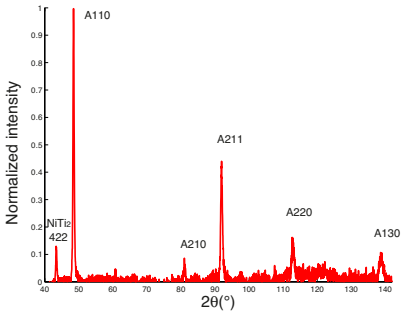


FIGURE 4 – NiTi : Diffractogramme expérimental à T=50°C

Une première mesure DRX est effectuée à 50°C (Figure 4). A cette température et en se basant sur la DSC, le matériau est complètement austénitique. La comparaison des diffractogrammes expérimental (Figure 4) et théorique (Figure 3a) de l'austénite montre une nette différence d'intensités de pics et de familles de pics diffractant. Par exemple, le pic principal $A200$ de la maille cubique n'apparaît pas expérimentalement. Ce résultat est caractéristique d'un effet de texture. Une mesure complémentaire par EBSD du matériau (Figure 5) réalisée à température ambiante (matériau principalement austénitique) met en effet en évidence l'existence d'une texture isotrope transverse héritée du procédé de fabrication (forgeage).

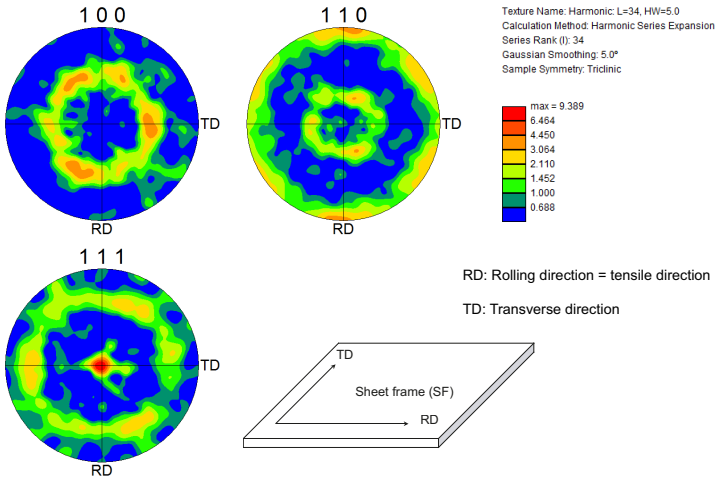


FIGURE 5 – figures de pôles obtenues par EBSD

Il est indispensable pour mener une analyse quantitative fiable des phases en présence de modéliser l'influence de cette texture sur les pics de diffraction [5].

La texture de l'austénite est obtenue directement par la mesure EBSD. Cette texture discrète peut être représentée par une série d'harmoniques sphériques [6]. Afin de prédire l'orientation de la phase R et de la martensite associée à cette texture, nous nous inspirons de la démarche de Humbert [7]. L'idée est d'utiliser les matrices de rotation permettant de passer du repère cristallin de la phase mère (austénite) à celle des phases crées (martensite, phase R). En utilisant les relations d'orientations entre maille cubique et maille monoclinique [7] et entre maille cubique et maille trigonale [8], on obtient ainsi une estimation des orientations des mailles concernées.

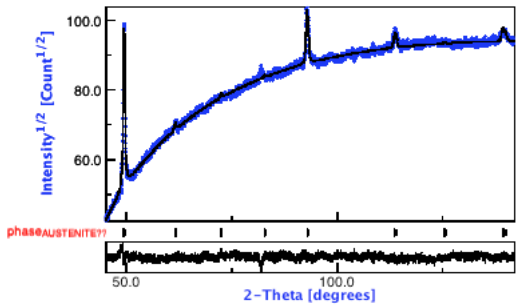
On peut alors à loisir utiliser ces informations d'orientation pour estimer les intensités théoriques diffractées successives, tenant compte de la texture initiale de l'austénite. Cette étape a requis l'utilisation du logiciel MAUD [9] [10]. La figure 6 donne un exemple du nouveau diffractogramme théorique de l'auténite une fois la texture prise en compte.

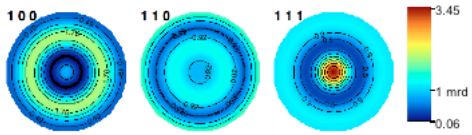
3.2 Mesures DRX en température

Le premier essai est un cycle de chauffage-refroidissement. La commande en température est faite à l'aide d'une platine Peltier (Figure 1). Cette platine peut atteindre une température de 80°C mais en dessous de 0°C, la formation d'une couche de givre conduit à l'apparition de pics de diffraction caractéristiques des cristaux de glace. Un flux d'azote liquide dirigé sur l'échantillon a alors permis d'assécher d'une part l'atmosphère autour de l'échantillon et ainsi empêcher la formation de glace, et d'atteindre des températures suffisamment basses pour obtenir un état totalement martensitique d'autre part. La température correspondante est cependant très basse, de l'ordre de -200°C. La figure 7 illustre les résultats obtenus : lors du refroidissement, nous observons tout d'abord l'apparition de la phase R puis celle de la martensite à partir de la dégénérescence du plan principal d'austénite $\{A110\}$. L'évolution du diffractogramme lors du chauffage (Figure 8) illustre l'hystérésis associé au retard de transformation. Ces résultats, confirmant la transformation directe de martensite en austénite, sont cohérents avec

l'analyse DSC.

FIGURE 6 – Maud : Diffractogramme experimental à T=50°C (en bleu) et diffractogramme calculé (en noir) avec la texture associée





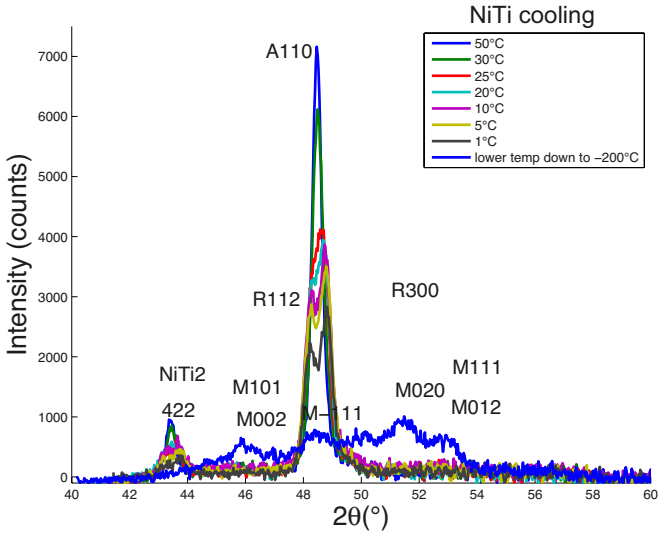


FIGURE 7 – Mesures DRX sur le NiTi au refroidissement

3.3 Mesures DRX sous contrainte

Le deuxième essai proposé est un essai de traction uniaxiale réalisé à la température ambiante de la machine (30°C). A cette température, le matériau se trouve dans un état majoritairement austénitique. L'éprouvette utilisée a une longueur utile de 80mm.

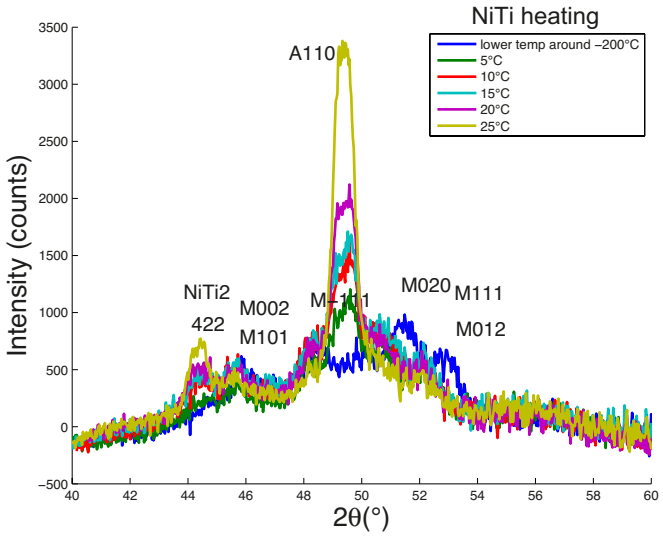


FIGURE 8 – Mesures DRX sur le NiTi au chauffage

Les mesures sont effectuées en utilisant un des trois axes de la machine multiaxiale ASTREE du LMT Cachan. L'emploi de cette machine à deux vérins indépendants par axe permet d'une part de travailler en mode point central fixe, et d'autre part de solidariser le goniomètre de diffraction sur un axe vertical asservi de manière à maintenir la tâche focale au même point. Un asservissement en déplacement avec une vitesse de 0,01 mm/s est utilisé pour le chargement mécanique. Les mesures DRX pendant la traction uniaxiale (Figure 9) à la température ambiante montrent un passage apparemment direct de l'austénite à la martensite. En effet, la déformation de transformation de la phase R est beaucoup plus faible que celle de la martensite, ce qui se traduit par un couplage plus faible. Nous observons également une sélection privilégiée des variantes dont l'axe principal de déformation est proche de la direction de sollicitation en traction.

4 COMPARAISON ESSAIS-MODELE

Les paramètres utilisés pour le calcul sont résumés dans le tableau 1. L'exploitation des diffractogrammes expérimentaux permet une analyse quantitative des fractions de phases. Celle-ci suppose naturellement de prendre en compte la géométrie de l'essai : positionnement du montage, présence d'une texture dans le matériau. Le logiciel MAUD [9] [10] permet de faire une analyse quantitative des fractions de phase par la méthode Rietveld.

La figure 10 montre que le modèle permet de rendre compte des transitions de phase successives lors d'un refroidissement à contrainte nulle : apparition de la phase R et uniformité de la transformation en température. Quantitativement, la comparaison des estimations du modèle par rapport aux résultats expérimentaux donne des résultats très cohérents. Des résultats similaires sont obtenus sous chargement mécanique.

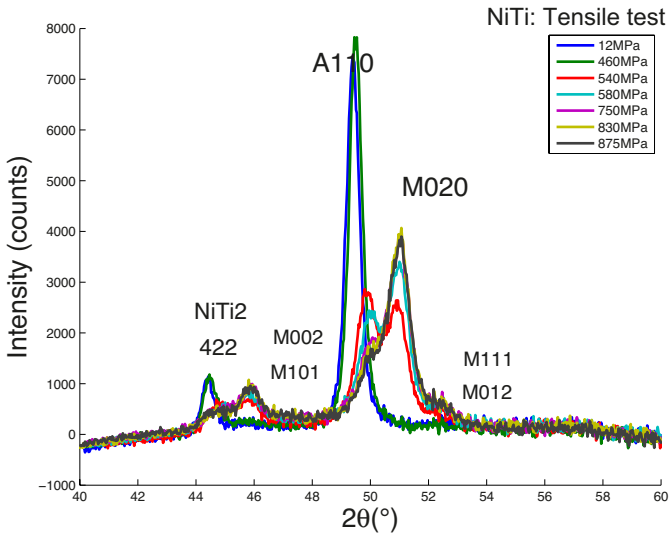


FIGURE 9 – Mesures DRX sur le NiTi en contrainte uniaxiale

Paramètres (DSC) identifiés	Sauts d'enthalpies : ΔH_{AR}=34,7.10^6 J.m^{-3} ΔH_{RM}=85,9.10^6 J.m^{-3}	Sauts d'entropies : ΔS_{AR}=0,12.10^6 J.m^{-3} ΔS_{RM}=0,38.10^6 J.m^{-3}	Températures : T_{AR}=11,2°C T_{RM}=-45,8°C
Paramètres numériques	A=2.10^{-6} m^3.J^{-1}		
Paramètres (de maille) identifiés	Austénite (cubique) a_0=0,3018nm	Phase R (trigonale) a=0,3019nm ψ=89,4°	Martensite (monoclinique) β=96,8° a=0,288nm b=0,412nm c=0,466nm

Tableau 1 : Paramètres de simulation

5 CONCLUSIONS

Ce travail jette les bases d'une approche expérimentale et de modélisation des phénomènes de transition de phase sous sollicitations thermomécaniques complexes (température, contraintes multiaxiales). Le modèle adopté est extensible à d'autres catégories d'AMF comme les AMF magnétiques. L'utilisation de la DRX in situ ouvre déjà des perspectives intéressantes telles que la possibilité d'explorer des transformations de phases sous chargement mécanique multiaxial.

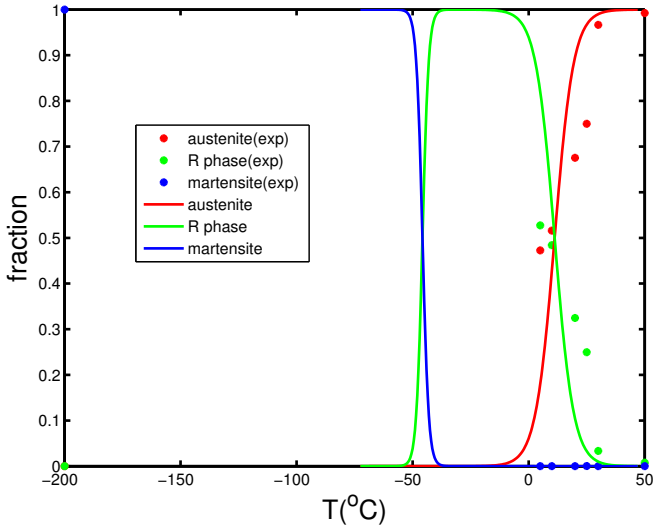


FIGURE 10 – Comparaison mesures et simulations sur le NiTi au refroidissement

Références

[1] K. Battacharya, "Microstructure of Martensite : why it forms and how it gives rise to the shape memory effect ?", Oxford series on materials modelling, (2003)

[2] A. Maynadier, D. Depriester, K. Lavernhe-Taillard, O. Hubert, "Thermo-mechanical description of phase transformation in Ni-Ti Shape Memory Alloy", Procedia Engineering, (2011) 10 : 2208-2213

[3] L. Daniel, O. Hubert, N. Buiron, R. Billardon, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, (2008) 56 : 1018-1042

[4] B.D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley publishing company, (1978) (second edition)

[5] M. D. Fall, K. Lavernhe-Taillard, A. Maynadier and O. Hubert, "Validation of Shape Memory Alloys Multiscale Modeling thanks to in-situ X-Rays Diffraction", 16th International Conference on Experimental Mechanics (ICEM 2014)

[6] H.-J. Bunge, "Texture Analysis in Materials Science : Mathematical Methods", Butterworth and Co, (1982)

[7] M. Humbert et al, "Identification and orientation determination of parent cubic domains from electron backscattered diffraction maps of monoclinic pure zirconia", Scripta Materialia, (2010) 63 : 411-414

[8] K.F. Hane, T.W. Shield, "Microstructure in the cubic to trigonal transition", Materials Science and Engineering, (2000) A291 : 147-159

[9] L. Lutterotti et S. Gialanella,"X-ray diffraction characterization of heavily deformed metallic specimens", Acta Materialia, (1998) 46 : 101-110

[10] M.Morales, D.Chateigner, L.Lutterotti, J.Ricote,"X-ray combined QTA using a CPS applied to a ferroelectric ultrastructure", Materials Science Forum, (2002) 408-412