



HAL
open science

APPLICATION DES MESURES DE FROTTEMENT INTÉRIEUR À L'ÉTUDE DE LA STABILITÉ DE LA PHASE VITREUSE DES MÉLANGES EAU-CRYOPROTECTEURS

R. Vassoille, N. Alberola, J. Perez, J. Tatibouet

► **To cite this version:**

R. Vassoille, N. Alberola, J. Perez, J. Tatibouet. APPLICATION DES MESURES DE FROTTEMENT INTÉRIEUR À L'ÉTUDE DE LA STABILITÉ DE LA PHASE VITREUSE DES MÉLANGES EAU-CRYOPROTECTEURS. Journal de Physique Colloques, 1983, 44 (C9), pp.C9-341-C9-346. <10.1051/jphyscol:1983949>. <jpa-00223396>

HAL Id: jpa-00223396

<https://hal.science/jpa-00223396v1>

Submitted on 4 Feb 2008

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.



HAL Authorization

INTERNAL FRICTION MEASUREMENTS APPLIED TO THE STUDY OF REVERSE
MARTENSITE TRANSFORMATION IN A Cu - Zn - Al ALLOY

Z. Bojarski, J. Ilczuk, T. Panek and H. Morawiec

*Institute of the Physics and Chemistry of Metals, Silesian University,
40-007 Katowice, Bankowa 12, Poland*

Résumé - On a étudié l'influence des transformations martensitiques cycliques, réversibles sur les changements de frottement interne pour l'alliage Cu-(14.5%en pds)Zn-(8.5%en pds)Al. On a observé l'abaissement des températures caractéristiques de la transformation apres le deuxième cycle par rapport aux échantillons trempés des hautes températures. La cause essentielle du caractère différent de la marche de transformation martensitique inverse est la différence des concentrations des lacunes trempées.

Abstract- Investigations were made of the influence of cyclic reversible martensitic transformations on variations in internal friction for a Cu-(14.5%wt.) Zn-(8.5%wt.) Al alloy. A drop in characteristic transformation temperatures was found after the second cycle relative to those for samples quenched from high temperatures. The fundamental reason that the reverse martensitic transformation for samples obtained after quenching is different from that obtained after successive cycles is the difference in concentration of quenched in vacancies.

1. INTRODUCTION .

Cu-Zn-Al alloys, which after quenching show martensitic structure, exhibit the shape memory effect. Bearing in mind the potential importance of these alloys for practical applications, the influence of cyclic reversible martensitic transformations on the stability of their properties including the percentage shape recovery and characteristic temperatures of transformation, is of particular significance. Investigations of changes in properties and structure after successive transformation cycles and low temperature annealing in the range of the parent phase have been reported in several papers [1 - 7]. Due to appreciable differences in the chemical compositions of the alloys tested by these authors and the selective nature of the investigations, considerable difficulties are encountered in drawing definitive conclusions from the published results. The object of the studies reported here was to study the differences in the course of the reverse martensitic transformation $M \rightarrow \beta_1$ in samples quenched from high temperature and after successive "heating \Rightarrow cooling" cycles, and also the consequent changes in the properties and structure of the martensite.

glace constituant l'essentiel de l'échantillon. Des traitements thermiques ont été effectués à diverses températures et ont conduit à une décroissance de ce pic. Ce phénomène a été interprété en terme de cristallisation des îlots eutectiques car il

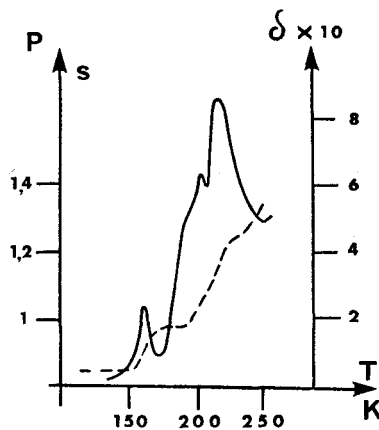


Figure 1 - Comportement anélastique d'un échantillon d'eau éthylène glycol 5°/oo V/V en fonction de la température. trait plein : frottement intérieur
trait pointillé : période des oscillations du pendule.

est typique d'une transformation de phase.

Des cinétiques de transformation ont été alors tracées sous forme de diagramme T.T.T. ce qui permet d'aboutir à une méthode pour déterminer les conditions de stabilité d'une telle phase vitreuse. Dans le présent travail, nous présentons des résultats concernant d'autres solutions aqueuses de faible concentration en divers solutés et obtenus par mesure de frottement intérieur dans le but d'étendre le domaine d'application de cette méthode à des substances s'apparentant plus ou moins aux cryoprotecteurs.

I - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Les mesures sont faites à l'aide d'un pendule de torsion inversé fonctionnant à basse fréquence (1 Hz). Les échantillons qui constituent l'élément de rappel de l'ensemble pendulaire se présentent sous la forme de lames parallélépipédiques ($75 \times 8 \times 2 \text{ mm}^3$). Ils sont fabriqués à partir de solutions rapidement congelées par injection dans un moule refroidi. L'intérêt de cette méthode est d'obtenir une dispersion homogène au sein d'une matrice de glace d'îlots contenant un mélange dont la composition est proche de la composition eutectique. Les mesures du frottement intérieur sont faites en décroissance libre, un calculateur permet d'obtenir simultanément la valeur de décrement logarithmique et de la période des oscillations. L'amplitude de déformation est voisine de $2 \cdot 10^{-5}$ et une régulation de température permet de faire des mesures entre 100 et 273 K, soit avec des vitesses de montée variables, soit au cours de paliers isothermes.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Au cours de ce travail nous avons étudié les solutions contenant des alcools de plus en plus complexes tels que le méthanol, l'éthanol, le glycérol et aussi un soluté très utilisé en cryobiologie, le Dimethyl Sulfoxyde (DMSO).

II-1. Exemple de spectres de relaxation de solutions d'eau et de monoalcool

(i) Spectre de frottement intérieur du mélange eau-méthanol

Le spectre de frottement intérieur du mélange eau-méthanol de faible teneur (5°/oo V/V) est représenté sur la figure 2.

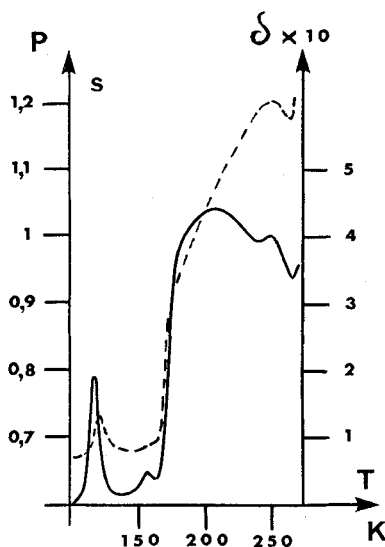


Figure 2 - Comportement anélastique d'un échantillon d'eau-méthanol 5°/o V/V.
 trait plein : frottement intérieur
 trait pointillé : période des oscillations du pendule.

Le pic P_G situé vers 120 K est attribué au frottement intérieur associé à la transition vitreuse des îlots contenant un mélange dont la composition est proche de la composition eutectique et qui sont dispersés au sein de la matrice de glace. La température où apparaît ce pic est en accord avec celle donnée par Faucher et Koleske /4/ pour le méthanol. La partie haute température du spectre rend compte du frottement intérieur lié tout à la fois à la cristallisation puis à la fusion de ces îlots et enfin à la présence des joints de grains /1/,/5/.

(ii) Spectre de frottement intérieur du mélange eau-éthanol

La figure 3 montre le spectre obtenu dans le cas de ce mélange. On note que le pic P_G correspondant à la transition vitreuse est situé vers 110 K, cette température est ainsi en accord avec les résultats de Faucher et Koleske /4/ pour l'éthanol. On retrouve le pic à haute température dont l'origine est certainement la même que celle évoquée pour le méthanol. D'autres pics apparaissent entre ces deux derniers. On peut proposer comme interprétation de leur présence la cristallisation des îlots eutectiques (135 K) et la fusion de ceux-ci (190 K) mais comme l'ont montré les travaux de Boutron et Kaufmann /6/ le mélange eau-éthanol est complexe (présence de clathrate) une étude plus fine reste à faire pour une identification sûre.

(iii) Spectre de frottement intérieur du mélange eau-glycérol

La figure 4 montre le spectre obtenu avec le glycérol. Sur cette figure nous observons un premier pic vers 150 K correspondant au pic de relaxation de la glace /7/. Il est suivi d'un pic P_G situé vers 190 K correspondant à la transition vitreuse. A plus haute température, un seul pic apparaît comme dans le cas de l'eau pure et dont la présence est liée à celle des joints de grains. Cependant, comme dans ceux-ci il y a nécessairement du glycérol, le pic de joint de grains apparaît à plus basse température (240 K) que dans le cas de l'eau pure (260 K) /5/. Le fait qu'il n'apparaisse pas d'autre pic entre P_G et P_{GB} semble montrer qu'il n'existe pas de cristallisation du mélange contenu dans les îlots, ce qui est parfaitement en accord avec les observations de Boutron et al. /8/. Nous reviendrons sur cet aspect dans la discussion.

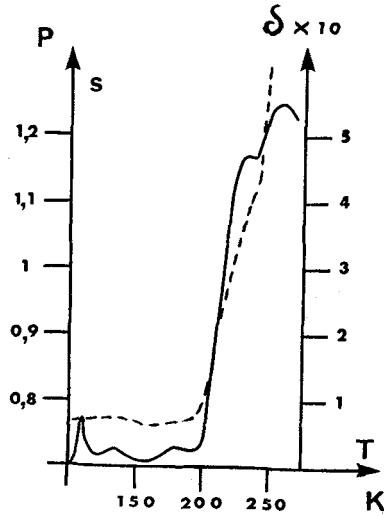


Figure 3 - Comportement anélastique d'un échantillon d'eau-éthanol 5°/oo V/V
 trait plein : frottement intérieur
 trait pointillé : période des oscillations du pendule.

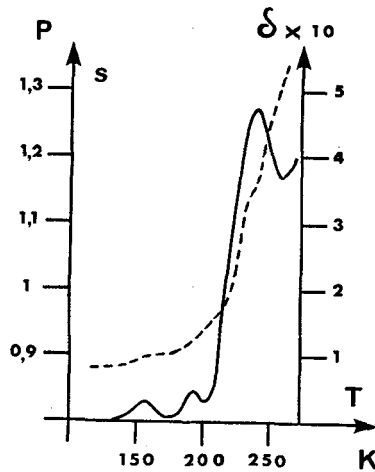


Figure 4 : Comportement anélastique d'un échantillon d'eau-glycérol 5°/oo V/V.
 trait plein : frottement intérieur
 trait pointillé : période des oscillations du pendule.

(iv) Spectre de relaxation du mélange eau-DMSO

La figure 5 montre le spectre obtenu avec le DMSO en faible concentration (5°/oo V/V). Dans ce cas, une certaine similitude apparaît entre ce spectre et celui des mélanges eau-éthylène glycol (fig. 1). En effet, il apparaît les quatre pics reliés respectivement /3/ :

- à la cristallisation de cette phase vitreuse
- à la fusion de cette phase cristallisée
- à la présence des joints de grains.

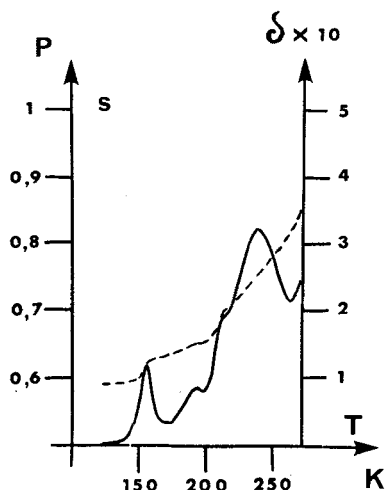


Figure 5 - Comportement anélastique d'un échantillon d'eau-DMSO 5°/oo V/V
 trait plein : frottement intérieur
 trait pointillé : période des oscillations du pendule.

Cette similitude peut être rapprochée du fait que les diagrammes de phase relatifs à ces deux produits ont aussi une certaine ressemblance (fig. 6).

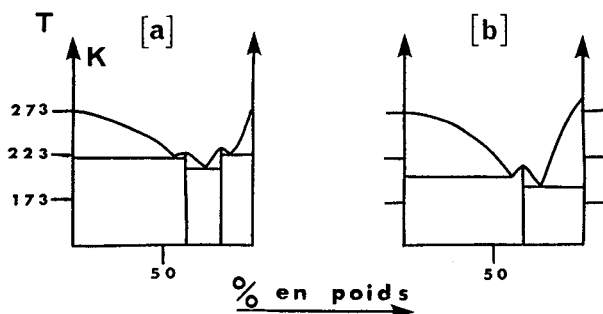


Figure 6 - Diagramme de phase de l'éthylène glycol (a) et du DMSO (b)

Cependant, une étude plus particulière des mélanges eau-DMSO reste à faire.

III - DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

En dehors du fait précédemment évoqué d'une similitude apparente dans le comportement des échantillons réalisés à partir de solutions d'eau et d'éthylène glycol d'une part et d'eau et de DMSO d'autre part, les études précédentes nous ont conduit à faire les remarques suivantes :

(i) il existe une corrélation entre le nombre de fonction alcool du soluté et la température où apparaît le pic de transition vitreuse P_g . Cette température est comprise entre 110 et 120 K pour les monoalcools, 160-165 K pour l'éthylène glycol qui est un dialcool et 190 K pour le glycérol qui est un trialcool. Ce résultat est en accord avec les résultats de Luyet et Rasmussen /9/ qui par des mesures d'analyse thermique trouvent que T_g est d'autant plus élevée que le nombre de fonctions alcool est plus grand. L'aptitude à la vitrification des mélanges dépend de la viscosité des solutés /10/ et celle-ci croît avec le nombre de fonction alcool /11/.

(ii) les spectres de frottement intérieur présentés dans ce travail montrent tous, à l'exception de celui relatif au glycérol, la présence de maximum de frottement intérieur situés entre P_G et P_{GB} . Dans un travail précédent /3/ nous avons relié la présence de ces pics respectivement à la cristallisation des îlots vitreux et à la fusion de ceux-ci. On observe que la température de cristallisation est plus élevée dans le cas des dialcools (180 K pour l'éthylène glycol) que des monoalcools (130 à 160 K).

Pour le glycérol le comportement est différent puisqu'il n'apparaît pas de pic entre P_G et P_{GB} . Il semble donc que pour ce soluté la cristallisation soit plus difficile. La stabilité de l'état vitreux obtenu dans le cas des mélanges eau-glycérol est très grande ce qui justifie d'une certaine manière l'emploi très répandu en cryobiologie du glycérol. Une étude particulière des mélanges eau-glycérol est en cours pour préciser les conditions de cristallisation.

(iii) en dehors du pic de joint de grains, dont l'observation est propre à la technique de mesure par frottement intérieur, nos résultats sont en accord avec ceux de Luyet et Rasmussen /9/ confirmés par ceux de Boutron et Kaufmann /8/ /12/ et obtenus par analyse thermique différentielle mais dans le cas de mélanges dont la concentration en alcool est beaucoup plus élevée (de 20 à 80 % en poids).

Ainsi, les mesures de frottement intérieur nous semblent bien adaptées pour l'étude de la stabilité de la fraction vitreuse des mélanges eau-alcools. En particulier, la grande sensibilité de cette méthode permet d'étudier des mélanges dont la concentration en cryoprotecteur est plus proche de celle qui est communément employée en cryobiologie.

Références

1. Polge C., Proc. Roy. Soc. B 147 (1957) 498.
2. Luyet B.J. et Gehenio P.M., "Biodynamica" Normandy, Missouri (1940).
3. Alberola N., Perez J., Tatibouet J., Vassoille R., J. Phys. Chem., 86 (1982) 2998.
4. Faucher J.P., Koleske J.V., Phys. and Chem. of Glasses, 7. (1966) 202.
5. Perez J., Mai C., Tatibouet J., Vassoille R., Phys. Stat. Sol. (a), 52 (1979) 321.
6. Boutron P., Kaufmann A., J. Chem. Phys., 68 (1978) 5032.
7. Vassoille R., Tatibouet J., Perez J., Gobin P.F., C.R. Acad. Sci. Paris, T 278, Série B (1974) 409.
8. Boutron P., Kaufmann P., Cryobiology, 16 (1979) 83.
9. Luyet B.J., Rasmussen D., Biodynamica, 10, n°211 (1968) 169.
10. Turnbull D., Cohen M.H., Modern aspect of vitreous state Mac. Kenzie Ed. (1960).
11. Douzou P., Cryobiochemistry An Introduction, Acad. Press, London (1977).
12. Boutron P., Kaufmann A., Cryobiology, 15 (1978) 93.