### LES MONOCRISTAUX: ELABORATION ET MISE EN ŒUVRE

#### A. HAUTCOEUR

#### 1. Introduction :

De nombreuses études ces dernières années ont permis de comprendre de mieux mieux les mécanismes en du comportement des alliages à mémoire de forme et parmi eux, les alliages à mémoire de forme monocristallins à base cuivre. L'exposé qui suit a pour but de faire la méthodes svnthèse des d'élaboration existantes et des principaux travaux concernant types d'alliage ces monocristallin, et de les comparer avec les études effectuées au LPMM à Metz. On trouvera également après la conclusion une liste de références bibliographiques sur le sujet

## 2. Les méthodes d'élaboration des monocristaux [1] :

#### a. Introduction

Le principe des méthodes d'élaboration de monocristaux est de provoquer m solidification progressive d'une masse plus ou moins grande de métal liquide à partir d'un cristal germe unique. La difficulté réside dans la création de ce germe de départ.

#### b. La méthode Bridgman

Les techniques d'origine concernaient un creuset placé dans un four, la solidification commençait au point le plus bas du fouet le front de solidification se déplaçait lentement vers le haut du creuset Les vitesses de déplacement de tels procédés allaient de 0.1 à 200 mm .h-1 mais le plus souvent de 1 à 30 mm.h-1.

Dans certains cas, le creuset est dressé dans le four. Ce mode opératoire présente des avantages dans le cas de matériaux volatile: l'interface avec la vapeur est la partie la plus froide de la charge. Toutefois, des problèmes apparaissent avec des matériaux ayant des densités de solide et de liquide différentes. Si le solide a une plus faible densité que l'alliage fondu, le creuset peut exploser. Si le solide a une densité plus élevée que l'alliage fondu, des parties du cristal peuvent ne pas avoir les mêmes dimensions que le creuset.

La nécessité de déplacer l'isotherme de solidification à travers la charge fondue peut être satisfaite en déplaçant le fou ou le creuset, ou en changeant la température du four, (Stober 1925) ce qui évite de déplacer l'isotherme verticalement Kapitza (1928) a montré qu'il était avantageux de déplacer le front de solidification horizontalement à travers la charge dont l'axe principal est placé horizontalement.

Finalement, il n'est pas nécessaire d'avoir la totalité de la charge fondue à un instant donné. Pfann (1958) montre qu'il est préférable qu'une partie seulement de la charge soit fondue. De telles méthodes sont appelées méthodes de fusion de zone.

Les figures 1 à 3 montrent des systèmes classiques d'élaboration. Les systèmes hydrauliques ont l'avantage de minimiser les vibrations. Et de ce point de vue, il est préférable de déplacer le four plutôt que le cristal.



Figure 1 : Système Bridgman classique.

Initialement, les chercheurs utilisant la méthode Bridgman comptaient sur une germination aléatoire pour produite un monocristal qui se propageait ensuite pour former un seul cristal comprenant la charge saine solidifiée. La formation d'un seul grain est d'autant plus probable que la zone refroidie au départ est petite. C'est creusets pourquoi les traditionnels possèdent une extrémité conique (figure 4a). Pou assurer la propagation d'un cristal unique, différentes formes sont utilisées (figure 4b,c,d). Toutefois, l'utilisation d'un germe (élément monocristallin qui favorise croissance d'un seul germe) la est actuellement courante (figure 4e).



Figure 2 : Système Bridgman à germe utilisant le courant fourni aux enroulements pour déplacer l'interface solide-liquide du germe vers le haut. Le moule est constitué de deux parties pour faciliter le démoulage.



Figure 3 : Système à fusion de zone.



Figure 4 : Diffèrentes conceptions de creusets. Le modèle (c) correspond à un cristal ayant son axe de croissance inclinée d'un angle identique à la direction privilégiée du cristal. Cela permet de contrôler la direction de croissance.

Un inconvénient du système Bridgman est le manque de contrôle au-delà des conditions d'agitation. Dans les systèmes horizontaux ou les systèmes verticaux à fusion de zone, le gradient de température horizontal assure un mélange convectif. Pour des systèmes verticaux conventionnels, la température augmente de bas en haut et ne facilite pas la convection. Dans de tels systèmes qui ne demandent pas à être scellés de manière très élaborée, une agitation mécanique est possible mais gênante. B existe également pour les systèmes verticaux cylindriques technique nommée ACRT une (Accelerated Crucible Rotation Technique ou Technique de Rotation Accélérée du Creuset). Dans cette méthode, le creuset tourne à des vitesses variables autour de faxe vertical. Le changement de vitesse de rotation assure la rotation même faible du creuset et de l'alliage fondu.



Figure 5 : Système pour la croissance du GaAs qui fond à 1238°C. A noter l'utilisation de trois zones de chauffage indépendantes.

La méthode Bridgman présente tout de même l'intérêt d'être très générale en ce sens qu'elle permet d'avoir des cristaux uniques de très grandes dimensions et de métaux ou alliages à points de fusion peu ou très élevés. Le problème consiste à trouver dans chaque cas le réfractaire convenable à la fusion du métal sans contamination de celui-ci. En outre. le principe de la solidification de proche en proche peut être appliqué à des moules de formes quelconque. En effet, les cristaux de forme cylindrique de la méthode Bridgman, s'ils se prêtent bien à l'étude de la déformation plastique, ne conviennent pas pour des études micrographiques ou des études de vitesse d'attaque chimique. Les surfaces cristallines planes sont alors nécessaires.



Figure 6 : Moule pour la préparation de monocristaux plats : l.coupe verticale ; 2.coupe horizontale de B.

On peut alors soit découper des échantillons plats dans un gros monocristal mais le risque est ici de créer un écrouissage superficiel source de recristallisation, soit confectionner un moule en graphite tel que celui de la figure 6.

#### c. La méthode Czochralski :

#### i. Introduction

décrits dans Les procédés ce paragraphe sont souvent désignés sous le nom d'étirage de cristaux. La plupart d'entre eux décrivent le mouvement relatif d'un germe et de l'alliage fondu, le cristal est alors littéralement tiré de l'alliage fondu. Pou un matériau donné, le premier procédé décrit par Czochralski (1918) est aujourd'hui la méthode encore de croissance de cristaux la plus rapide.

L'étirage de cristaux est donc la méthode qui produit un cristal de meilleure qualité du point de vue pureté et homogénéité. Actuellement, au moins la moitié des cristaux de haute qualité sont produits de cette façon. Comme pour la méthode Bridgman, les matériaux utilisés doivent fondre de manière congruente ou quasi-congruente, i.e. les compositions du solide et de l'alliage fondu doivent être presque identiques. L'étirage de cristaux soulève le même problème que pour la méthode Bridgman, à savoir la compatibilité du matériau dont est constitué le creuset avec l'alliage fondu.

Il est évident que l'étirage de cristaux demande plus d'équipements que la méthode Bridgman. Et en attendant que soient développés des systèmes automatiques, ce procédé demande beaucoup de main d'œuvre. Pou un matériau donné, les cristaux étirés sont plus chers que ceux élaborés par le procédé Bridgman. L'étirage est quand même utilisé quand une grande pureté est demandée.

#### ii. Méthodes de base

Cet ensemble de procédés peut être divisé en quatre groupes.

- la méthode d'origine de Czochralski
- la technique de Kyropoulos (1926, 1930) qui actuellement ne demande plus d'étirage
- la méthode inventée par Stepanov (1969)
- le procédé EDFFG (Edge-Defined Film-Fed Growth).

dernier Ce diffère du procédé Stepanov, mais les deux utilisent des coquilles pour définir les dimensions du cristal. L'utilisation de coquilles pour l'élaboration de barres donne à l'étirage quelques uns des avantages de la croissance Bridgman, et le fait que des cristaux creux (tubes) puissent être élaborés actuellement est un atout supplémentaire.

#### iii. La méthode Czochralski

Bien que la plus large utilisation de cette méthode concerne la croissance du Si. plus d'une centaine de cristaux élaborés ainsi sont disponibles commercialement et on trouve dans la littérature plus d'un millier de cristaux testés. Les produits les plus courants ont généralement des diamètres d'au moins 50 mm. Les plus gros peuvent atteindre 200 mm et exceptionnellement 300 mm. Toutefois, au delà de 200 mm, il est difficile d'éviter les dislocations. En effet, le gradient de température devient alors très important pour de telles dimensions. Les figures 7 à 9

montrent des systèmes classiques de croissance par cette méthode.

La méthode de base est simple. Elle est décrite ci-après

a L'alliage fondu est monté à une température un peu supérieure à la température de fusion.

b. Le germe animé d'une faible vitesse de rotation, est amené lentement en contact avec la surface fondue. Si la température de fusion est à sa valeur optimale, le germe commence à fondre, il reste ainsi en contact avec l'alliage fondu.

c. Après un instant (1 à 3 mn), l'étirage commence à vitesse réduite. Le nouveau cristal doit croître avec un diamètre inférieur au diamètre du germe.

d La vitesse de croissance et la vitesse de rotation doivent augmenter jusqu'à leur valeur finale. Le diamètre du cristal doit diminuer. Un col long et étroit permet de limiter les dislocations. La longueur de ce col varie avec le matériau et la direction de croissance. Il faut compter environ 5 à 10 fois le germe.

e. Après achèvement du col, 1a température de alliage fondu diminue lentement et le diamètre du cristal augmente. А un point déterminé expérimentalement, la température de l'alliage fondu est stabilisée et après un court instant, le cristal doit atteindre son diamètre final.

f. La croissance à un diamètre constant est maintenue jusqu'à la longueur désirée.

g. La croissance est terminée. Après la fin de la croissance, le système est refroidi doucement.



Figure 7 : Schéma d'un système d'étirage de cristaux de Si. Le contrôle de la température pour les étapes initiales se fait par cellule photoélectrique. A des étapes ultérieures, un signal de contrôle est obtenu par rayon Laser. Le système de chauffage est un tube de graphite.







Figure 9 : Système d'étirage simple. Le contrôle de la température se fait par thermocouple inséré dans le creuset en graphite. Notez que le front de solidification est concave ce qui rend la croissance des cristaux difficile sans qu'il y ait déformation. Ce système permet théoriquement de produire des cristaux bon marché mais dont la qualité équivaut à celle d'un cristal élaboré par la méthode Bridgman.

#### iv. La méthode Kyropoulos

La méthode Czochralski se prête bien à la production de cristaux avec des rapports

longueur/diamètre qui excèdent largement l'unité, et des diamètres de cristaux excédant rarement la moitié du diamètre du creuset. le production de cristaux avec de gros diamètres est très difficile. Toutefois, il existe des applications pour lesquelles le diamètre est plus important que la longueur (prismes, lentilles, et autres composants optiques en petites séries). Dans ce cas, on utilise la méthode Kyropoulos. Le système de base ressemble à celui de la méthode Czochralski mais la différence réside dans le fait que la température de l'interface germe/alliage fondu est moins importante pendant la croissance. Pour un meilleur résultat. comme pour la méthode Czochralski, une partie seulement du germe est admise à fondre et un petit col étroit se forme. Après cela toutefois, le mouvement vertical du germe est stoppé et la croissance se fait par diminution de la puissance induite dans l'alliage fondu.

La figure 10 montre l'opération. Dans un système correctement concu, le cristal résultant a une forme similaire au creuset mais d'un diamètre égal à 80-90% du diamètre de ce creuset. En clair, dans un tel procédé, un seul système de contrôle est nécessaire, mais il est essentiel que le creuset ait une distribution de température adéquate. Dans un système classique, le système de chauffage est une résistance hélicoïdale qui se situe au dessus de la surface de l'alliage fondu et qui donne une puissance de sortie à peu près constante par unité de surface. La distribution de température désirée peut-être obtenue en ayant soit un certain nombre de résistances indépendantes pour faire varier la puissance d'entrée avec la hauteur, soit en réglant le revêtement calorifugeant

La méthode semble économiquement intéressante, mais elle a quand même deux inconvénients techniques. Les surfaces isothermes sont incurvées - souvent sphériques avec un rayon à peu près égal au diamètre du cristal.

Cela donne lieu à une augmentation de la densité de dislocation et l'interface de solidification est composée de nombreuses faces cristallines différentes, ainsi te cristal est formé de nombreuses zones avec des impuretés différentes et des concentrations de lacunes. Ces cristaux sont donc imparfaits, hétérogènes et déformés.

Si l'alliage n'est pas bien mélangé, la plupart des impuretés présentes dans l'alliage fondu se retrouvent dans le cristal.

Bien que ce soit rarement mentionné, dans un système Czochralski, beaucoup d'impuretés sont perdues par évaporation. La surface libre restreinte dans un système Kyropoulos empêche ce phénomène de s'étendre trop. Actuellement cette méthode est seulement intéressante pour une classe restreinte de matériaux destinés à un nombre restreint d'utilisations. L'utilisation maieure de la méthode concerne les halogénures alcalins (note: un alcali est un hydroxyde d'un métal alcalin comme le lithium, le potassium. le sodium, le rubidium,....) pour des composants optiques, plus particulièrement pour des longueurs d'ondes importantes.



Figure 10 : Méthode Kyropoulos. (a) le germe pointu est mis en contact avec l'alliage fondu. Une petite quantité de germe fond et le refroidissement débute pour aboutir aux situations (b) et (c). Notons que la forme élaborée dépend fortement de la disttribution de température et des densités relatives de l'alliage fondu et du cristal.

#### v. La méthode Stepanov

Dans cette méthode, le cristal est tiré d'un creuset qui a une ouverture de la forme de ce cristal ainsi ce dernier conservera cette forme après solidification (figue 11). Il est possible pour le cristal d'être étiré verticalement (vers le haut ou vers le bas) ou parfois horizontalement avec des systèmes appropriés. Pour un matériau donné, la méthode est probablement plus rapide que le procédé Bridgman mais plus lente que le procédé Czochralski. Avec quelques précautions la densité de dislocation devrait être moins importante qu'avec le procédé Bridgman. Toutefois, la demande de cristaux en barre ou en ruban de haute qualité n'est pas suffisante pour être amené à utiliser la méthode commercialement pour l'élaboration de monocristaux. La méthode est utilisée pour fabriquer des barres métalliques polycristallines.



Figure 11 : La méthode Stepanov, dans laquelle un cristal est étiré à travers une ouverture qui définit sa forme.

#### vi. La méthode EDFFG (Edge-Defined Film-Fed Growth)

Le procédé EDFFG est illustré figure 12. La méthode est avantageuse seulement quand les cristaux ont une petite dimension, i.e. utilisée pour la croissance de feuilles et tubes. Du fait qu'une des dimensions est petite, une croissance relativement rapide est possible, mais cela a l'inconvénient de diminuer la qualité du cristal. La production de rubans d'alumine est classique (souvent 1 mm d'épaisseur et plusieurs cm de large) avec une densité de dislocation élevée (>  $10^4$  cm<sup>-2</sup>) et des inclusions. C'est un produit courant utilisé comme substrat pour circuits imprimés haute fréquence. Dans cette application, l'absence de porosité et la finition excellente de la surface qui peut être obtenue est le plus gros avantage face à d'autres matériaux rivaux et une grande quantité de telles plaques sont utilisées. Les tubes en monocristaux sont moins perméables et sont utilisés quand les difficiles. Toutefois, conditions sont l'emploi des tubes est plus rare que celui des plaques. Actuellement, le seul matériau

fabriqué commercialement en grande quantité est l'alumine.



Figure 12 : Croissance EDFFG. (a) l'alliage fondu dans lequel est immergé la coquille est tiré dans le tube central. (b) après que le germe pointu ait été mis en contact avec l'alliage fondu, il est étiré vers le haut et l'alliage fondu est refroidi doucement pour augmenter la taille du cristal. (c) Le cristal atteint la taille de la coquille.

Le fait que la coquille doit être immergée dans l'alliage fondu implique qu'il y ait dissolution, et ce combiné avec l'absence d'agitation et une vitesse de croissance élevée (vitesse classique pour l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 20 à 40 mm.mn<sup>-1</sup>) ce qui limite la pureté du produit. Toutefois, de gros efforts ont été faits pour développer le procédé pour d'autres applications.

#### vii. Détails concernant ces méthodes

Deux nécessités évidentes apparaissent. Premièrement pour élaborer des cristaux homogènes, il faut éliminer les oscillations thermiques en choisissant des dimensions et des gradients de température pour éviter le problème, sinon dans un premier temps, il faut alors modifier le système, peut-être en utilisant une des techniques montrées figure 13.

Deuxièmement, il faut abaisser le gradient de température dans le solide si on veut éviter des densités de dislocation élevées. Pour ce faire, on utilise souvent des écrans thermiques ou des éléments chauffants autour du cristal fabriqué (voir par exemple la figure 8).

Pour les composants volatiles existant dans les alliages à élaborer, il est nécessaire de recouvrir le cristal et l'alliage fondu d'un film liquide (figure 13). La chambre de croissance est remplie d'un gaz inerte à une pression plus grande que la somme des pressions partielles maximales des composants volatiles. Le film liquide le plus couramment utilisé est l'oxyde borique. Le  $B_2O_2$  fondu se solidifie pour donner un solide cristallin à environ 450°C mais doit être sous-refroidi à environ 300°C oû il se solidifie comme un solide vitreux.



Figure 13 : Utilisation d'un scellement liquide dans la méthode Czochralski. (a) on chauffe par un champ d'enroulement le creuset contenant le matériau à élaborer recouvert du liquide de scellement. (b) le germe est mis en contact avec la surface en fusion.(c) croissance du cristal mais le cristal est recouvert d'une couche de liquide de scellement afin d'éviter la perte des composants volatils.

## d. Autres procédés de croissance par fusion :

#### i. Introduction

80% des cristaux élaborés sont produits méthodes Bridgman les par ou Czochralski, mais il reste quand même 1500 tonnes de cristaux qui ne peuvent être élaborés par ces méthodes, car on ne peut pas trouver de creuset approprié. Il faut alors utiliser d'autres procédés qui mettent directement en contact l'alliage fondu et la partie solide du cristal. Toutefois si le problème de contamination de l'alliage par le creuset est éliminé, il reste néanmoins quelques problèmes à l'interface liquidesolide.

Un de ces problèmes est dû au fait que le volume d'alliage fondu peut changer de façon très significative. Un autre est dû aux distributions de températures. En effet, celles-ci rendent, dans la méthode Verneuil, à augmenter les quantités de flux convectifs (flux radiaux) qui ne favorisent pu la croissance de cristaux homogènes.

#### ii. Le procédé Verneuil

La méthode Verneuil (1902) a été utilisée pour de nombreux matériaux ayant des hauts points de fusion: par exemple  $ZrO_2$  (2700°C), SrO (2420°C), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (2400°C), MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2130°C). etc. Cependant, il ne fait aucun doute que l'utilisation la plus importante concerne l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) souvent avec du chrome comme dopant (i.e. rubis).

La figure 14 montre un système classique. Une flamme d'oxy-hydrogène est utilisée pour chauffer le germe. La poudre de la hotte est tamisée en passant sur un vibrateur à basse amplitude. En contact avec la flamme, la poudre fond, et si les conditions sont correctes, un film d'alliage en fusion se forme su la surface du germe. Pendant l'élaboration, le germe descend. La vitesse de croissance du volume élaboré dépend de la vitesse d'alimentation de la poudre (fixée par l'amplitude et le fréquence du vibrateur). On peut changer le diamètre du cristal par aiustements des appropriés. Habituellement la flamme et le cristal sont coaxiaux et le cristal tourne lentement. Pour la croissance de cristaux plus gros, on utilise une flamme parallèle à l'axe du cristal mais légèrement décentrée. Pour des diamètres encore plus importants, il est difficile de maintenir une flamme donnant une chaleur uniforme. Dans le cas idéal, la surface de solidification doit être légèrement incurvée. Pour obtenir une petite courbure, il est nécessaire que le centre de la flamme soit plus chaud que l'extérieur. Ceci est réalisable facilement avec une buse multi-cônes.



Figure 14 : Les cristaux élaborés ainsi tendent à être imparfaits et ne sont appropriés que pour des utilisations pour lesquelles les imperfections ne sont pas néfastes (joaillerie) ou dans lesquelles elles sont souhaitées pour augmenter la dureté des cristaux.

Le volume d'alliage fondu est très petit : la couche de liquide a généralement une épaisseur égale à quelques fractions de millimètre. Ainsi, un changement relativement faible de la puissance chauffante entraîne une variation de dépôt d'alliage et également un changement important de la concentration du soluté dans le cristal. Ces effets sont amplifiés par les variations dans la vitesse d'alimentation de la poudre. Presque tous les cristaux élaborés par cette méthode montrent des variations de concentration. Des résultats légèrement meilleurs peuvent être obtenus en remplacant la flamme par un plasma (Du fait que l'énergie primaire du plasma est électrique, des systèmes de contrôle peuvent assurer une puissance constante ou une température de plasma constante, etc.)

#### iii. Procédé par zones flottantes

La caractéristique essentielle de cette méthode est que la zone fondue est maintenue entre deux parties du solide. En déplaçant la zone, une partie se cristallise et si on utilise un germe monocristallin, un cristal peut être élaboré. Le silicium est le seul matériau élaboré de façon importante (environ 1000 tonnes par an). L'autre utilisation de cette méthode est la production à petite échelle de cristaux très purs, la plupart des métaux pour la recherche.

La figure 15 montre un système classique de procédé par zones flottantes. La forme de la zone fondue permet à l'enroulement d'être plus petit que le cristal. Cette zone se déplace vers le haut raison déplacement du des en le enroulements. Pour silicium. le chauffage par fréquence radio est la méthode utilisée pour maintenir la zone fondue. On emploie généralement des fréquences de l'ordre de 2 à 5 MHz, pour des diamètres d'environ 70 mm.

Afin d'obtenir une croissance sans dislocation, il est nécessaire d'utiliser la technique du col vue dans la méthode Czochralski.

Les cristaux de silicium sont enclins aux défauts composés de lacunes associées à des impuretés. Cela peut être évité par une croissance rapide ou par une croissance très lente. Dans le premier cas, le matériau se refroidit rapidement ainsi les lacunes n'ont pas le temps de se former. Dans le second cas. les lacunes excédentaires ont le temps de diffuser à la surface et de ce fait il ne se produit pas de sursaturation en lacunes. Pour les cristaux d'on diamètre de 35 mm, les vitesses sont d'environ 5 mm.h<sup>-1</sup> ou inférieur à 0.5 mm.h<sup>-1</sup>. Comme le diamètre augmente, la première vitesse augmente brutalement comme la racine carrée du diamètre et la seconde vitesse diminue comme le carré du diamètre. Donc, pour des cristaux de diamètre important, ajuster la vitesse de croissance n'est pas pratique, et il est nécessaire d'éviter les impuretés (hydrogène et oxygène) qui semblent être essentielles pour la formation des défauts.



Figure 15 : Procédé classique d'élaboration de monocristaux par zones flottantes.

#### iv. Croissance par fusion d'arc

La figure 16 illustre schématiquement la méthode par fusion d'are qui est utilisée commercialement produire pour des cristaux de MgO, CaO, SrO, BaO et ZrO<sub>2</sub>. On utilise pour cette méthode d'élaboration une charge importante (supérieur à 70 kg) de matière première sous forme de poudre, soit dans un caisson réfractaire, soit de préférence dans un caisson d'acier refroidi à l'eau. Un arc est produit dans la charge en utilisant des électrodes en graphite (diamètre 25 mm) pour former un bain de fusion (a). On diminue lentement l'intensité de l'arc (cela prend environ une heure) (b) et on laisse le matériau fondu se solidifier. (La conductivité thermique basse de la poudre assure un refroidissement lent). Il en résulte une masse de cristaux qui peuvent être récupérés en cassant la coquille fondue (c). Les cristaux ainsi produits ont des dimensions de l'ordre de 20 à 80 mm et peuvent peser plus de 500g mais la qualité des cristaux est mauvaise. Ils ont des densités de dislocations élevées  $(\approx 10^5 \text{ cm}^{-2})$  et beaucoup contiennent des inclusions de gaz ou de la poudre non fondue.



Figure 16 : Différentes étapes dans le procédé de croissance par fusion d'arc.

#### e. Méthodes de recristallisation après écrouissage critique [2] :

Hanson en 1918, est le premier à expliquer ce phénomène. Pour chaque taux de déformation, il existe une température critique de recristallisation à laquelle la croissance est extrêmement rapide et le grossissement des cristaux dû à cette croissance rapide est d'autant plus grand que plus petite est la déformation avant le recuit. Plus tard, Carpenter et Elan montre au'il est nécessaire d'appliquer une déformation supérieure à une valeur critique pour obtenir la recristallisation. C'est ce que montre la courbe suivante.

La méthode de recristallisation par écrouissage critique même si elle permet de ne pas atteindre les températures de fusion des alliages, peut paraître plus délicate d'emploi en ce sens qu'il est nécessaire de déterminer précisément la valeur de l'écrouissage critique qui dépend de nombreux paramètres tels que la température du recuit, la grosseur des grains avant écrouissage, l'orientation des cristaux et le mode de déformation. Cependant, nous avons obtenu des résultats intéressants sur un échantillon de Cu-Zn-Al préalablement déformé et recuit dans le four Bridgman, c'est-à-dire en déplacant le four le long de l'échantillon. Nous avons ainsi obtenu une structure multicristalline à gros grains de type colonnaires. Ce type de structure même si elle est moins performante au niveau des propriétés de pseudoélasticité ou d'effet mémoire que les monocristaux, peut trouver certaines applications à moindre coût de production.



Figure 17 : Courbe d'écrouissage critique.

#### 3. Caractérisation des monocristaux

#### a. Comparaison polycristalmonocristal

La figure 18 montre la différence de comportement de deux échantillons de même composition, l'un étant polycristallin (courbe A), l'autre monocristallin (courbe B), lors d'un essai de traction. La courbe C correspond à l'essai effectué sur l'échantillon 2 monocristallin transformé en polycristal par écrouissage. L'alliage de départ est un Cu-25,5Zn-8,3Al at. Le point de transformation Ms se situe vers -5°C. La section est de 12 mm<sup>2</sup>.



On se rend compte facilement des différences de déformation pour l'un et l'autre échantillon : alors qu'un polycristal atteint une déformation élastique réversible de l'ondre de 3%, le monocristal se déforme de près de 10%. On remarque également un plus faible hystérésis et un palier nettement plus horizontal pour le monocristal. D'autre part, l'échantillon 2 polycristallin possède des grains de taille beaucoup plus importante que ceux de l'échantillon 1 (voir plus loin l'influence de la taille de grain). Pour une déformation de 3%. l'échantillon présente 1 une déformation résiduelle plus grande que l'échantillon 2, alors que la contrainte atteinte à 3% de ce dernier est quatre fois plus faible. Notez également que la contrainte sud du monocristal est encore plus faible.

## b. Influence de la taille de grain sur les points de transformation

D. N. Adnyana [3] a montré qu'une augmentation de la taille de grains a pour effet d'augmenter la température Ms et de diminuer la contrainte seuil ou contrainte de transition ou contrainte critique (il évalue ainsi qu'une taille de grain passant de 30 à 50 µm entraîne une augmentation du Ms de l'ordre de 15°C). La figure 18 est une bonne illustration de cette affirmation. Elle permet également de la vérifier dans le cas d'un monocristal. En effet, la structure du matériau se composant d'un unique grain, la contrainte seuil a nettement diminué par rapport au polycristal et le Ms du monocristal est de l'ordre de 5°C, soit 10°C de plus que le monocristal. Ce qui est inférieur aux prévisions de Adnyana mais il faut ici tenir compte d'un autre paramètre qui est la perte de zinc lors de l'élaboration du monocristal. Une perte de zinc de 0,5% entraîne une diminution du Ms d'une dizaine de degrés.

## c. Evolution de la contrainte seuil en fonction de la température

La figure 19 montre l'allure des courbes correspondant à un essai de traction sur un échantillon Cu-25,5Zn-8,3Al at. monocristallin à différentes températures. L'évolution de la contrainte seuil par rapport à la température est linéaire comme l'indique la figure 20.



Figure 19 : Evolution de la contrainte seuil en fonction de la température d'un monocristal.



fonction de la température :  $d\sigma/dT=2$  MPa.

# d. Variation de la composition et des points de transformations le long d'un échantillon

Les échantillons sont installés lors de l'élaboration dans le four Bridgman en position verticale. Des essais de calorimètrie nous ont permis de détecter une différence de Ms à chaque extrémité de l'échantillon (figure 22).

Ce phénomène est évidemment à mettre en relation avec la variation de composition mesurée en analyse X sur le même échantillon (figure 21). On constate en effet une perte en aluminium à la base de l'échantillon au niveau du cône. L'aluminium, plus léger pourrait lors de la fusion de l'alliage migrer vers le haut de l'échantillon. Par contre, la dézincification s'effectue dans la partie supérieur de cet échantillon et on remarque à ce niveau une perte de la teneur en zinc.



Figure 21 : Variation de composition le long du même échantillon monocristallin.



Figure 22 : Variation du Ms le long d'un monocristal.

#### e. Orientation des monocristaux

Il existe deux manières d'obtenir un monocristal orientation avec une cristallographique donnée. La première consiste à élaborer un monocristal de gros diamètre dans lequel on va pouvoir tailler des échantillons plus petits dans des directions correspondant à l'orientation désirée. Dans la seconde solution, il s'agit comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, d'utiliser un germe monocristallin ayant l'orientation voulue et qui favorisera la croissance d'un seul grain orienté de la manière. Ces deux solutions même présentent des difficultés de mise en oeuvre, notamment la seconde. Il faut en effet veiller à ne pas écrouir le matériau en surface lors de l'usinage. On utilise à cet effet une meule diamant.



Il est difficile de dire si l'élaboration d'un monocristal se fait suivant une orientation privilégiée et selon quels critères. Cependant, nous avons obtenu quelques résultats intéressants, notamment sur un échantillon monocristallin de diamètre 4 mm comme l'indique la figure suivante. l'orientation a été déterminé à l'aide de la méthode de Laue en réflexion. On remarque que l'axe longitudinal de l'échantillon, qui est l'axe d'élaboration, est très proche de la direction [001].

#### f. Mise en évidence de la martensite α'<sub>1</sub> pour les monocristaux de Cu-Zn-Al

Des essais de traction plus poussés ont permis de détecter différents phénomènes intéressants (figure 2A). Au-delà de 9% de déformation, la courbe laisse apparaître une pente plus importante qui correspond à l'élasticité de la martensite  $\beta'_1$  puis un palier. Celui-ci est à nouveau dû l'apparition d'une seconde martensite : la martensite  $\alpha'$ , et qui permet d'augmenter sensiblement la déformation réversible de l'éprouvette (environ 15%).

Le premier palier correspond à la transformation austénite  $\beta$ 1-martmsite  $\beta'_1$  $(\beta_1 \rightarrow \beta'_1)$  et le second à la transformation martensite  $\beta'_1$ - martensite  $\alpha'_1(\beta'_1 \rightarrow \alpha'_1)$ . A la décharge, on observe également deux paliers qui correspondent aux transformations inverses  $\alpha'_1 \rightarrow \beta'_1$  et  $\beta'_1 \rightarrow \beta'_1$  $\beta_1$ . Saburi [4] a publié une étude sur cette transformation pour différents alliages monocristallins de Cu-Zn-Al. Nous pouvons comparer ses résultats avec ceux effectués à Metz au Laboratoire. Rappelons que notre alliage monocristallin de Cu-25,5Zn-8,3Al at., dont le Ms se situe vers 5°C et le e/a égal à 1,42. Le e/a est le rapport du nombre d'électrons par atome d'alliage. Il est fonction de la composition et de la valence des différents éléments composant l'alliage. Ce paramètre associé au pourcentage d'aluminium nous permet de définir complètement l'alliage. Les alliages de Saburi ont un pourcentage atomique d'aluminium allant de 4,4 à 16,0% et un e/a respectivement de 1.40 à 1.48.



Figure 24 : Apparition de la martensite  $\alpha'_1$  qui se caractérise par un palier supplémentaire.



Figure 25 : Orientation des différents alliages [4].

Ces alliages ont la même orientation cristallographique. Leur axe de traction est très proche de la direction  $[001]_{\beta}$  comme le montre la figure 25. C'est également le cas pour notre alliage. Saburi a ajouté un alliage à 4,4% d'aluminium mais ayant une orientation différente (alliage B).

:les Première constatation quatre paliers de transformation (charge et décharge) ne sont pas toujours observables (figure 24 et 26). A partir d'une certaine température, les deux paliers correspondant déchargement se confondent. A au température plus élevée encore, ces deux paliers redeviennent distincts alors que les deux paliers du chargement s'alignent Ces deux températures, où l'on n'observe non pas quatre mais trois paliers dépendent de la composition de l'alliage.

La figue 27 montre les contraintes correspondant à ces paliers en fonction de la température et suivant les différents alliages. Les contraintes sont ici celles correspondant au chargement Nous avons ajouté l'alliage étudié à Metz en traits pointillés. On constate que la contrainte due à la transformation  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  augmente avec la température mais varie peu avec le type d'alliage. La pente  $(d\sigma/dT)_{\beta,\beta'}$ augmente quand le pourcentage d'aluminium augmente ; elle est de 1,76 MPa/°C pont le 4,4%Al, 2,00 pour le 8,1%Al, et 2,10 pour le 16%Al. Notez qu'il est de 2,00 MPa/°C pou notre alliage à 8,3%Al. Par contre, la contrainte de la transformation  $\beta'_1 \rightarrow \alpha'_1$ diminue légèrement avec la tempérance mais est très sensible à la composition de l'alliage. Elle augmente en même temps que le e/a On peut aussi aisément étudier l'évolution de l'écart de température entre le premier et le second palier. Celui-ci diminue sensiblement quand la température augmente.

La Figure 28 présente la contrainte critique nécessaire à la transformation directe et inverse de  $\alpha'$  en fonction de e/a à -20°C. Les contraintes  $\sigma(\beta'_1 \rightarrow \alpha'_1)$  et  $\sigma(\alpha'_1 \rightarrow \beta'_1)$ ) sont une fonction linéaire de e/a.  $\tau$  est la cission critique calculée à partir de la différence de facteur de Schmid entre  $\beta'_1$  et  $\alpha'_1$ . En extrapolant  $\tau(\alpha'_1 \rightarrow \beta'_1)$  en fonction de e/a, on trouve que la courbe coupe l'abscisse  $\sigma=0$  pour un e/a égal à 1.41. Cela coïncide avec le fait que  $\alpha'_1$  ne peut pas se transformer en deçà pour ce type d'alliage. La ligne en pointillés correspond à  $\{\tau(\beta'_1 \rightarrow \alpha'_1) + \tau(\alpha'_1 - \beta'_1)\}/2$ . Cette ligne est extrapolée à contrainte nulle à un e/a égal à 1,39 indiquant qu'en dessous de cette valeur de 1,39, la phase  $\alpha'_1$  est stable chimiquement.



Autre paramètre pouvant influencer le comportement de l'alliage: l'orientation. La figure 29 présente différentes courbes de fonction pont les deux alliages à 4,4%Al avant des orientations différentes. Pour l'orientation A, les deux paliers de chargement n'en forment plus qu'un seul au fur et à mesure que la température augmente. Ce qui est confirmé par la figure 27. Et si on déforme de plus de 10%, la déformation résiduelle est très importante. On a dépassé le seuil de stabilité de la martensite  $\alpha'_1$  qui reste piégée en partie (figure 28). Par contre, pour l'orientation B, à 283K, il apparaît deux paliers distincts. Cela est dû au fait que le facteur de Schmid pour le cisaillement  $\beta'-\alpha'$  est beaucoup plus petit que le cisaillement B1- $\beta'_1$ . Et à l'inverse de l'orientation A où l'hystérésis et la déformation résiduelle est importante, pour l'orientation B, ces deux paramètres sont beaucoup plus faibles.



rature normalisée (température d'essai moins le Ms) [4].

La figure 29e montre l'influence de la stabilisation de  $\alpha'_1$  sur la déformation résiduelle et l'hystérésis. L'échantillon est déformé jusqu'à la fin du premier palier  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  à 21°C (40°C au-dessus de Ms), refroidi à -26°C (10°C en-dessous de Ms), puis redéformé à cette température pour induire la transformation  $\beta'_1 \rightarrow \alpha'_1$ . On voit alors que la totalité de la déformation provoquée par cette transformation disparaît  $\beta'_1 \rightarrow \alpha'_1$  ne pas après le déchargement. La martensite  $\alpha'_1$  est restée piégée.



Figure 28 : Contrainte critique pour la transformation directe et inverse de  $\alpha$ ' en fonction de e/a (ou de la composition).  $\sigma$  : contrainte axiale,  $\tau$  : contrainte résolue [4].



Figure 29 : Courbe Contrainte-Déformation de l'alliage Cu-31,6Zn-4,4Al at.. (a) (b) (c) : orientation A. (d) (e) orientation B [4].

#### g. Les monocristaux de Cu-Al-Ni

Sakmoro et Shimizu [5] ont donné une classification des différentes transformations pseudoélastiques pouvant apparaître dans les monocristaux de Cu-Al-Ni. La figure 30 montre le diagramme de phase qui met en évidence les différentes formes de martensite susceptibles de se former en fonction de la contrainte et de la température.



Figure 30 : Diagramme de phase métastable schématisé montrant les relations entre la contrainte de traction et la température [5].

Or, pour expliquer certains comportements particuliers des monocristaux en contrainte-déformation, l'auteur a modifié le diagramme en prenant en considération l'intervalle de contrainte correspondant à l'hystérésis  $2\delta\sigma$  (c'est-àdire la différence entre la contrainte critique du chargement  $\sigma^{L}$  et la contrainte critique du déchargement  $\sigma^{U}$ ) (figure 31).

Sakamoto propose alors de classer à partir de ce diagramme le comportement en contrainte--déformation des monocristaux de Cu-Al-Ni en 10 types qui sont reportés sur la figure 32.





#### trainte-déformation [5].

#### h. La fatigue des monocristaux

La tenue en fatigue d'un matériau est sans doute le critère le plus important dans nombre d'applications lorsque celles-ci sont composées d'éléments soumis à des contraintes parfois importantes mais surtout répétitives et nombreuses. En ce qui concerne les monocristaux à base Cu-Zn-Al et Cu-Al-Ni, cuivre type plusieurs études ont été effectuées et permettent de cerner un peu mieux les paramètres qui régissent la durée de vie d'un tel alliage.

On constate ainsi des variations dans le comportement des courbes contraintedéformation pendant les cyclages. Sur des monocristaux de Cu-Zn-Al, Sade et al. [6] montre que le palier correspondant à la transformation de l'austénite en martensite voit sa pente augmenter quand le nombre de cycles augmente puis se stabiliser jusqu'à rupture. La contrainte seuil (du début de transformation) diminue sensiblement (figures 33 et 34). Cependant, un recuit à 800°C pendant 1 heure d'un échantillon déjà fatigué, et refroidi à l'air (possible si cet échantillon a un e/a=1.48, c'est-à-dire si il est autotrempant) voit sa pente diminuer jusqu'a une valeur correspondant à un petit nombre de cycles. De même, si on interrompt les cycles de fatigue et qu'on laisse vieillir l'échantillon à température ambiante, on s'aperçoit qu'à la reprise des essais, la pente décroît légèrement

Par contre, aucune étude sur les Cu-Zn-Al (ni sur les Cu-Al-Ni) ne permet actuellement d'affirmer que l'orientation joue un rôle dans le processus de fatigue.



Figure 33 : Courbe contrainte-déformation d'un cristal testé à température ambiante aux 8<sup>ème</sup> et 6023<sup>ème</sup> cycles 161.



Figure 34 : Pente  $\theta$  mesurée sur les courbes contraintedéformation en fonction du nombre de cycles pour deux monocristaux d'orientation différente. La ligne verticale indique la rupture [6].

Au niveau des mécanismes présents lors des cyclages en fatigue, on note qu'au fur et à mesure que les cycles se répètent, des groupements de dislocations sont introduits à l'intérieur du cristal. Leur densité augmente avec le nombre de cycles. Les groupements de dislocations agissent comme des obstacles à la croissance des plaquettes de martensite. Cela entraîne des déformations locales probablement importantes et des

déformations plastiques. Ces groupements de dislocations peuvent également apparaître en surface mais conduisent à ces endroits à la formation de trous et d'extrusions. Ces trous augmentent au cours du cyclage et finissent par se rejoindre pour former des fissures. Ces dernières vont se propager à l'intérieur du cristal jusqu'à la rupture.

Quoiqu'il en soit. la durée de vie en fatigue ne semble pas être affectée ni par l'orientation, ni par composition la (laquelle affecte sensiblement la contrainte critique qui active le cisaillement de la martensite). Le seul paramètre aui influence la durée de vie en fatigue est la température à laquelle se fait le cyclage. La figure 35 fait apparaître sur une courbe contrainte-nombre de cycles différents alliages monocristallins de Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni et Cu-Zn-Sn. Cette courbe indique aue la fatigue pour ces alliages pseudoélastiques est étroitement liée aux générales associées propriétés à la transformation martensitique, et dans une moindre mesure aux propriétés spécifiques de l'alliage.





En ce qui concerne le Cu-Al-Ni on retrouve les mêmes remarques que pour le Cu-Zn-Al au sujet des allures des courbes contrainte-déformation. A savoir que la contrainte diminue quand le nombre de cycles augmente. Brown [7] remarque également que ces alliages ont des nombres de cycles limités (6200 maximum). Ce qui peut poser des problèmes pour le choix d'applications de ces matériaux. Il semble en outre que la fatigue des Cu-Al-Ni est à associer essentiellement avec la formation de

martensite induite sous contrainte et non à un manque de résistance (si tel était le cas, le nombre de cycles serait plus élevé). C'est ce que tend à prouver la figure 36. Deux alliages identiques (Ms=-45°C) ont été utilisés pont un essai de traction, l'un à 24°C et dont la durée de vie s'établit à 256 et l'autre à 100°C. cvcles. Cette température ne promet pas de former de la martensite sous contrainte. Or, il s'avère que cet échantillon a effectué 4600 cvcles sans rupture. Ainsi, la formation de martensite sous contrainte diminue énormément la durée de vie en fatigue de l'alliage Cu-Al-Ni d'un facteur au moins égal à 18.

La température, comme il en était auestion auparavant. ioue un rôle déterminant En effet un alliage (Ms=59°C que l'on fait passer de 0°C à 100°C nécessite une contrainte deux fois plus élevée pour induire de la martensite, ce qui provoque une diminution de la durée de vie en fatigue d'un facteur 8 (540 cycles à 0°C ; 63 cycles à 100°C). Mais pour Brown, ce n'est pas la température d'essai en elle même qui est importante, mais la température d'essai relativement à Ms. Ainsi, deux alliages de Ms=-53°C et +5°C ont une durée de vie en fatigue équivalente (228 et 220 cycles) pour une température d'essai à 5°C et 40°C.

Pour ce qui est du pourcentage de déformation et de l'orientation, Brown indique que ces deux paramètres ont une influence négligeable sur la durée de vie en fatigue des alliages monocristallins Cu-Al-Ni. De même, l'environnement (eau, air, gaz) ne semble pas avoir de conséquence.

Par contre, un échantillon ayant subi un polissage électrolytique accepte 14 fois plus de cycles qu'un même échantillon poli mécaniquement. On peut penser que le polissage mécanique induit un écrouissage superficiel néfaste pour la transformation martensitique. L'apparition des fissures se fait préférentiellement aux points à plus forte concentration de contraintes.



Figure 36 : Courbes contrainte-déformation de deux échantillons de Cu-Al-Ni lors d'un essai de fatigue l'un à 23°C, l'autre à 100°C. A 23°C, la contrainte es suffisante pour créer de la martensite et l'éprouvette casse après 256 cycles. A 100°C, la martensite ne peut pas apparaitre et l'éprouvette n'a pas cassé même après 4600 cycles 171.

On s'aperçoit que globalement, les monocristaux ont une meilleure résistance à la fatigue que les polycristaux. Les joints de grains sont en effet responsable de la détérioration du comportement en fatigue. La contrainte et la déformation diminuent quand le nombre de cycles augmente, ce qui a déjà été vu. Mais contrairement à la déformation élastique, la contrainte et la déformation décroissent beaucoup plus vite dans le cas de la martensite induite sous contrainte.

est également de Il intéressant comparer les durées de vie des polycristaux et celles des monocristaux, notamment pour mettre en évidence l'effet de taille de grain sur le comportement en fatigue. Sakamoto [8] a comparé les durées de vie de différents alliages de Cu-Al-Ni polycristallins et monocristallins et pour trois types de déformation: déformation élastique de  $\beta_1$ , martensite induite sous contrainte, martensite multivariante  $\gamma_1$ (figure 37 et 38).





Figure 37 : Comparaison de la relation contrainte-nombre de cycles pour des monocristaux et des polycristaux : (a) quand la matrice est déformée élastiquement, (b) quand la matrice est déformée par la formation de martensite sous contrainte, (c) quand la martensite  $\gamma'_1$  multivariante est déformée [8].



Figure 38 : Comparaison de la relation déformationnombre de cycles pour des monocristaux et des polycris-

 taux : (a) quand la matrice est déformée élastiquement,
(b) quand la matrice est déformée par la formation de martensite sous contrainte, (c) quand la martensite γ<sub>1</sub> multivariante est déformée [8].

#### 4. Conclusion :

Cette synthèse a permis de montrer les principales propriétés des monocristaux, leurs performances par rapport aux polycristaux et également leur limite. L'intérêt principal des monocristaux cuivreux est leur exceptionnelle élastique réversible. Pour déformation dépasser le stade du laboratoire et utiliser ces matériaux dans le domaine industriel, il est nécessaire de bien connaître leurs propriétés qui dépendent de nombreux paramètres. Des applications existent déjà ou sont en cours de développement.

On peut d'ores et déjà cerner le type de produits élaborés à base de monocristaux. Il est évident que la production industrielle de grosses quantités de monocristaux peut poser certains problèmes. Par contre, l'élaboration de produits sous forme de fils de petits diamètres ou de bandes de faibles épaisseurs est tout à fait envisageable en grande série. Il faut savoir en effet que dans le cas du procédé Bridgman, les vitesses d'élaboration pour des échantillons de faibles sections ( $\emptyset$ =3 à 6 mm) sont 10 à 20 fois plus élevées que les vitesses d'élaboration pour des échantillons de grosses sections ( $\emptyset$ =20 à 25 mm).

Une autre raison pour laquelle il serait préférable d'utiliser des monocristaux cuivreux sous forme de fils ou de bandes est que ces matériaux n'acceptent que très peu l'usinage mécanique. Le moindre écrouissage peut engendrer des concentrations de contrainte et diminuer d'autant les performances notamment en fatigue. L'enlèvement de matière par voie chimique ou électrochimique ne pose par contre aucun problème. A priori, il semble toutefois possible de déformer à chaud ces monocristaux dans limites des raisonnables.

#### 5. Références bibliographiques :

[1] J. C. BRICE : Crystal Growth Processes ; éd. Blackie Halsted Press (1986). [2] P LACOMBE : Les méthodes de préparation et d'examen des gros cristaux métalliques ; La physique des métaux (1950).

[3] D. N. ADNYANA : The Effect of Grain Size on the Ms-Temperature in a Grain-Refined Copper-based Shape Memory Alloy ; Icomat 86 ; The Japan Institute of Metals, 774 (1986).

[4] T SABURI Y. INADA, S. NENNO, N. HORI : Journal de physique; Colloque C4, 633 (1982).

[5] H. SAKAMOTO, K. SHIMIZU: A Full Classification of Various Transformation Pseudoelasticity in Cu-Al-Ni alloy Single Crystals.

[61 M. SADE, R. RAPACIOLI, M. ALHERS : Fatigue in Cu-Zn-Al Single Crystals ; Acta Metallurgica, vol.33, n°3, 487 (1985).

[7] L. C. BROWN : The Fatigue of Pseudoelastic Single Crystals of  $\beta$ -Cu-Al-Ni ; Metallurgical Transactions A, vol.10A, 217 (1979).

[8] H. SAKAMOTO : Fatigue Bebaviour of Monocrystalline Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys under Various Deformation Modes ; Trans. of the Japant Inst. of Metals, vol.24, n°10, 665 (1983).

Autres références

B. CHALMERS : Principles of Solidification ; éd. John Wiley & Sons Inc. (1964).

J. C. BRICE : Selected Topics in Solid State Physics, vol.5, The Growth of Crystals front the Melt ; éd. North Holland Publishing Company - Amsterdam (1965).

W. A. TILLER : The Science of Crystallisation, Microscopie Interfacial Phenomena ; éd. Cambridge University Press (1991).

K. TAKEZAWA, T IZUMI, H. CHIBA, S. SATO : Coherency of the Transformation Strain at the Grain Boundary and Fracture in Cu-Zn-Al Alloy ; Journal de physique, Colloque C4, 819 (1982).

J. M. GUILEMANY, F. J. GIL : Shape Memory Properties of a Cu-Zn-Al Multivariant Martensite Single Crystal under Stress and its Mechanical Behaviour ; Materials; Letters, vol.9, n7,242 (1990).

M. CHANDRASEKARAN, R. RAPACIOLI, L. DELAEY : The two-step Shape Recovery and the Two-way Shape Memory in Cu-Zn-Al Single Crystals Calorimetric and Dilatometric Measurements ; Scrpta Met., vol.10, 501 (1976).

J. W. KIM, E. S. LEE, T. J. CHO, Y. G. KIM: Microstructure and Properties of Grain-Refined Cu-Zn-Al-X Shape Memory Alloys ; J. of Mat. Science, Let.9, 463 (1990).

S. MIYAZAKI, T. KAWAI, K. OTSUKA : Study of Fracture in Cu-Al-Ni Shape Memory Bicrystals ; Icomat 82, Belgium (1982).

H. SAKAMOTO, K. SHIMIZU, K. OTSUKA : Fatigue Properties Associated with Cyclic  $\beta_1 \leftrightarrow \beta'_1$  Transformation Pseudoelasticity of Cu-Al-Ni Alloy Single Crystals ; Trans. of the J. Inst. of M., vol.22, n°8 (1981).

A. Y. VASILENKO, V A. SALNIKOV, A. T. KOSILOV: Composition Effects on the Regions of Thermoelastic Phase Stability in Cu-Al-Ni Single Crystals ; Phys. Metals, vol.4, 694 (1982).

H. SAKAMOTO, K. SHIMIZU : Effect of Heat Treatments on thermally Formed Martensite Phase in Monocrystalline Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy; ISIJ Intern., vol.29, 395 (1989).

H. SAKAMOTO, Y. KIJIMA, K. SHIMIZU: Twinning Pseudoelasticity caused by Cyclic Stress in a Single Crystal Cu-Al-Ni Alloy; Scripta Met., vol.15, 281 (1981).

H. SAKAMOTO, M. YOSHIKAWA, K. SHIMIZU: Effect of Ni Concentration on Transformation Pseudoelasticity in Cu-Al-Ni Alloy Single Crystals ; Materials Trans., vol.31, 848 (1990).

K. OTSUKA, C. M. WAYMAN, K. NAKAI, H. SAKAMOT'O, K. SHIMIZU :

Superelasticity Effects and Stress-Induced Martensitic Transformations in Cu-Al-Ni Alloys ; Acta Met, vol.24, 207 (1976).

K. OTSUKA, K. NAKAI, K. SHIMIZU : Structure Dependence of Superelasticity in Cu-Al-Ni Alloy; Scripta Met., vol.8, 913 (1974).

H. SAKAMOTO, K. SHIMIZU : Some Problems in Development of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys ; Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ., vol.46, 99 (1989).

K. SHIMIZU, H. SAKAMOTO, K. OTSUKA : Effect of Sense of Stress and Cycles on Transformation Behaviour of Cu-Al-Ni Single Crystals ; Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ..

H. SAKAMOTO, Y NAKAI, K. SHIMIZU: Optmization of Composition for the Appearance of Pseudoelasticity due to Consecutive  $\beta_1 \leftrightarrow \beta'_1 \leftrightarrow \alpha'_1$ Transformations in Cu-Al-Ni Alloy Single Crystals ; Trans. of the Japan Inst. of Met, vol.28, 765 (1987).

H. SAKAMOTO, Y. NAKAI, K. SHIMIZU : Effect of Heat Treatment on Stress-Induced Martensitic Transformation and Associated Pseudoelasticity in Monocrystalline Cu-Al-Ni Alloys ; Trans. of the Japan Inst. of Met, vol.28, 264 (1987).

H. SAKAMOTO, K. SHIMIZU, K. OTSUKA : A Detailed Observation on Successive Stress-Induced Martensitic Transformations in Cu-Al-Ni Alloy Single Crystals above Af; Trans. of the Japan Inst. of Met, vol.26, 638 (1985).

L. C. BROWN : The Fatigue of Pseudoelastic Single Crystals of  $\beta$ -Cu-Zn-Sn ; Met Trans. A, vol.12A, 353 (1981).

M. SADE, E. HORNBOGEN ; Fatigue of Single and Polycristalline  $\beta$ -Cu-Zn-Base Shape Memory Alloys ; Z. Metallkde., 782 (1988).

N. FAT-HALLA, T TAKASUGI, O. IZUMI : Deformation and Fracture of  $\alpha$ - $\beta$  Brass Two-Phase Bicrystals at 150K ; Met. Trans. A, vol.10A, 1341 (1979).

T A. SCHROEDER, C. M. WAYMAN Martensite-to-Martensite Transformations in Deformed Cu-Zn Monocrystals ; Scripta. Met, vol.10, 241 (1976).

T A. SCHROEDER, C. M. WAYMAN : The Two-way Shape Memory Effect and other Training Phenomena in Cu-Zn Single Crystals ; Scripta Met, vol.11, 225 (1977).