

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

en

Sciences des matériaux

*"Influence de l'effet des traitements thermiques sur le
comportement de la transformation martensitique
thermoélastique d'un alliage $Ti_{50}Ni_{50}$ "*

par

Ibtissem RAHEB

Directeur de thèse: Soliman BELKAHLA Pr. Université de Annaba

Devant le Jury:

Président:	GASMI Ali	Pr.	Université de Annaba
Examineurs	BOUMAIZA Youcef	Pr.	Université de Annaba
	BENCHIHEUB Mostépha	M.C.	Université de Annaba
	CHOUF Saïda	M.C.	Université de Annaba

DEDICACE

Je dédie ce travail

A mon Mari

A mes Parents

A mes Sœurs

A mes Frères

A mon adorable fils

*A Toute l'Equipe des AMF,
en particulier*

Monsieur le Professeur Soliman BELKAHLA

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à exprimer ma gratitude à mon Dieu le Miséricordieux qui m'a éclairé le chemin et m'a offert la confiance et le courage pour accomplir ce modeste travail.

Le présent travail a été réalisé au laboratoire LEAM (Laboratoire d'Elaboration et d'Analyse des Matériaux) de l'Université de Annaba dirigé par Monsieur le Professeur Soliman BELKAHLA, je le remercie vivement de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie vivement Monsieur le professeur **Soliman BELKAHLA** d'avoir accepté d'encadrer ce mémoire. Je lui exprime ma profonde reconnaissance pour ses conseils, son sens de pédagogie, son aide précieuse sur le plan de la thèse qu'il m'a permis de mener à bien. "Ce fut un honneur de travailler avec lui".

Je tiens à remercier Monsieur le professeur **GASMI Ali** du département de physique d'avoir accepter de présider le jury malgré ses nombreuses occupations.

Mes remerciements vont également à Monsieur **Youcef BOUMAIZA**, Professeur au département de physique, pour sa participation au jury.

Je remercie également Monsieur **BENCHIHEUB Mostépha**, pour avoir accepter de siéger dans le présent jury.

Je remercie particulièrement Melle **Saïda CHOUF** Maître de Conférences au département de Physique (Université de Annaba) pour sa gentillesse, son aide, sa disponibilité et également pour m'avoir encouragé tout le long de ce mémoire, "je te souhaite tous ce qui te fait plaisir". Et c'est avec un réel plaisir de la voir participer à mon jury de thèse.

Enfin, je remercie spécialement toute l'équipe des Alliages à Mémoire de Forme du laboratoire LEAM, je leur souhaite à tous une pleine réussite.

RESUME

Le développement de produits industriels repose dans une large mesure sur celui des matériaux. Ainsi, l'avènement des matériaux composites et celui des nanomatériaux ont conduit à un saut technologique très remarqué. Une nouvelle génération de matériaux dits "matériaux intelligents" ou "adaptatifs" devrait conduire dans les deux prochaines décennies à un nouveau saut technologique. Ces matériaux, de type piézoélectriques, magnétostrictifs, à mémoire de forme, etc. ... couplent des effets mécaniques avec des effets électriques, thermiques, magnétiques, etc. ... Ces matériaux se déforment sous l'action de contraintes mécaniques mais également sous l'action d'une différence de potentiel, d'un champ magnétique, ... Inversement, lorsqu'ils sont soumis à des déformations, ils génèrent des différences de potentiels, de champs électriques. Ces propriétés d'interactions permettent de les utiliser en tant qu'actionneurs ou capteurs pour des utilisations très diverses.

Les alliages à mémoire de forme, qui font partie de cette gamme de matériaux, sont parmi les plus connus. Déformés à froid, ils retrouvent leur forme initiale par un simple chauffage au-delà d'une certaine température par suite d'un changement de structure. Le principe physique de base repose sur une transformation réversible à l'état solide (modification de la structure cristalline) en fonction de la température. Ces alliages sont le plus souvent fabriqués à base de nickel-titane (le Nitinol), à base de cuivre, ou à base de fer avec différents éléments d'addition. Depuis la fin des années 60, l'industrie de l'armement ou de l'électronique utilise ces alliages dans des conduites hydrauliques ou des collecteurs électriques. Pour le grand public, il existe déjà des thermostats, des carburateurs, des jouets, des sculptures utilisant ces propriétés. Dans le domaine médical, il existe des filtres à mémoire de forme capables de piéger les caillots sanguins dans les vaisseaux. En obstruant les vaisseaux dans le cœur, les poumons ou le cerveau, ces caillots sont fatals à des centaines de milliers de personnes chaque année. Les anticoagulants classiques peuvent avoir des effets secondaires, tandis que les filtres implantés nécessitent des opérations délicates. Pour réduire ces problèmes, on utilise un minuscule faisceau en alliage à mémoire de forme. Quant on le refroidit en dessous de la température ambiante, il est introduit aisément dans un cathéter. Placé sans chirurgie dans une grosse veine et porté à la température du corps, il se réchauffe puis se déploie pour devenir un filtre en forme de pomme d'arrosoir. Les caillots ainsi retenus finissent par se dissoudre au bout de quelques semaines ou retirés par le chirurgien.

Pour pouvoir contrôler n'importe quelle application de ces alliages à mémoire de forme, il faut tout d'abord étudier leurs comportement thermomécaniques, c'est à dire étudier l'influence de la température et de la contrainte sur leurs comportements en suivant plusieurs paramètres mécaniques tels que: l'effet mémoire double sens, la déformation plastique de l'austénite ou celle de la martensite, les variations des points de transformation, ...etc.

De nombreux travaux ont étudié l'effet de ces traitements thermomécaniques sur la transformation martensitique et sur la phase prémartensitique R dans le cas de l'alliage Ti-Ni. Néanmoins, de nombreuses questions restent en suspend notamment en ce qui concerne la réponse du matériau vis à vis de certains traitements thermomécaniques spécifiques. C'est autour de cette optique que s'articule notre travail de recherche où on va approfondir l'étude de l'influence des traitements thermomécaniques, (constitués de différents recuits après une déformation à froid), sur le comportement et la réponse de nos échantillons, (sous forme de fils).

Dans le premier chapitre nous présentons une revue bibliographique concernant la transformation martensitique, les alliages à mémoire de forme (AMF) et d'une manière particulière l'alliage TiNi qui fait l'objet de notre travail de recherche ainsi que les propriétés thermomécaniques des AMF et leurs applications.

Les techniques et les conditions expérimentales sont décrites dans la chapitre II et le chapitre III. On présente également dans ces chapitres, les différents traitements thermomécaniques que va subir l'alliage TiNi retenu pour cette étude. On décrit également de manière succincte les différents appareillages utilisés dans cette étude: DSC, RE, PTE.

Le chapitre IV comporte l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de ce travail.

ABSTARCT

The industrial products development necessit a very important domain of materials. So, the materials composite led to a very marked technological jump. A new generation of materials, materials known functional materials, as smart materials or adaptatifs, should lead in the two next decades with a new technological jump. These materials, piezoelectric, electrostrictifs, magnetostrictive, with memory of form... couple the mechanical effects with the electric, thermal, magnetic effects. These materials can deform under the action of forces, but also by differences potential, or magnetic fields... Conversely, when they are subjected to several deformations, they generate differences of potential and electric fields. These interactions properties make this material possible to use them as actuators or sensors to carry out the adapted control of structures.

Shape memory alloys, which belong to this material range, are most known. Cold rolling at low temperature, they find their starting shape form beyond a certain temperature in consequence of a phase shift. This behavior is due to on a reversible transformation (modification of the crystalline structure), according to the temperature. These alloys are generally manufactured containing nickel-titanium (Nitinol), base of copper, base on iron with various elements of addition. Since the end of the Sixties, the armament or electronics industry uses these alloys in hydraulic piping or electrical commutators. For general public, there are already thermostats, carburetors, toys, sculptures using these properties. There are memory filters able to trap the blood clots in the vessels. While arriving in the heart, the lungs or the brain, these clots kill out of the hundreds of thousands of people each year. The traditional anticoagulants can have side effects, while the established filters require delicate operations. To reduce these problems, one uses a tiny memory-shape alloy beam. As one cools it below the ambient temperature, it enters a catheter easily. But placed without surgery in a large vein, it is heated, spread and become a filter in the apple shape of watering-can, firmly maintained in place. The clots thus selected end up dissolving at the end of a few weeks. To be able to control any application of these memory-shape alloys, it is necessary first to studied their thermo mechanical behavior, i.e. to study the influence of the temperature and the constraint on their behaviors while following several mechanical properties such as the two way shape memory effect, the plastic deformation in the austenite or that in the martensite... etc.

Many work studied the effect of these thermo mechanical treatments on the martensitic transformation and on premartensitic phase R. Nevertheless, of many questions remain in suspends in particular with regard to the response of material with respect to certain specific

thermo mechanical treatments. Accordingly, our work of this thesis is articulated, where one will look further into in a detailed manner the study of the influence of the thermo mechanical treatment, which consists of an annealing after cold working, on the behavior and the structural change of the transformations which will take place during the heating and cooling for the wire shape memory alloys equiatomic Ti-Ni type.

The first chapter presents a bibliographical review concerning the martensitic transformation, memory-shape alloys (MFA) and thoroughly for TiNi as well as the thermo mechanical properties of the MFA and their applications.

The experimental techniques and conditions are described in chapter II, III One also presents in the same chapter, selected alloy (TiNi) and its associated homogenization treatment as well as the various thermo mechanical treatments reserved for this study. One describes thoroughly the different equipments used in this study such as the DSC, RE, PTE.

Chapter IV comprises all the results obtained for this thesis.

ملخص

إن تطوير المنتجات الصناعية يركز في نطاق واسع على تطوير المواد. و أدى استكشاف المواد المختلطة (composites) و المواد النانوية (nanomatériaux) إلى قفزة ملحوظة من ناحية التكنولوجيا. فمنه برزت "المواد الذكية" و "المتكيفة" التي توحى ببروز أكبر خلال العشرية الآتية.

المواد كمواد ذو ذاكرة الشكل، بيزوكهربائية،... تعمل تحت تأثير مشترك لضغط ميكانيكي مع تأثير كهربائي، حراري أو مغناطيسي.

هذه المواد تشوه أثر ضغط ميكانيكي و كذلك تحت جهد كهربائي أو حقل مغناطيسي. و بفعل تشويه ينتج عنه عكسيا جهد كهربائي. كل هذه التفاعلات تسمح باستعمال هذه المواد كمذكيات أو أجهزة التقاط، لفرض الرقابة اللازمة في الآليات. في هذا الصنف من المواد أكثرهم انتشارهم السبائك ذو ذاكرة الشكل. إذا شوهدت هذه السبائك في درجة منخفضة فأنها تسترجع شكلها الأولي عند ارتفاع درجة الحرارة معتمدة على تغيير في بنيتها الذاتية.

هذه الظاهرة تعتمد على تحويل عكسي في المادة (تغيير البنية البلورية) ناتج عن تغيير الحرارة الخارجية. غالبا ما يتم تحضير هذه السبائك بالتيتان و النيكل (nitinol) أو بالنحاس أساسيا أو بالحديد مع بعض العناصر الإضافية. و تستعمل منذ الستينات.

هذه السبائك في صناعة الأسلحة و الإلكترونيك كمثلا في الأنابيب الهيدرولية أو مجمعات كهربائية. أما بالنسبة للجمهور العادي إنه يوجد في الأسواق مثبتات للحرارة، مفحات، لعب، نحائت و غيرها من الأجهزة التي تستعمل خصائص هذه السبائك. أما في الميدان الطبي فيوجد مصفاة ذو ذاكرة الشكل توضع في الشرايين كمصيدة لجلطة الدم التي إن وجدت فيه تؤدي إلى انسداد شرايين القلب أو الرئة أو الدماغ. و من المعروف أن الجلطة تسبب في موت ما لا يقل عن المئات الآلاف من الأشخاص نهيك عن المضاعفات السلبية لمضادات التخثر و كذلك العمليات الخطيرة لوضع مصفاة عادية. و للحد من هذه المضاعفات توضع شبكة صغيرة جدا من معدن ذو ذاكرة الشكل داخل الجسم حيث تتم العملية بسهولة بواسطة مسبار. توضع الشبكة المبردة مسبقا تحت الدرجة المحيطة و تتوسع بفعل الحرارة الداخلية للجسم فتصطاد هكذا الجلطة التي تذوب

بعد بضع أسابيع أو ينزعها الجراح من أجل التحكم في أي تطبيق لهذه السبائك (AMF) توجب دراسة التصرفات الترموحرارية أي بمعنى آخر دراسة تأثير الحرارة و الضغط على هذه التصرفات بمتابعة الخصائص الميكانيكية كالتشوه البلاستيكي للإستينيت أو المرتنسيط، تغير في نقاط التحويل، اثر ذاكرة الشكل المزدوج،

في هذا المنوال عدة أعمال درست أثر المعالجة الترموحرارية على التحويل المرتنسيطي أو الطور (R) ما قبل المرتنسيطي و هذا في ما يتعلق بالسبيكة Ti-Ni. إلا إنه عدة مسائل باتت عالقة و لا سيمى في ما يخص سير المعدن و استجابته إلى بعض المعالجات الترموميكانيكية الخاصة. يكون إذا محور هذا العمل يدور حول تأثير معالجات ترموميكانيكية التي تتمثل في عدة تسخينات بعد تشويه في درجة منخفضة حيث نراقب فيها تصرفات عينات على شكل خيط التي تطبق عليها ادوار حرارية.

نقدم في الفصل الأول عرضا للمعلومات الموثقة عل التحويل المرتنسيطي و السبائك ذو ذاكرة الشكل (AMF) بصفة عامة و السبيكة Ti-Ni بالتخصيص التي هي موضوع هذا البحث مع ذكر الخصائص الترموميكانيكية لسبائك ذو ذاكرة الشكل و التطبيقات الموجودة لها. الفصل الثاني و الثالث خصص للتقنيات و الشروط التجريبية المستعملة. و نذكر فيه المعالجات الترموميكانيكية التي طبقت على السبيكة من نوع Ti-Ni التي اختيرت لهذه الدراسة. و نعرض بصفة مختصرة الأجهزة المستعملة : DSC, RE, PTE.

أما الفصل الرابع فإنه يحتوي على جميع النتائج التي حصلنا عليها في إطار هذا العمل. يتطرق إلى البحث عن أحسن علاج ترموميكانيكي (تجنيس لمدة ساعة عند 650°م متنوعة بتشويه قدره 15%, 20%, 30% في درجة الحرارة قدرها 270°م, 460°م, 530°م خلال زمن تسخين يقدر ب : 1 ساعة, 5 ساعات). و هذا للحصول على تصرفات للتحويل المرتنسيطي عند إخضاع السبيكة إلى علاجات مختلفة .

هذه الحالات توصف بالفرق الحراري (ΔT) الموجود بين رأسي التحويل خلال التبريد. أعدت ثلاثة أصناف يوافق لكل صنف منهم ΔT خاص. استعملنا لهذا الغرض عدة تقنيات كالمقاومة الكهربائية (R.E)، القدرة الترموحرارية (P.T.E)، الكنس الكلوريمتري التفاضلي (D.S.C).

Liste des symboles

<i>Symboles</i>	<i>Identification</i>
AMF	<i>Alliage à Mémoire de Forme</i>
SMA	<i>Shape Memory Alloys</i>
A	<i>Austénite</i>
M	<i>Martensite</i>
A_S	<i>Début de la transformation martensite $\rightarrow$ austénite (austénite start)</i>
A_F	<i>Fin de la transformation martensite $\rightarrow$ austénite (austénite finish)</i>
M_S	<i>Début de la transformation austénite $\rightarrow$ martensite (martensite start)</i>
M_F	<i>Fin de la transformation austénite $\rightarrow$ martensite (martensite finish)</i>
H_T	<i>Hystérésis thermique</i>
B	<i>Déformation de Bain</i>
P_g	<i>Cisaillement par glissement</i>
P_m	<i>Cisaillement par maclage</i>
R	<i>Rotation</i>
M_d	<i>Début de la transformation sous contrainte</i>
T_o	<i>Température d'équilibre</i>
ΔG_A^M	<i>Différence de l'énergie libre entre la martensite et l'austénite</i>
ΔH_A^M	<i>Différence de l'enthalpie libre entre la martensite et l'austénite</i>
ΔS_A^M	<i>Différence de l'entropie entre la martensite et l'austénite</i>
G^M	<i>Energie libre de la martensite</i>
G^A	<i>Energie libre de l'austénite</i>
T	<i>Température</i>
H^A	<i>Enthalpie libre de l'austénite</i>
H^M	<i>Enthalpie libre de la martensite</i>
S^A	<i>Entropie de l'austénite</i>
S^M	<i>Entropie de la martensite</i>
G^*	<i>Energie de Gibbs</i>

V_0	<i>Volume initial de la phase austénitique non déformée</i>
σ	<i>Contrainte appliquée</i>
ε	<i>Déformation associée</i>
$M_S(\sigma)$	<i>Martensite start sous contrainte</i>
$M_F(\sigma)$	<i>Martensite finish sous contrainte</i>
$A_s(\sigma)$	<i>Austénite start sous contrainte</i>
$A_f(\sigma)$	<i>Austénite finish sous contrainte</i>
$T_0(\sigma)$	<i>Température d'équilibre sous contrainte</i>
<i>CFC</i>	<i>Structure cubique face centrée</i>
<i>HP</i>	<i>Structure hexagonale</i>
(σ, T)	<i>Diagramme (contrainte – température)</i>
<i>SME</i>	<i>Shape Memory Effect</i>
ρ	<i>Masse volumique</i>
$M_{S\sigma}$	<i>Température M_s modifiée par la contrainte</i>
$\varepsilon_{a \rightarrow m}$	<i>Déformation maximale pour la variante la plus favorisée</i>
β	<i>Phase homogène bêta</i>
$\beta^i \leftrightarrow \beta^j$	<i>Transition martensitique</i>
R_m	<i>Résistance mécanique</i>
β_2	<i>Phase homogène bêta pour le TiNi</i>
β_{50-50}	<i>Phase homogène bêta à 50/50 (Ti-Ni)</i>
B'_{19}	<i>Martensite du TiNi</i>
R	<i>Phase prémartensitique (R)</i>
T_R	<i>Début de la transformation prémartensitique R</i>
σ_Y^M	<i>Limite de plasticité de la martensite</i>
σ_R^M	<i>Contrainte critique pour induire la martensite</i>
<i>DSC</i>	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
<i>RE</i>	<i>Résistance Electrique</i>
<i>PTE</i>	<i>Pouvoir Thermoélectrique</i>
R^*	<i>Pic de la phase prémartensitique R</i>
M^*	<i>Pic de la phase martensitique</i>

Légendes

CHAPITRE -I-

N°	Intitulé	Page
Figure 1	<i>Schéma représentatif de l'effet mémoire de forme dans le cas d'une traction</i>	24
Figure 2	<i>Détermination des températures de transformation (cas du TiNi équiatomique) ie différentielle à balayage résistivité électrique.</i>	26
Figure 3	<i>Représentation schématique de la transformation martensitique</i>	28
Figure 4	<i>Représentation schématique de la formation d'une variante de martensite</i>	29
Figure 5	<i>Formation de variantes de martensite auto accommodantes</i>	30
Figure 6	<i>Décomposition des étapes successives de la transformation martensitique, (les pointillés représentent le changement de forme réel) (a) Déformation de Bain (b) Déformation à réseau invariant (cisaillement par glissement et par maclage) (c) Rotation</i>	30
Figure 7	<i>Représentation schématique des variations des énergies libres de l'austénite et de la martensite en fonction de la température.</i>	31
Figure 8	<i>Représentation schématique du diagramme d'équilibre thermodynamique (σ-T)</i>	32
Figure 9	<i>Diagramme d'état pour la transformation $A \leftrightarrow M$.</i>	35
Figure 10	<i>Représentation schématique de l'effet mémoire de forme dans le plan des variantes favorisées par la contrainte appliquée.</i>	36

CHAPITRE --II—

N°	Intitulé	Page
Figure 11	<i>Schéma contrainte- déformation correspondant à l'effet caoutchoutique</i>	40
Figure 12	<i>Représentation schématique de la courbe contrainte-déformation du comportement superélastique.</i>	41
Figure 13	<i>schématiquement de l'effet mémoire de forme simple sens (EMSS)</i>	42
Figure 14	<i>schématisation de l'effet mémoire de forme double sens assisté (EMDSA)</i>	43
Figure 15	<i>schématisation de l'effet mémoire de forme double sens (EMDS) après éducation</i>	44
Figure 16	<i>Diagramme de phase du Ti-Ni</i>	49
Figure 17	<i>Trois résultats relatifs au diagramme d'équilibre Ti-Ni</i>	50
Figure 18	<i>Evolution de la température de transformation M_s en fonction de la teneur en Ni</i>	50
Figure 19	<i>Effet des additifs en métal de la transition 3d sur la température M_s.</i>	52
Figure 20	<i>Illustration des morphologies de la martensite dans m alliage $Ti_{50} Ni_{50}$ après différents stades de déformation. (a) structure originale non déformée, (b) structure accommodée, (c) structure coalescente, (d) structure accommodée et coalescente</i>	56
Figure 21	<i>Evolution des contraintes caractéristiques de la transformation en fonction des recuits.</i>	57

CHAPITRE --III--

N°	Intitulé	Page
Figure 22	<i>Schéma du dispositif utilisé pour les mesures de résistance électrique</i>	66
Figure 23	<i>Schéma du dispositif de mesure de calorimétrie DSC.</i>	67
Figure 24	<i>schéma du dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique (PTE) par la méthode</i>	69

CHAPITRE --IV--

N°	Intitulé	Page
Figure 25-a	<i>Courbe de DSC obtenue pour l'échantillon n°1(échantillon écrouit 15% puis recuit à 270°C).</i>	72
Figure 25-b	<i>Courbe de DSC obtenue pour l'échantillon n°2(échantillon écrouit 20% puis recuit à 270°C).</i>	72
Figure 25-c	<i>Courbe de DSC obtenue pour l'échantillon n°3(échantillon écrouit 30% puis recuit à 270°C).</i>	73
Figure 26-a	<i>Courbe de DSC obtenue pour l'échantillon n°4(échantillon écrouit 15% puis recuit à 460°C).</i>	74
Figure 26-b	<i>Courbe de DSC obtenue pour l'échantillon n°5(échantillon écrouit 20% puis recuit à 460°C).</i>	74
Figure 26-c	<i>Courbe de DSC obtenue pour l'échantillon n°6(échantillon écrouit 30% puis recuit à 460°C).</i>	75
Figure 27-a	<i>Courbe de DSC obtenue pour l'échantillon n°7(échantillon écrouit 15% puis recuit à 530°C).</i>	76
Figure 27-b	<i>Courbe de DSC obtenue pour l'échantillon n°8(échantillon écrouit 20% puis recuit à 530°C).</i>	76
Figure 27-c	<i>Courbe de DSC obtenue pour l'échantillon n°9(échantillon écrouit 30% puis recuit à 530°C).</i>	77
Figure 27bis	<i>Evolution des points de transformation en fonction du taux d'écrouissage.</i>	80
Figure 28	<i>Evolution des courbes de résistance électrique en fonction du taux d'écrouissage à 460°C.</i>	81
Figure 29	<i>Evolution des courbes de résistance électrique en fonction du taux d'écrouissage à 530°C.</i>	82
Figure 30	<i>Evolution du PTE en fonction de la température de recuit.</i>	83

Liste des tableaux

Tableaux	Légende	Pages
1	<i>Exemple de quelques matériaux et alliages présentant une transformation martensitique.</i>	28
2	<i>Relations empiriques donnant la température de transformation M_s de quelques alliages.</i>	34
3	<i>Propriétés physico-chimiques et thermomécaniques de l'alliage Ti Ni.</i>	48
4	<i>Comparaison des différentes propriétés des alliages à mémoire de forme.</i>	49
5	<i>Récapitulatif des résultats obtenus en calorimétrie pour l'ensemble des échantillons.</i>	71
6	<i>Récapitulatif des caractéristiques des échantillons utilisés.</i>	72
7	<i>Résultats déduits des mesures de calorimétrie.</i>	78

Table des matières

DEDICACE	2
REMERCIEMENTS	3
RESUME	4
ABSTRACT	6
ملخص	8
Liste des symboles	10
Liste des figures	11
Liste des tableaux	16
Table des matières	17
Introduction générale	20

CHAPITRE -I-

GENERALITES SUR LES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME

I-1 Introduction	23
I-2 Transformation martensitique	24
I-2-1 Définition	24
I-2-2 Caractéristiques principales	27
I-2-3 Caractéristiques géométriques	27
I-2-4 Caractéristiques cristallographiques	30
I-2-5 Caractéristiques physiques	33
I-2-6 Classification des transformations martensitiques	33

I-2-7 Aspect thermodynamique	34
I-2-8 Aspect mécanique de la transformation martensitique thermoélastique	3

CHAPITRE -II-

PROPRIETES THERMOMECHANIQUES DES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME

II-1 Introduction	39
II-2 Propriétés thermomécaniques des AMF	39
II-2-1 Effet caoutchoutique	39
II-2-2 Effet superélastique	40
II-2-3 Effet mémoire de simple sens	41
II-2-4 Effet mémoire de forme double sens assisté (EMDSA)	42
II-2-5 Effet mémoire réversible ou double sens (EMDS)	43
II-3 Les familles des alliages à mémoire de forme	44
II-3-1 Les alliages base cuivre	44
II-3-1.1 CuZnAl	45
II-3-1.2 CuAlNi	45
II-3-1.3 CuAlBe	46
II-3-2 Les alliages base de fer	46
II-3-3 Alliages base Titane-Nickel	46
II-3-3.1 Quelques caractéristiques de l'alliage TiNi	46
II-3-3.2 Diagramme d'équilibre	48
II-3-3.3 Phénomène de précipitation	51
II-3-3.4 Effet des éléments d'addition	51
II-3-3.5 Aspect physique	52
a) Transformation martensitique des Ti-Ni	52
b) La transformation prémartensitique.	53
c) La transformation martensitique	53
II-3-3.6 Aspect mécaniques	53
a) Traitements thermomécaniques	53
II-4 Applications des alliages a mémoire de forme	57
II-4-1 Applications biomédicales	58
II-4-2 Applications aérospatiales	59

II-4-3 Applications automobiles	61
II-4-4 Applications textiles	61
II-4-5 Autres exemples d'applications	62

CHAPITRE - III -

PROCEDURES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III-1 Introduction	64
III-2 Alliage et traitements thermiques	64
III-2-1 Protocole d'étude	65
III-2-2 Choix de l'alliage	66
III-2-3 Tréfilage du fil	66
III-3 Techniques de caractérisation	66
III-3-1 Introduction	66
III-3-2 Mesure de résistivité (RE)	66
III-3-3 Analyse thermique différentielle (DSC)	67
III-3-4 Pouvoir thermoélectrique (PTE)	68

CHAPITRE -IV-

RESULTATS ET DISCUSSION

IV-1 Introduction	70
IV-2 Résultats et discussion	70
IV-2-1 Mesure en calorimétrie (DSC)	70
IV-2-2 Mesure de la résistance électrique (RE)	78
IV-2-3 Mesure du pouvoir thermoélectrique (PTE)	80
IV-2-3.1 Influence du taux d'écrouissage	80

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les alliages à mémoire de forme base Ti-Ni présentent, à l'instar des alliages base cuivre, base fer, ... une transformation martensitique thermoélastique réversible. Cependant, sous certaines conditions de traitements thermomécaniques appropriés, les alliages base TiNi peuvent se transformer de façon plus complexe avec l'apparition d'une phase intermédiaire appelée "phase pré-martensitique" ou "phase R". Ce comportement de transformation dépend fortement de l'histoire thermomécanique subie au préalable par l'échantillon et par conséquent de son état microstructural. De nombreux travaux ont étudié l'effet de ces traitements thermomécaniques sur la transformation martensitique et sur la phase pré-martensitique R. Néanmoins, de nombreuses questions restent en suspens notamment en ce qui concerne la réponse du matériau vis à vis de certains traitements thermomécaniques spécifiques.

Notre travail a pour but d'approfondir l'étude de l'influence de ces traitements thermomécaniques sur le comportement de l'alliage TiNi équiatomique. On se propose donc de vérifier les comportements thermique et mécanique de matériaux ayant subi des traitements thermomécaniques différents (T_{ri} , t_i) pour différents taux d'écrouissage.

Dans le premier chapitre, nous présentons les principaux aspects de la transformation martensitique ainsi que la description de l'alliage étudié.

Le second chapitre est consacré aux différentes méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation thermomécanique et microstructurale de l'alliage choisi. Les différents traitements thermomécaniques employés y sont également décrits.

Le troisième chapitre récapitule l'essentiel du travail de recherche et il est scindé en quatre sous parties: Après une description détaillée des traitements thermiques qui conduisent à des "états équivalents" et la présentation des résultats de la caractérisation thermique (DSC, RE),

structurale (PTE), nous passerons à la présentation de la caractérisation mécanique (pendant le chargement et après la suppression des contraintes) et enfin nous donnerons les résultats obtenus. Une conclusion générale et quelques perspectives viendront clôturer ce manuscrit.

CHAPITRE - I -

CHAPITRE -I-

GENERALITES

SUR

LES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME

I-1 INTRODUCTION

La nécessité de développer de nouveaux matériaux susceptibles de remplir des fonctions de plus en plus complexes est le souci majeur des différents bureaux d'études et de recherches. La réflexion sur les matériaux va vers le développement de nouveaux matériaux dotés de propriétés particulières telles que la possibilité d'ajuster en temps réel le comportement d'un matériau face à des sollicitations extérieures.

Ces nouveaux matériaux ont des fonctions et des capacités spécifiques par rapport aux matériaux traditionnels. Les alliages à mémoire de forme (AMF) ou Shape Memory Alloys (SMA) font partie de cette nouvelle classe de matériaux dits matériaux "intelligents" ou "adaptatifs".

D'une manière générale, les alliages à mémoire de forme peuvent être déformés plastiquement à basse température (domaine martensitique) et lorsqu'ils sont chauffés à haute température (domaine austénitique), ils retrouvent leur forme initiale. Ce phénomène est appelé effet mémoire de forme (EMF). Cette définition est donnée par la Norme Française AFNOR NF A 51-080 [Norme Française ,1991] et elle est illustrée par la figure 1.

L'effet mémoire de forme n'est pas la seule propriété thermomécanique étonnante de ces alliages; il existe d'autres propriétés aussi intéressantes telles que: l'effet superélastique, l'effet caoutchoutique, l'effet mémoire double sens, etc. ...

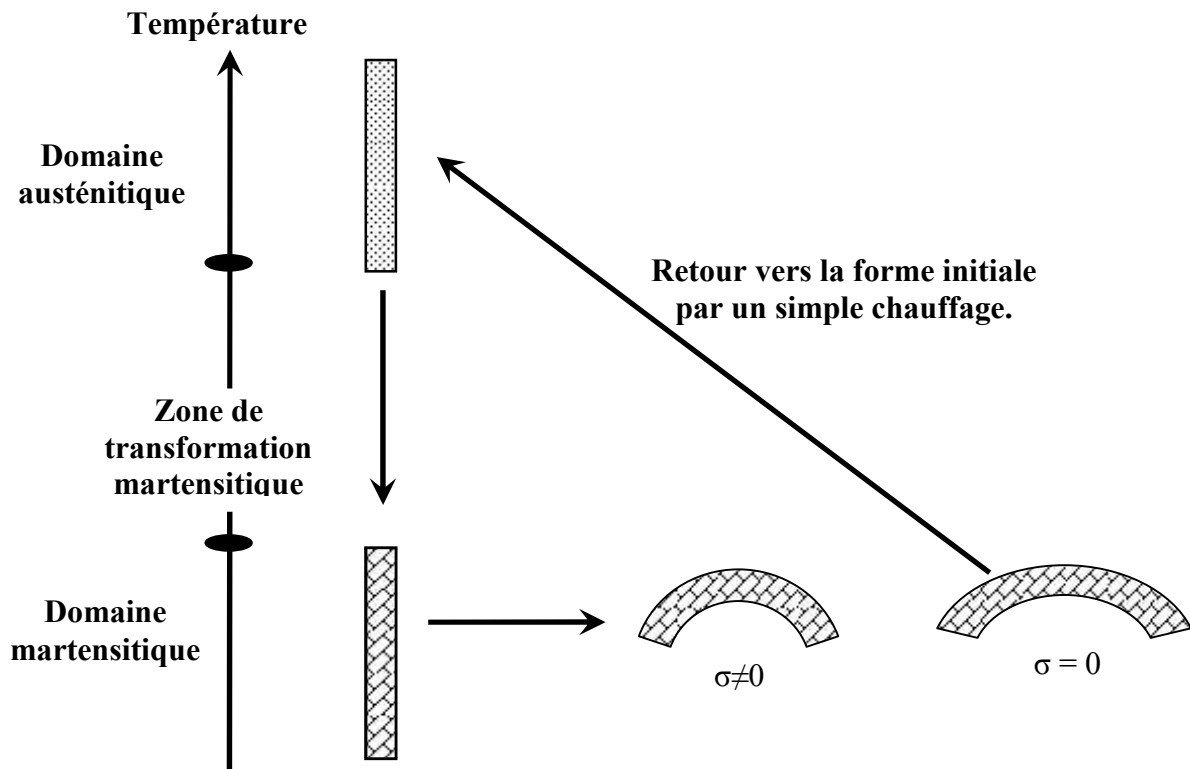


Figure 1: Schéma représentatif de l'effet mémoire de forme dans le cas d'une traction.

I-2 TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

I-2-1 DEFINITION

L'origine des propriétés des alliages à mémoire de forme (AMF) est due à une transformation de phase à l'état solide bien connue qui est la transformation martensitique. Aussi, il est intéressant de donner un aperçu sur cette transformation afin de bien cerner et comprendre le comportement des AMF.

Selon Burger [1], les transformations de phases à l'état solide peuvent se diviser en deux grandes catégories: les transformations reconstructives et les transformations displacives.

-- **Les transitions reconstructives:** dans ce type de transformation, il y a rupture des liaisons entre les atomes (ou ions) de la matrice et reconstruction d'une nouvelle phase par un mécanisme de diffusion des atomes sur des distances supérieures à la distance interatomique (exemple: les phénomènes de précipitation).

-- **Les transitions displacives**: dans ce cas, le déplacement relatif des ions est faible (de l'ordre du dixième de la distance interatomique) et se produit de façon coopérative (corrélée) pour un très grand nombre d'ions. Les transitions displacives, à l'opposé des transitions reconstructives qui ne peuvent se produire qu'à haute température, peuvent se produire rapidement et à toute température sans modification de la composition chimique ni du degré d'ordre.

Les transformations martensitiques font partie de la seconde classe avec des caractéristiques particulières que nous allons préciser. Le terme martensite, du nom du métallurgiste allemand Martens, désignait à l'origine ce type de transformation dans les aciers. A présent, ce terme est généralisé à toutes les transitions que l'on obtient à partir d'une phase haute température (dite austénite) par des mécanismes similaires.

La définition de la transformation martensitique la plus couramment utilisée est celle proposée en 1979 par Guénin [2]: "***C'est une transformation sans diffusion, du premier ordre, avec déformation homogène du réseau, constitué principalement par un cisaillement***".

Par la suite, cette définition a été révisée et légèrement modifiée par Christian et al [3] pour donner: "***C'est une transformation de phase sans diffusion atomique, engendrée par nucléation et croissance, caractérisée par une déformation homogène du réseau constituée principalement par un cisaillement***". Ainsi ces auteurs suggèrent que la nucléation est un phénomène essentiel à ce genre de transformation.

En 1995, Clapp [4] donne une définition plus simple et plus facile à vérifier expérimentalement. Il propose la définition suivante: "***Une transformation martensitique entraîne un mouvement coopératif d'atomes à travers une interface en produisant un changement de forme et un son***". Autrement dit, la transformation martensitique peut être détectée par une émission acoustique due au mouvement coopératif des atomes.

I-2-2 CARACTERISTIQUES PRINCIPALES

Une transformation de phases est dite martensitique lorsqu'elle satisfait aux conditions suivantes:

- ♦ Elle est du premier ordre,
- ♦ Elle est displacive,
- ♦ Il y a déformation homogène du réseau cristallin,
- ♦ La déformation consiste principalement en un cisaillement.

* **Une transformation est du premier ordre** lorsqu'il y a discontinuité des grandeurs physiques reliées à des dérivées premières du potentiel thermodynamique. Cela se traduit en particulier par une discontinuité de la chaleur spécifique ou du module d'élasticité. Les mesures de résistivité électriques permettent une bonne détection du changement de phases.

* **La caractéristique des transformations displacives** consiste en un déplacement corrélé de l'ensemble des atomes de la maille cristalline sur une distance d'une fraction du paramètre de maille. Par opposition aux transformations reconstructives, les transformations displacives ne nécessitent pas de phénomènes de diffusion. Elles peuvent donc avoir lieu même à basse température et dans un laps de temps très court.

* **La déformation homogène** du réseau signifie que le champ de déformation est le même en chaque point du cristallin. Cela se traduit en particulier par la transformation d'une droite en une droite et d'un plan en un plan.

* La déformation homogène du réseau est principalement due à **un cisaillement**. Ce dernier peut s'accompagner d'un déplacement relatif des atomes à l'intérieur de la maille. Ces déplacements sont appelés "shuffles" [5] (figure 2). Les transformations ne présentant que des shuffles existent, mais bien qu'elles aient un caractère displacif, elles ne sont pas à classer parmi les transformations martensitiques au vu des définitions proposées.

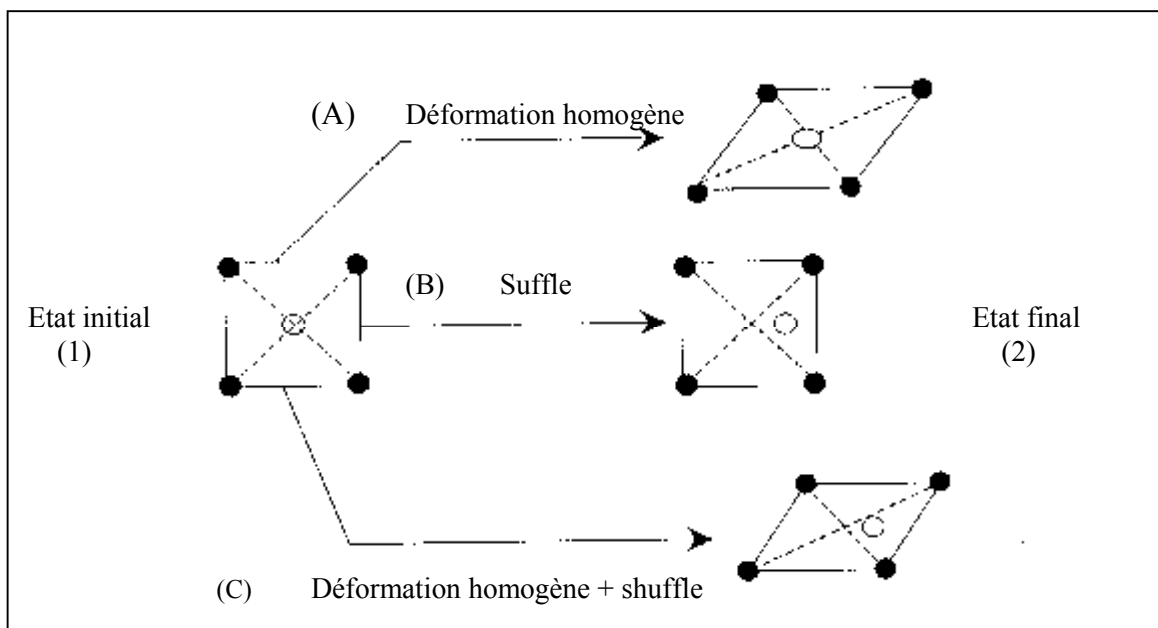


Figure 2: Description schématique d'un shuffle

Le tableau 1, ci-dessous, donne quelques exemples de matériaux qui présentent une transformation martensitique:

Systèmes	Type de transformation au refroidissement	Composition	Relations d'orientations	Plan d'habitat
Fe - C	c f c $\rightarrow$ q c	0 - 0,4 %C	$\begin{cases} (111)_P // (101)_M \\ [1\bar{1}0]_P // [11\bar{1}]_M \end{cases}$	$(111)_P$
Fe - Ni	c f c $\rightarrow$ c c	27 - 34% Ni	$\begin{cases} (111)_P // (101)_M \\ [1\bar{2}1]_P // [10\bar{1}]_M \end{cases}$	$\sim (259)_P$
Fe - C - Ni	c f c $\rightarrow$ q c	0,8% C 22% Ni	$\begin{cases} (111)_P \sim 1^\circ \text{ de } (101)_M \\ [1\bar{2}1]_P \sim 2^\circ \text{ de } [10\bar{1}]_M \end{cases}$	$(3,10,15)_P$
Fe - Mn	c f c $\rightarrow$ h c (ϵ)	13 à 25% Mn	$\begin{cases} (111)_P // (0001)_\epsilon \\ [1\bar{1}0]_P // [1\bar{2}10]_\epsilon \end{cases}$	$(111)_P$
Fe - Cr - Ni acier inox austénitique	cfc $\rightarrow$ $\begin{cases} hc(\epsilon) \\ cc(\alpha') \end{cases}$	18%Cr, 8%Ni	$\begin{cases} (111)_P // (0001)_\epsilon // (101)_{\alpha'} \\ [1\bar{1}0]_P // [1\bar{2}10]_\epsilon // [11\bar{1}]_{\alpha'} \end{cases}$	$\alpha'(211)_P$ $\epsilon(111)_P$
Cu - Zn (β) Cu - Sn	c c $\rightarrow$ 9R idem	40% Zn 25,6% Sn	$\begin{cases} (011)_P // ? (1\bar{1}4)_M \\ [1\bar{1}1]_P // ? [\bar{1}10]_M \end{cases}$	$\sim (2,11,12)_P$ $\sim (133)_P$
Cu - Al	c f c $\rightarrow$ h c déformé	11 à 13,1% Al 12,9 à 14,7% Al	$\begin{cases} (10\bar{1})_P \text{ à } 4^\circ \text{ de } (0001)_M \\ [111]_P // [10\bar{1}0]_M \end{cases}$ $\begin{cases} (10\bar{1})_P // (00\bar{1}1)_M \\ [111]_P // [10\bar{1}0]_M \end{cases}$	à 2° de $(133)_P$ à 3° de $(122)_P$
Co pur	c f c $\rightarrow$ h c		$\begin{cases} (111)_P // (0001)_M \\ [110]_P // [11\bar{2}0]_M \end{cases}$	$(111)_P$
Zr pur Ti pur	c c $\rightarrow$ h c		$\begin{cases} (101)_P // (0001)_M \\ [111]_P // [11\bar{2}0]_M \end{cases}$	$(596)_P$ $(8, 12, 9)_P$ $(334)_P$

P: phase mère

M: martensite

Tableau 1: Exemple de quelques matériaux et alliages présentant une transformation martensitique [6-8].

I-2-3 CARACTERISTIQUES GEOMETRIQUES

L'interface entre les phases martensitique et austénitique est un plan invariant appelé "plan d'habitat" ou "plan d'accolement". Le cisaillement responsable de la déformation homogène du réseau se fait, en première approximation, parallèlement au plan d'habitat. En fait, dans le cas des transformations martensitiques donnant lieu à un changement de volume, ce cisaillement s'accompagne d'une déformation qui n'est pas exactement parallèle au plan d'habitat (figure 3).

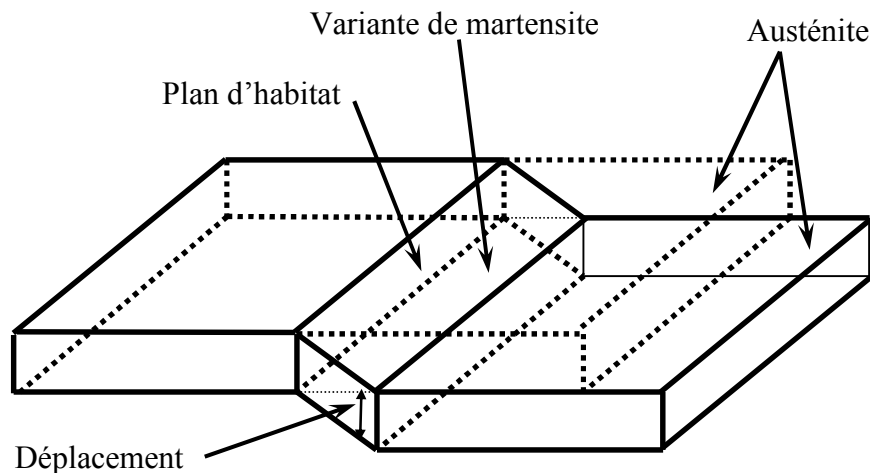


Figure 3: Représentation schématique de la transformation martensitique

Pendant la transformation, la déformation macroscopique peut se décomposer en deux termes: un cisaillement parallèle au plan d'habitat et une déformation perpendiculaire à ce même plan. La déformation homogène se décompose alors en un cisaillement $\mathbf{C}_s$ parallèle au plan d'habitat et une déformation $\mathbf{\epsilon}$ normale au plan d'habitat.

Dans un monocristal d'austénite de structure cubique, il existe 24 possibilités d'orientation de la martensite, qui peuvent conduire à 24 variantes de martensite qui se différencient par l'orientation de leur plan d'habitat et par la direction du cisaillement qui les ont fait naître. Ces 24 variantes de martensite sont équiprobables et elles se forment de façon à accommoder leurs déformations respectives [10,11]. Ce groupe de variantes dites "auto accommodantes" permet une transformation sans déformation macroscopique (figure 4) [12].

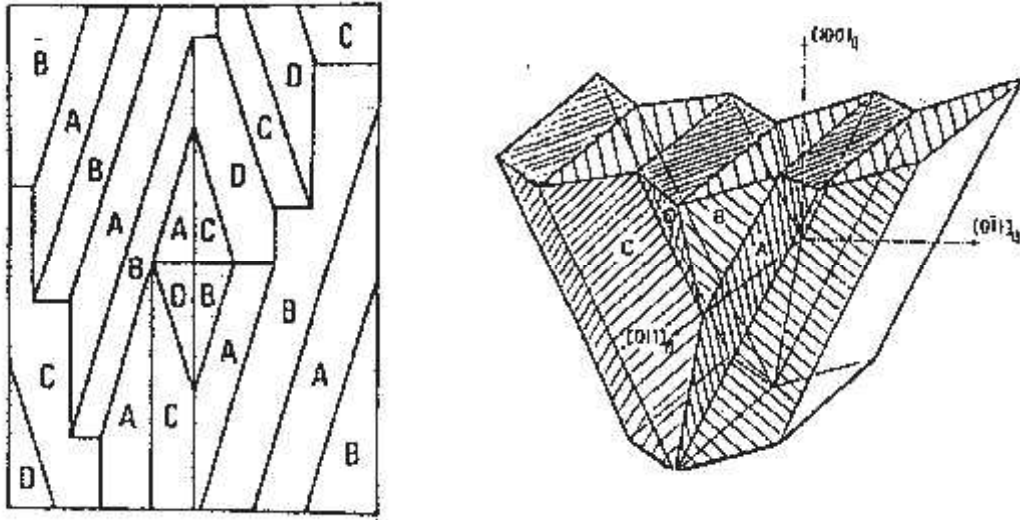


Figure 4: *Variants auto accommodantes* [12]

(a) - à deux dimensions

(b) - à trois dimensions

I-2-4 CARACTERISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES

Si on essaie de modéliser ce qui se produit au niveau cristallographique lors de la transformation martensitique, il faut considérer une matrice $[P_1]$ qui représentera la déformation macroscopique du matériau, déformation qui fait passer un vecteur-colonne $[Y]$ de la martensite. Cette déformation peut être considérée comme le produit d'une déformation homogène du réseau (représentée par une matrice $[B]$), d'une déformation supplémentaire pouvant être soit un maillage soit un glissement (matrice $[P]$), et d'une rotation rigide du réseau notée $[R]$, on a alors la relation suivante:

$$[Y] = [P_1][X]$$

$$\text{avec } [P_1] = [B][P][R]$$

En connaissant les trois matrices $[B]$, $[P]$ et $[R]$ et si l'on a accès à la cristallographie des phases haute et basse température, on peut calculer les indices de Miller des plans d'habitat, les relations d'orientation entre les deux phases et la direction du cisaillement macroscopique [13, 14]. Les calculs théoriques effectués recoupent de façon très satisfaisante les observations expérimentales, mais ne permettent cependant pas de remonter au déplacement réel des atomes à l'intérieur de la maille cristallographique (shuffle) (figure 5).

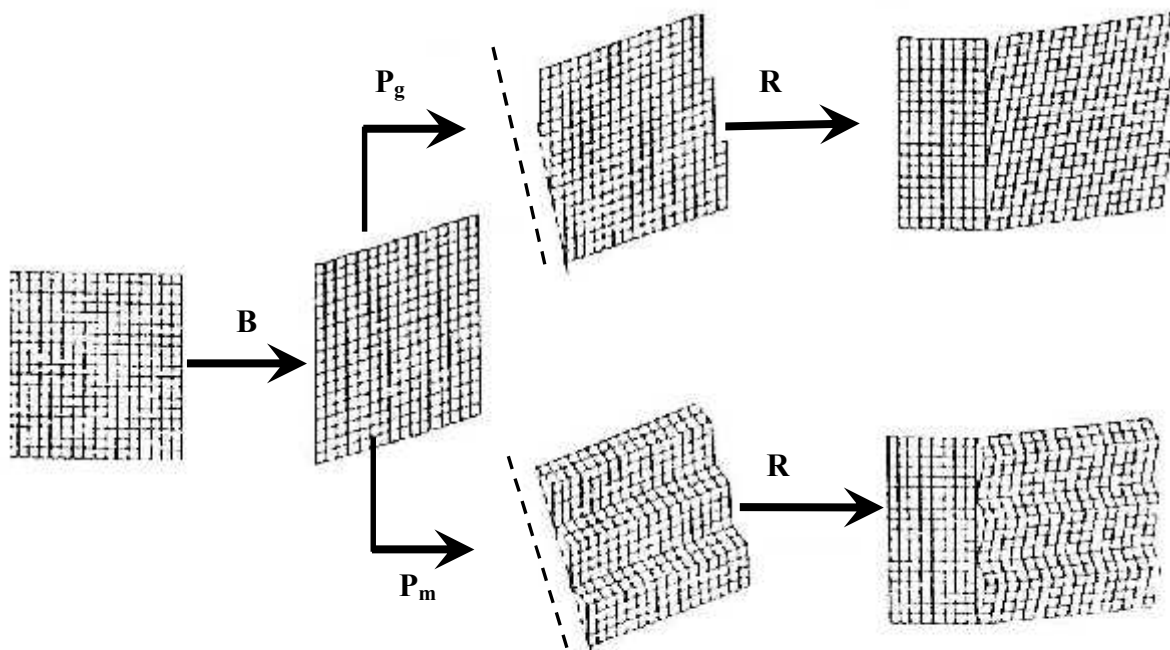


Figure 5: Mécanismes de la transformation martensitique.

I-2-5 CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

La transformation martensitique peut être obtenue par un abaissement de la température de la phase mère. On parle de cycle de transformation lorsqu'il y a réversibilité, c'est-à-dire lorsqu'on peut passer de la martensite à la phase mère et inversement (figure 6).

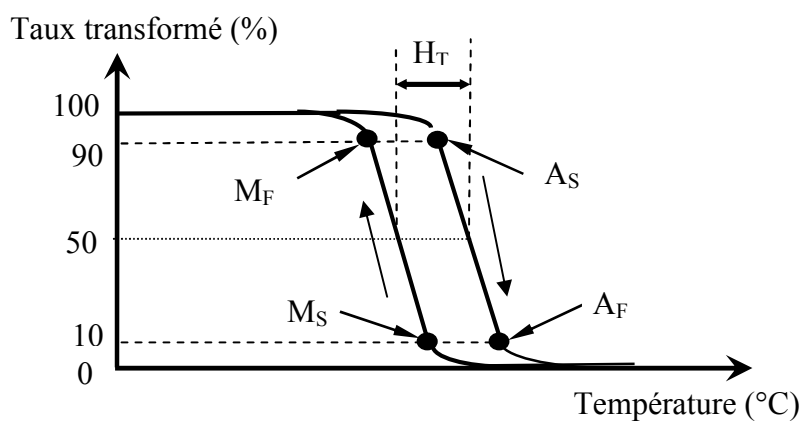


Figure 6: Courbe donnant la fraction transformée en fonction de la température.

La transformation martensitique est caractérisée par quatre températures:

- M_S : température au-dessous de laquelle la martensite apparaît (martensite start).
- M_F : température au-dessous de laquelle tout l'échantillon est transformé en martensite (martensite finish).
- A_S : température au-dessus de laquelle l'austénite apparaît (austénite start).
- A_F : température au-dessus de laquelle tout l'échantillon est transformé en austénite (austénite finish).

De plus, l'étude des positions relatives des points de transformation M_S , M_F , A_S et A_F permet de distinguer différents types de transformation martensitique (figure 7).

* transformation avec une forte hystérésis en température: $M_F < M_S < A_S < A_F$, (transformation irréversible).

* transformation avec une faible hystérésis en température: $M_F < M_S < A_S < A_F$, (transformation réversible peu étalée).

* transformation avec une faible hystérésis en température: $M_F < A_S < M_S < A_F$, (transformation réversible très étalée).

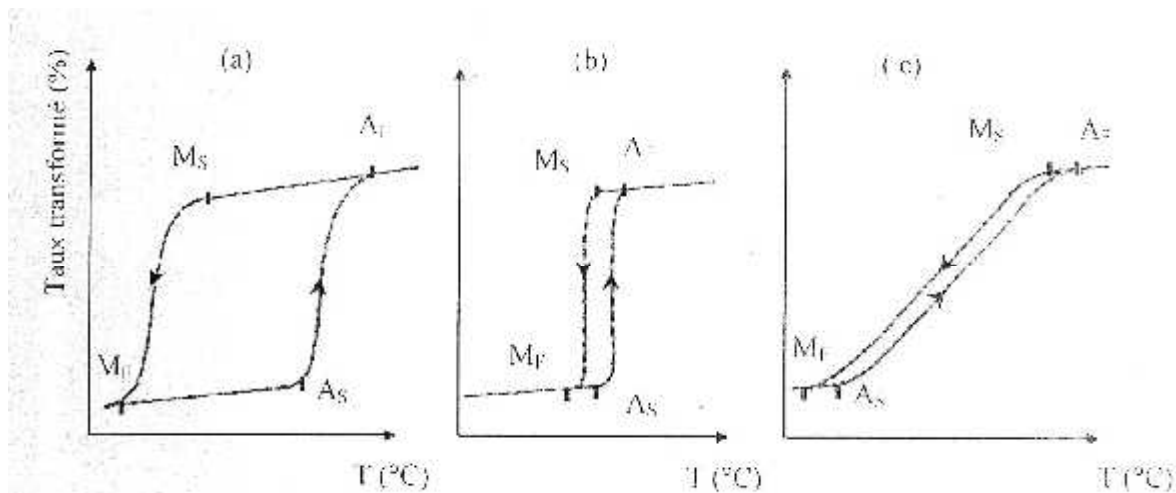


Figure 7: Différents types de transformations martensitique en fonction des positions relatives des points de transformation.

Les températures caractéristiques de la transformation martensitique directe et inverse peuvent être déterminées en analysant tout phénomène physique sensible à un changement de structure comme la dilatométrie, l'analyse thermique, la thermogravimétrie, etc. ...

Ces températures de la transformation martensitique sont très sensibles à différents facteurs tels que: le passé thermomécanique, la taille des grains [15], les teneurs en éléments constituant l'alliage [16].

Les techniques expérimentales les plus fréquemment utilisées pour déterminer les températures de transformation sont la résistivité électrique et la calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetric: DSC). En principe, les points de transformation déterminés par les mesures de résistivité et ceux obtenus à partir de la DSC sont "identiques".

- **La calorimétrie différentielle à balayage**: les mesures en DSC montrent que les transformations martensitiques présentent un effet exothermique au refroidissement et un effet endothermique au chauffage (figure 8a).

- **La résistivité électrique**: la résistivité électrique de la phase martensitique est généralement différente de celle de la phase austénitique (figure 8b)

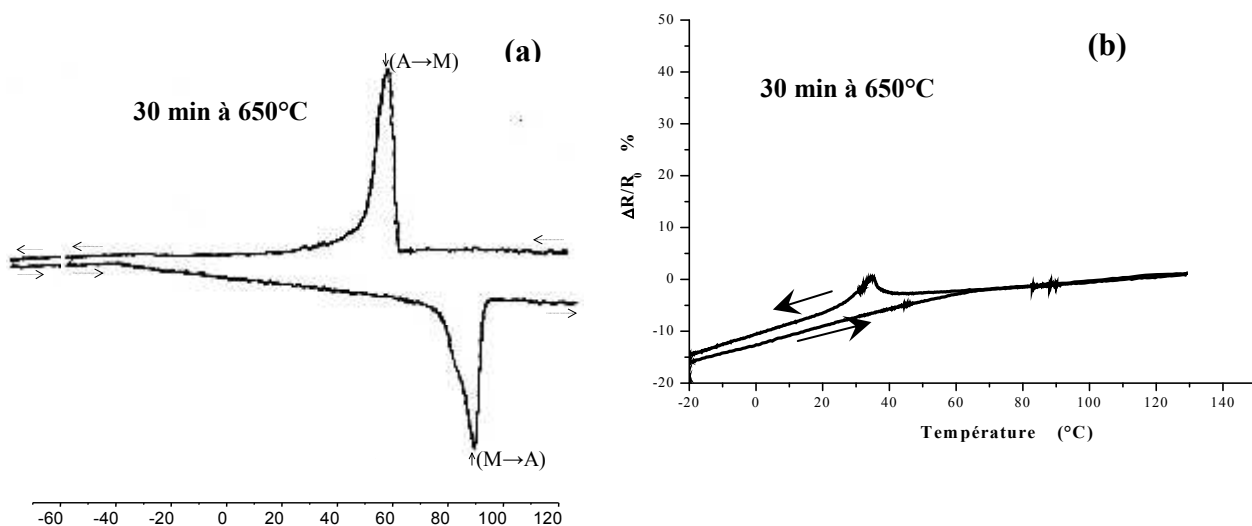


Figure 8: Détermination des températures de transformation (cas du TiNi équiatomique)

(a) calorimétrie différentielle à balayage,

(b) mesure de résistivité électrique.

Ces températures de transformation peuvent également être déterminées par des relations empiriques données à partir des compositions.

Le tableau 2 donne quelques exemples de relations empiriques pour différents systèmes.

Alliages	Relations empiriques déterminant Ms	Références
Aciers	$561-474(\%C)-33(\%Mn)-17(\%Ni)-21(\%Mo)$	[17]
Cu-Zn-Al	$2758-66,91(1,33\%Al+\%Zn)$	[18]
Cu-Zn-Al-Ni	$2020-134(\%Al)-45(\%Ni)$	[18]
Cu-Al-Mn	$1710-127,4(\%Al)-43,6(\%Mn)$	[19]
Cu-Al-Be	$1245-71(\%Al)-893(\%Be)$	[20]

Tableau 2: Relations empiriques donnant la température de transformation Ms de quelques alliages.

I-2-6 CLASSIFICATION DES TRANSFORMATIONS MARTENSITIQUES

Les alliages qui présentent une transformation martensitique ne possèdent pas tous l'effet mémoire de forme. Les conditions requises pour qu'un matériau possède cette propriété sont le faible étalement des températures de transformation et la réversibilité de la transformation. Généralement les transformations martensitiques sont classées en deux grandes catégories:

- Transformation non thermoélastique (ou par burst),
- Transformation thermoélastique.

I-2-6.1 Transformation martensitique non thermoélastique

Dans ce type de transformation, appelée également transformation par "burst", la nucléation est plus difficile que la croissance et cette dernière s'effectue par un processus d'avalanche, "burst", à une vitesse proche de celle du son, conduisant à des microstructures sévèrement déformées et largement irréversibles. Chaque variante de martensite croît très rapidement à travers le grain d'austénite jusqu'à ce qu'elle rencontre un obstacle: une autre variante, un joint de grain, un précipité, etc. ... La transformation inverse ne peut alors se produire que par germination de la phase austénitique à l'intérieur des plaquettes de martensite (ou à partir de l'austénite résiduelle) Celle-ci ne retrouve pas généralement son orientation initiale. On rencontre ce type de transformation dans les alliages présentant de fortes hystérésis et généralement ils ne présentent pas, ou très peu, d'effet mémoire de forme (cas des aciers).

I-2-6.2 Transformation martensitique thermoélastique (à faible hystérésis)

Dans ce type de transformation, la germination est plus facile que la croissance, c'est à dire le mouvement des interfaces phase mère-martensite s'effectue par une succession de positions d'équilibre en fonction des forces motrices. Autrement dit, la formation continue de la martensite par germination et croissance de variantes est, dans ce cas, directement liée à la variation de la température et/ou de la contrainte. A une température T constante comprise entre M_S et M_F , les interfaces phase mère-martensite sont immobiles, et une variation de la température dans un sens ou dans l'autre entraîne le déplacement de l'interface de façon réversible dans un sens ou dans l'autre (avec une hystérésis). Ces transformations thermoélastiques se rencontrent généralement dans les alliages à faibles hystérésis.

I-2-7 ASPECT THERMODYNAMIQUE

D'un point de vue thermodynamique, la transformation martensitique est du premier ordre. La figure 9 représente schématiquement la variation de l'énergie libre de Gibbs des phases austénitique et martensitique en fonction de la température. Dans cette figure, on peut constater que la transformation ($A \leftrightarrow M$) se produit lorsque l'énergie libre de la martensite (G_m) est inférieure à celle de l'austénite (G_β), c'est-à-dire pour les températures inférieures à la température d'équilibre T_0 . A T_0 l'écart d'énergie libre chimique $\Delta G_{m-\beta}$ des deux phases est nulle et l'équilibre thermodynamique s'établit tel que:

$$\Delta G_A^M = G_M - G_A = \Delta H_A^M - T \Delta S_A^M = 0 \quad \text{à} \quad T = T_0$$

Pour une première estimation de T_0 , Kaufman et Cohen [21] ont proposé l'équation suivante:

$$T_0 = \frac{M_S + A_S}{2} \quad (2)$$

Cette équation ne pouvant s'appliquer pour les transformations à faibles hystérésis très étalées ($T_0 < M_S$!), Tong et Wayman [22] ont proposé alors la relation suivante:

$$T_0 = \frac{M_S + A_f}{2} \quad (3)$$

Cependant, dans la pratique, on observe que la transformation martensitique débute à la température M_S , qui est toujours plus faible que T_0 . Ce sur-refroidissement est nécessaire afin de surmonter les effets liés à des contributions non chimiques. L'énergie supplémentaire à fournir est due à l'accommodation élastique des changements de forme et de volume et aussi à la présence de

quelques contributions irréversibles. Ces contributions sont normalement associées à des contraintes de cisaillement nécessaires pour déplacer les interfaces et à l'accommodation partielle des déformations plastiques.

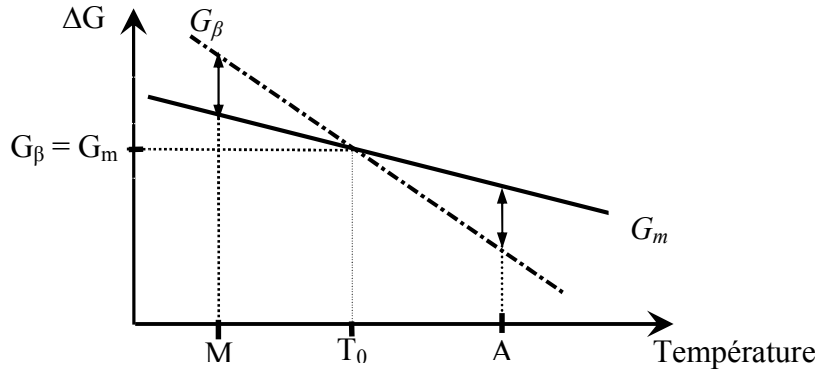


Figure 9: *Energie libre des phases austénitiques (G_β) et martensitique (G_m) en fonction de la température.*

Dans la figure 10, les différences de températures (M_s-M_f) ou (A_f-A_s) sont principalement dues à l'énergie élastique stockée au cours de la transformation; laquelle sera restituée lors de réchauffement (effet thermoplastique), tandis que les différences de températures de début et fin de transformation (A_s-M_f et A_f-M_s) sont dues à l'existence d'une certaine énergie dissipée, qui est à l'origine de l'hystérésis de la transformation. Ainsi, les termes élastiques et dissipatif (contribution irréversible) doivent considérer dans l'équation de condition d'équilibre (équation 1). Si la transformation avance par une succession d'états d'équilibre métastables, le bilan d'énergie pour la transformation thermoélastique devient [23]:

$$\partial G_{tot} = (G_m - G_\beta) \partial \alpha + \frac{\partial G_{ela}}{\partial \alpha} \partial \alpha + \frac{\partial G_{diss}}{\partial \alpha} \partial \alpha \quad (4)$$

Où α : représente la fraction de martensite (figure 7)

G_{el} : l'énergie de déformation élastique.

G_{diss} : l'énergie dissipée par le système.

La condition d'équilibre, représentée par l'équation 4, sépare les trois contributions d'énergie: la chaleur de transformation, l'énergie élastique réversible emmagasinée dans le matériau et le travail irréversible qui est utilisé principalement dans le mouvement des interfaces.

I-2-8 ASPECT MECANIQUE DE LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE THERMOELASTIQUE

L'application d'une contrainte conduit à deux effets distincts, suivant qu'on est initialement à l'état austénitique ($T > M_s$) ou à l'état martensitique.

A l'état austénitique $T > M_s$ (M_s défini comme température de début de la martensite induite thermiquement), la contrainte appliquée tend à provoquer la transformation martensitique et induira la formation des variantes les plus favorablement orientées. Il en résulte alors une déformation macroscopique. Cette déformation est complètement recouvrée lors du déchargement compte tenu la nature thermoélastique de la transformation [24-27] (figure 10).

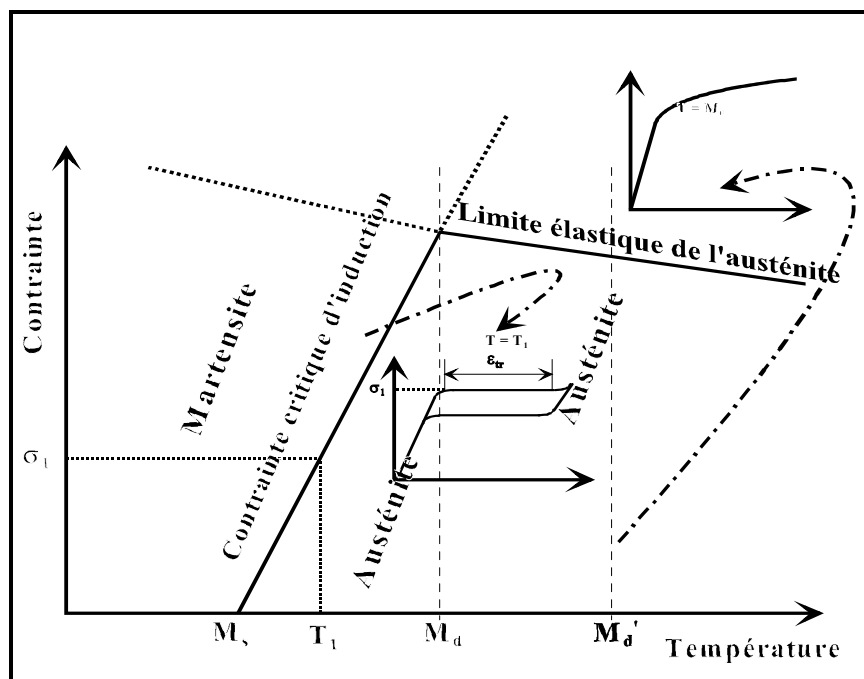


Figure 10: Représentation schématique du diagramme de phase traduisant la relation Contrainte-Température.

Cette contrainte modifie l'équilibre par l'introduction d'une énergie mécanique dans la composante enthalpie de l'énergie libre, qui accompagne la transformation martensitique et permet à celle-ci de se poursuivre. En d'autres termes, elle a pour conséquence d'élever la température M_s d'autant plus que ces contraintes sont élevées. Ainsi, la transformation se manifeste à une température $M_s(\sigma) > M_s$. Cependant, au delà d'une certaine température (notée M_d), la transformation martensitique ne peut se produire même en présence de contraintes et la déformation plastique de la phase austénitique peut avoir lieu [28].

L'effet de contraintes ne se limite pas à provoquer la transformation en un seul stade mais, des transformations en plusieurs stades peuvent également être induites. Ce type de transformation a été observé dans les alliages Ti-Ni et Cu-Al-Ni. Dans l'alliage Ti-Ni, deux stades distincts apparaissent sur la courbe contrainte-déformation associés à deux transformations: de la phase austénitique à la phase R et de la phase R à la phase martensitique [29].

A l'état initialement martensitique, la contrainte imposée conduit à un déplacement des interfaces martensite/martensite de sorte que, seules les variantes préférentiellement orientées par rapport à la direction de la contrainte subsistent avec, de ce fait, une déformation apparemment plastique qui persiste. Toutefois, un chauffage à une température au-dessus de A_F peut restaurer le changement de forme par retour à la phase austénitique, c'est l'effet mémoire de forme.

CHAPITRE - II -

CHAPITRE -II-

PROPRIETES THERMOMECHANIQUES DES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME

II-1 INTRODUCTION

Les alliages à mémoire de forme (AMF) ont un comportement qui dépend fortement de la température. On peut donc caractériser un AMF par son diagramme d'état (σ, T), comme celui de la figure 10, qui indique selon la contrainte et la température, si on se trouve dans le domaine austénitique, martensitique ou dans une zone de mélange entre les deux phases. La déformation (ϵ) de l'alliage est aussi affectée par la température ou par la contrainte appliquée. On observe des réponses $\epsilon(\sigma)$ ou $\epsilon(T)$ complètement différentes selon le trajet du chargement par rapport à la frontière définie par la droite de contrainte critique de transformation, indiquée dans la figure 10. Cela se traduit par différents comportements que l'on peut regrouper en cinq classes [30]. Celles si seront expliquées dans les paragraphes suivants.

II-2 PROPRIETES THERMOMECHANIQUES DES AMF

II-2.1 EFFET CAOUTCHOUTIQUE

Lorsque l'on sollicite un alliage à mémoire de forme à une température inférieure à M_F (figure 11), la déformation qu'on obtient après l'application d'une contrainte (1-2) est partiellement réversible lors du retrait de la contrainte (2-3). Si de nouveau une contrainte est appliquée, la déformation obtenue est cette fois-ci réversible (2-3). Ce comportement est appelée effet caoutchoutique [31]. La récupération partielle de la déformation est due au mouvement réversible des interfaces martensite- martensite constituées essentiellement par des contours de macles.

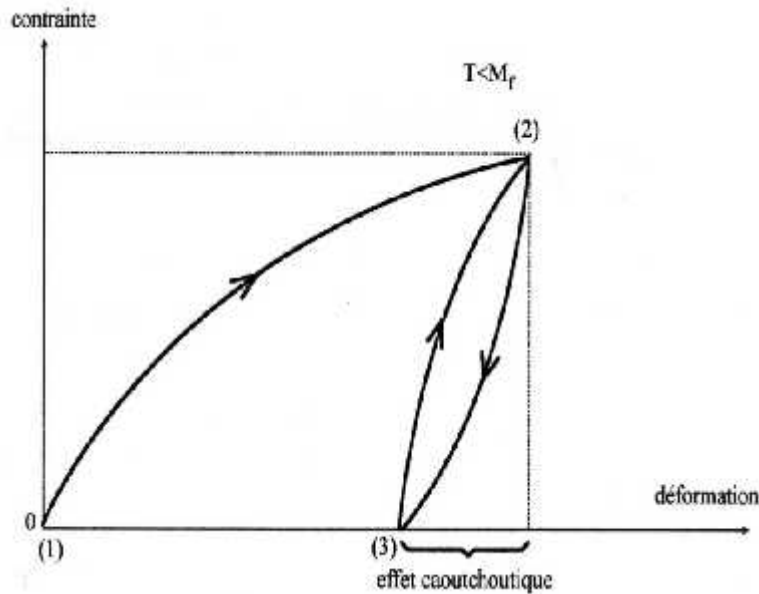


Figure 11: Schéma contrainte- déformation correspondant à l'effet caoutchoutique

II-2.2 EFFET SUPERELASTIQUE

Cette propriété est obtenue lors qu'une contrainte croissante est appliquée à une température constante supérieure à A_f sur un AMF [32] la figure 12 montre ce comportement. La section AB correspond à la déformation purement élastique de la phase austénitique. Le point B correspond à la contrainte nécessaire ($\sigma^{\beta-m}$) à l'introduction des premières variantes de martensite. Les variantes qui sont introduites (entre B et C) sont celles dont le cisaillement favorise la déformation maximum dans le sens de la contrainte. On observe une déformation importante de environ 8% ($\epsilon^{\beta-m}$) au maximum. La transformation se finit en C. la pente du plateau BC reflète la facilité du processus de transformation complète. Pour un monocristal favorablement orienté, l'inclinaison est faible tandis qu'à cause des problèmes de compatibilité aux joints de grains une plus forte inclinaison est attendue pour un polycristal. Ce comportement est aussi très dépendant de la direction de la contrainte (traction ou compression) et de l'orientation cristalline. Le point D est la limite élastique de la martensite transformé (σ_p), si la contrainte continue augmente la martensite se déforme plastiquement et la fracture se produit en E [32].

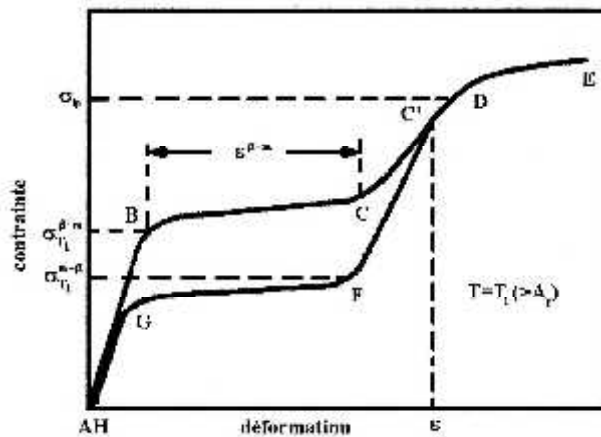


Figure 12: Représentation schématic de la courbe contrainte-déformation du comportement superélastique.

Si l'alliage est déchargé avant le point D, par exemple au point C', l'échantillon retrouve la forme initiale en plusieurs étapes. La section C'F correspond à la décharge élastique de la martensite. En F ($\epsilon^{\alpha-\beta}$), la transformation inverse martensite-austénite commence. La fraction de martensite décroît jusqu'à que la phase austénitique soit complètement restaurée (G). la section GH représente la décharge élastique de l'austénite. La déformation totale peut ne pas être complètement récupérée.

On peut dire que l'effet superélastique est la traduction macroscopique de la transformation martensitique thermoélastique induite par la contrainte à une température supérieure à A_f . La vérification de ce comportement à plusieurs $T > A_f$ permet de tracer les diagrammes de phases de type σ - T .

II-2.3 EFFET MEMOIRE SIMPLE SENS

L'effet mémoire de forme peut être défini comme le retour par chauffage à une forme haute température (prédéfini) depuis une forme basse température obtenue par déformation. Cela est détaillé dans la figure 13: la forme prédéfinie est la forme de l'état austénitique ou haute température (1). Lors d'un refroidissement jusqu'à l'état martensitique (2) la forme n'est pas modifiée, cela est dû à l'auto-accommodation des variantes. Si on applique une contrainte sur l'échantillon (3), et après décharge (4), une déformation permanente est introduite (réorientation de variantes de martensite suivi d'un retour partiel des variantes). Le retour à la forme initiale est obtenu lors de la transformation martensite-austénite (1) par simple chauffage à $T > A_f$. Finalement, un refroidissement sans charge vers $T < M_f$ ne changera plus la forme. C'est l'effet mémoire de forme simple sens (EMSS) [31].

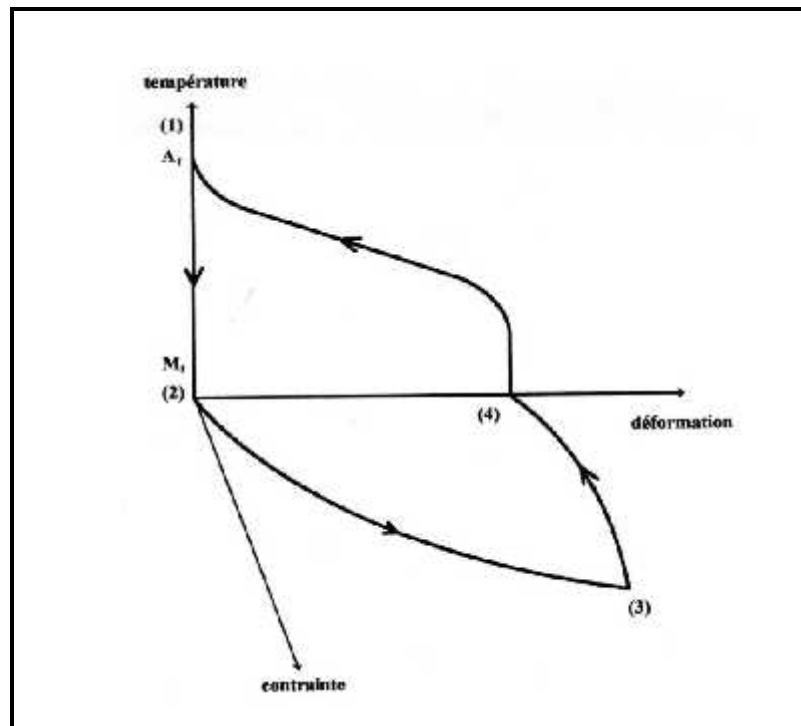


Figure 13: schématiquement de l'effet mémoire de forme simple sens (EMSS).

II-2.4 EFFET MEMOIRE DE FORME DOUBLE SENS ASSISTE (EMDSA)

L'effet mémoire de forme simple sens peut être répété plusieurs fois. Dans ce cas, pour chaque cycle il faut appliquer une charge pour déformer l'échantillon. Si cette charge est appliquée et maintenue constante un effet mémoire double sens assisté se développe. La charge doit être en même temps suffisante pour étirer l'échantillon en état martensitique et aussi limitée pour ne pas entraîner une déformation plastique qui puisse bloquer la transformation [33].

La figure 14 montre la schématisation de l'EMDSA: comme pour le cas de l'effet mémoire de forme simple sens, la forme prédéfinie est la forme qu'on trouve à l'état austénitique ou haute température (1). L'application d'une contrainte inférieure à la contrainte de la limite élastique de l'austénite ($\sigma < \sigma_{m-\beta}$) provoque une petite déformation élastique (2).

Lors d'un refroidissement jusqu'à l'état martensitique (3) on obtient une déformation importante grâce à la formation de variantes de martensite orientées dans les sens de la contrainte. Si on chauffe l'échantillon jusqu'à l'état austénitique ($T > A_f$) on provoque le retour à la formation initiale lors de la transformation martensite-austénite (1). C'est l'effet mémoire de forme double sens assisté (EMDSA). On observe une augmentation des températures de transformation due à

l'application de la contrainte. Cette augmentation suit en général un rapport linéaire avec la contrainte, dont la pente correspond à la loi de Clausius-Clayperon modifiée.

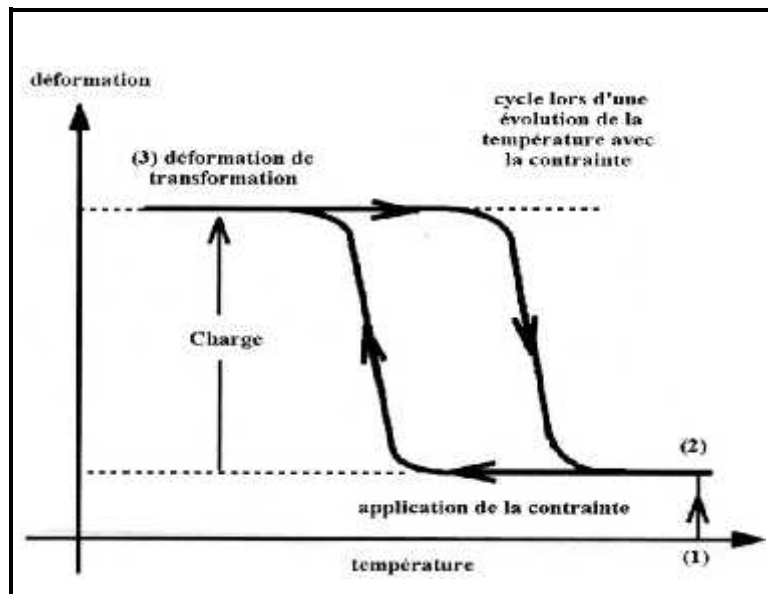


Figure 14: schématisation de l'effet mémoire de forme double sens assisté (EMDSA)

II-2.5 EFFET MEMOIRE REVERSIBLE OU DOUBLE SENS (EMDS)

Les alliages à mémoire de forme peuvent aussi être capables de mémoriser une forme haute température et une autre forme basse température sans aucune sollicitation mécanique extérieure. Ce comportement fait suite à différents traitements thermomécaniques spécifiques, appelés traitements «d'éducation». Des tels traitements peuvent consister par exemple, en la répétition de cycles thermiques sous contrainte, ou en un cyclage par effet superélastique ou simplement en une vraie déformation plastique du matériau. Ces traitements permettent de créer des sites privilégiés (précipitation orientée, dislocations...) qui favorisent la nucléation et la croissance spontanée de variantes orientées de martensite.

La figure 15 décrit ce comportement des alliages à mémoire de forme: le matériau est fortement déformé à l'état martensitique (1), cela introduit des dislocations qui vont stabiliser les configurations de plaquettes de martensite. Durant le chauffage jusqu'à l'état austénitique (2), les variantes disparaissent mais les dislocations restent. Lors du refroidissement ultérieur (3), les dislocations favorisent par leur champ de contrainte la même configuration des variantes de martensite. Cela provoque un changement de forme macroscopique entre la phase haute température et la phase basse température. C'est l'effet mémoire de forme double sens (EMDS). Tant que les dislocations existent, l'EMDS apparaîtra de façon répété (2-3) [31, 33].

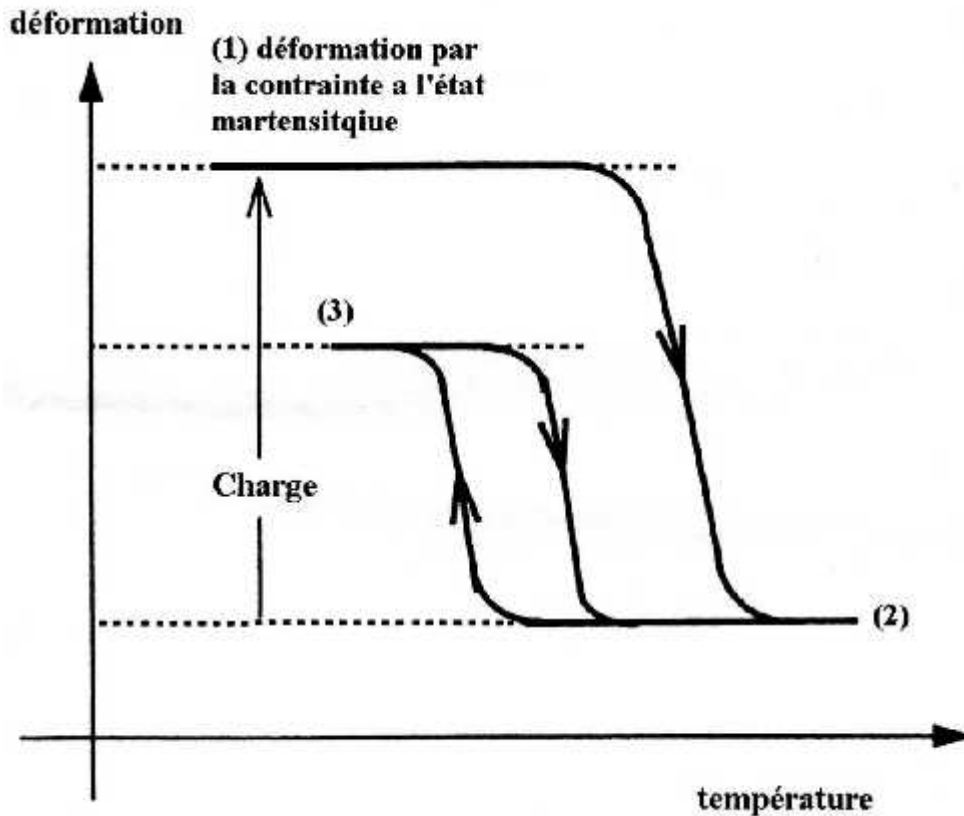


Figure 15: schématisation de l'effet mémoire de forme double sens (EMDS) après éducation.

II-3 LES FAMILLES DES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME

Si le premier alliage présentant un effet mémoire a été identifié dans les années 30 (AuCd), ce n'est qu'à partir de 1960 que l'on a envisagé l'utilisation industrielle de ce type d'alliage grâce à la découverte de l'alliage TiNi par le Naval Ordnance Laboratory américain (Nitinol). Les premières applications sont apparues en 70 essentiellement dans le domaine de l'aéronautique militaire. Si un certain nombre de brevets a été déposé, cela correspond à peu de produits industriels.

On peut classer aujourd'hui en 5 groupes les alliages à mémoire de forme connus, dont deux groupes sont encore en cours de développement. Nous allons développer l'exposé concernant l'alliage TiNi, bien que ces alliages soient les plus connus car ce sont les alliages qui vont faire l'objet de notre travail de recherche.

II-3.1 LES ALLIAGES BASE CUIVRE

La plupart des alliages de cette famille possèdent des structures et des comportements proches et nous nous limiterons, dans ce qui suit, à la description succincte des alliages Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni et Cu-Al-Be qui sont actuellement les principaux alliages industriels.

II-3.1.1 CuZnAl

a) Aspect métallurgie

Les alliages couramment utilisés comprennent 20 à 36% de Zn et 2 à 8% d'Al (% en poids). M_s varie alors de -200 à +100°C. Il existe donc une grande souplesse dans le choix de M_s . L'hystérésis de transformation est typiquement d'une dizaine de degrés. La mise en forme à froid de type d'alliage dépend du taux d'aluminium. Cependant elle est, dans tous les cas, relativement facile, grâce notamment à des recuits intermédiaires [34].

L'inconvénient majeur de cet alliage est sa mauvaise tenue à la température. En effet, l'exposition à des températures supérieures à 100°C provoque une décomposition de la phase austénite et une apparition de précipités. Ces précipités ont tendance à diminuer M_s et peuvent même inhiber la transformation s'ils sont trop nombreux.

Enfin, ce type d'alliage présente relativement facilement une stabilisation de la martensite. Ce terme sera développé un peu plus loin. Signalons simplement que la stabilisation de la martensite désigne le fait que la phase martensitique se transforme en austénite plus difficilement (températures de transformation austénitiques plus élevées)

b) Eléments d'addition

L'élément ajouté est généralement du Nickel, qui permet en très faible dose d'améliorer la trempabilité et la tenue au vieillissement de l'alliage [35] notamment en diminuant la proportion de la martensite susceptible de se stabiliser.

II-3.1.2 CuAlNi

a) Aspect métallurgie

Les compositions usuelles sont, en poids, 13 à 14% et 3 à 4% de Ni. Les températures M_s varient alors de 60 à 200°C. Ainsi, ils ont une meilleure tenue à haute température que CuZnAl, mais, s'ils sont produits avec un M_s inférieur à 60°C, ils sont alors très fragiles. Les traitements thermiques sont assez proches de ceux du CuZnAl. Et comme pour cet alliage, l'exposition à des températures élevées provoque l'apparition de précipités. On peut également avoir une stabilisation de la martensite par les lacunes de trempe [36]. L'inconvénient majeur des alliages CuAlNi est qu'ils ne sont pas malléables à température ambiante et ne peuvent être mis en forme qu'au-dessus de 600°C.

II-3.1.3 CuAlBe

Ces alliages peuvent avoir des températures de transformation basses (M_s entre 200 et +60°C) tout en conservant une bonne tenue aux températures élevées si leurs compositions sont proches de l'eutectoïde. La transformation est peu affectée par exemple par un maintien de 100h à 260°C, même si on observe une diminution de l'effet mémoire double sens [20]. Ce type d'alliage est très récent. Ainsi il est aujourd'hui encore très peu utilisé dans des applications.

II-3.2 LES ALLIAGES BASE FER

Les aciers à mémoire de forme ne font pas encore l'objet d'application. De manière générale, l'hystérésis et l'étalement de transformation dans le cas de ces alliages sont importants. La transformation est rarement thermoélastique, elle ne l'est que dans le cas de Fe-Pt et Fe-Pd. Le changement de volume entre l'austénite et la martensite, la diffusion d'atomes interstitiels, et des transformations d'ordre magnétique gênent l'obtention d'une transformation réversible [37]. Il existe différents types de martensite dont certaines sont susceptibles, comme la phase ϵ , de présenter un effet mémoire de forme simple après formation de martensite sous contrainte ([38, 39]). Selon les alliages et les traitements initiaux, la recouvrance de la déformation peut être totale ou partielle. Cet effet mémoire de forme est cependant beaucoup plus faible que dans les bases cuivre, et dépasse rarement les 2%. Enfin il faut noter que la martensite thermique, dépendant de la structure du matériau, est différente de la martensite de déformation [40, 41].

II-3.3 LES ALLIAGES BASE Ti-Ni

II-3.3.1 Quelques caractéristiques de l'alliage TiNi

L'alliage à mémoire de forme TiNi est proche de la composition équiatomique. Cet alliage a été découvert par W.J.Buhler et R.Wiley en 1961 lors d'une recherche concernant dix composés intermétallique utilisables pour la fabrication de nez de missiles appelé Nitinol [44]. Parmi les différentes classes d'alliage à mémoire de forme connues, l'alliage TiNi demeure actuellement dans les plus performantes. Les secteurs d'application potentielle peuvent être divisés en quatre principaux domaines: les connecteurs, les activateurs thermiques et électriques, les produits superélastiques et les amortisseurs. Ses principaux avantages sont [42]:

- une bonne tenue mécanique.
- des propriétés thermomécaniques intéressantes.
- un comportement en fatigue nettement supérieur à celui de ses principaux concurrents (les alliages à base Cu).

- des propriétés chimiques satisfaisantes, comme sa bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion en milieu marin.
- Et même si leur biocompatibilité est toujours sujette à caution un certain nombre d'applications médicales existent à ce jour.

L'inconvénient majeur que présente cet alliage est lié à sa mise en œuvre délicate et donc à son coût. Du fait de la dureté du matériau, des techniques sophistiquées comme l'électroérosion, découpe par jet d'eau et usinage laser, doivent être envisagées pour la réalisation de pièces de géométrie complexe, ce qui engendre des coûts de production élevés. Les principales propriétés associées à la transformation martensitique des alliages à mémoire de forme sont la pseudo-élasticité et l'effet mémoire de forme. Cependant, il existe un grand nombre d'autres propriétés qui changent lors de la transformation martensite-austénite. Le tableau 3 réunit quelques propriétés du TiNi pour les deux phases.

PROPRIETES	AUSTENITE	MARTENSITE
Température de fusion (°C)	1310	
Densité à 20°C (g/cm ³)	6,55	6,47
Enthalpie de transformation (J/g)	~ 28	~ 28
Conductibilité thermique (W/m°C)	18	8,6
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ /°C)	11	6,6
Résistivité électrique à 20°C (10 ⁻⁶ Ωm)	1,0	0,8
Température de transformation M _s (°C)	-200 à +80 (60 °C pour Ti ₅₀ Ni ₅₀)	
Hystérésis (°C)	~ 30	
Effet mémoire simple sens maximum (%)	monocristal: 8	
Déformation superélastique (%)	monocristal: 10 - polycristal: 4	
Contrainte de réversion maximale (MPa)	700	
Limite d'utilisation (maintien 1h) (°C)	400	
Tenue en corrosion	identique inox 300	
Module de Young (GPa)	90	
Limite élastique (MPa)	20 – 800	150 – 300
Résistance mécanique maximale R _m (MPa)		800 – 1100
Allongement à rupture (%)		15-40
Dureté (Hv)	~ 300	~ 200

Tableau 3: Propriétés physico-chimiques et thermomécaniques de l'alliage Ti Ni [42].

Une comparaison entre les caractéristiques des alliages à mémoire de forme (base cuivre et base TiNi) peut être déduite des travaux de Melton et Wu [43]. Les propriétés des différentes catégories d'alliages à mémoire de forme sont résumées dans le tableau 4 ci-dessous:

PROPRIETES	TiNi	CuZnAl	CuAlNi	CuAlBe
Masse volumique (10^3 Kg/m^3)	6,5	7,5	7,5	7,5
Résistivité électrique ($10^{-8} \Omega.m$)	60	8	12	12
Module d'élasticité en traction de l'austénite (10^4 MPa)	9	7	7	7
Module d'élasticité en cisaillement de l'austénite (10^4 MPa)	3,5	2,5	2,5	2,5
Limite de rupture (MPa)	800 à 1000	300 à 600	400 à 700	400 à 700
Température maximale d'utilisation ($^{\circ}\text{C}$)	300	130	250	250
Température de transformation M_s ($^{\circ}\text{C}$)	-200 à 100	-200 à 80	60 à 200	-200 à 100
Déformation maximale en traction (%)	8	4 à 6	4 à 6	4 à 6
Conductivité thermique (J/K.m.s)	10	120	75	75

Tableau 4: Comparaison des différentes propriétés des alliages à mémoire de forme [44].

II-3.3.2 Diagramme d'équilibre

Parmi les différentes phases que présente l'alliage binaire Ti-Ni, seul le composé intermétallique proche de la stoechiométrie (49 à 54% at de Ni) présente une transformation martensitique avec des propriétés de mémoire de forme. En effet, la phase haute température β , type β_2 (Cs-Cl), qui présente une transformation martensitique, correspond sur le diagramme de phase (figure 16) à une zone proche de la composition équiatomique [44]. On peut remarquer sur ce diagramme d'équilibre que le domaine d'existence de la phase Ti-Ni équiatomique est relativement étroit. Cependant il est à noter, que pour cette composition, le diagramme d'équilibre Ti-Ni reste assez controversé.

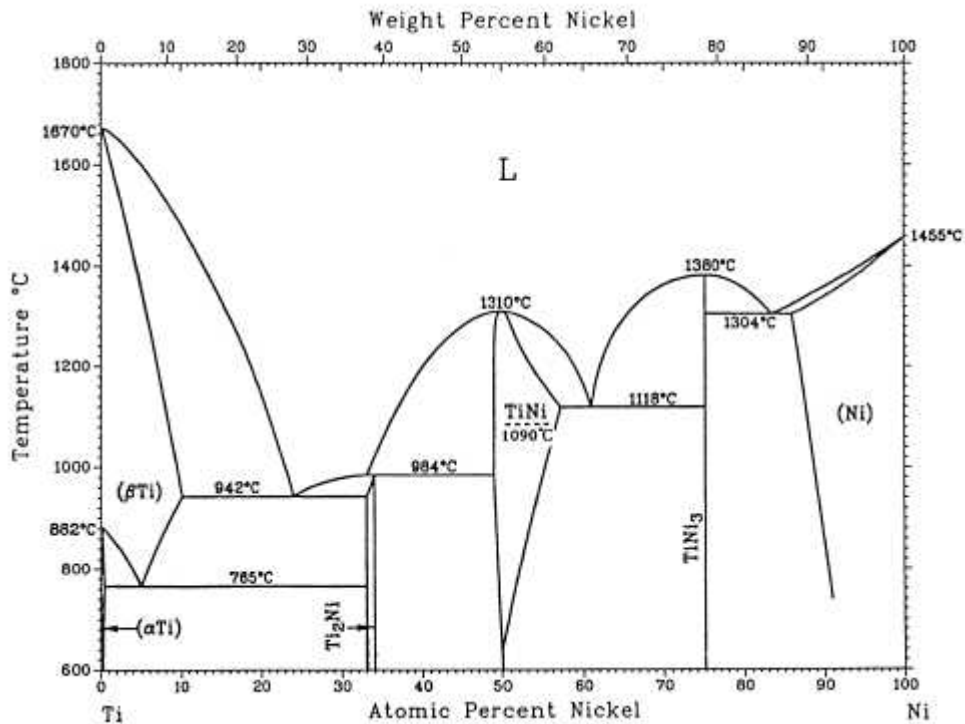


Figure 16: Diagramme de phase du Ti-Ni [45].

La figure 17 représente trois propositions [37] dont les auteurs sont à peu près d'accord sur la partie supérieure du diagramme ($T > 800^{\circ}\text{C}$), mais des différences apparaissent à plus basses températures. Notamment, on peut noter que la phase β (50-50) est stable jusqu'à la température ambiante pour les propositions (1) et (3) tandis que la proposition (2) indique une décomposition eutectoïde de cette phase à 640°C . D'après les diagrammes (1) et (3), une trempe depuis la phase haute température n'est plus exigée vu la stabilité de la phase β jusqu'à la température ambiante, alors que pour le diagramme (2) elle reste nécessaire. Néanmoins, la décomposition est très lente, (un mois à 630°C induit seulement une décomposition partielle) et un refroidissement à l'air est suffisant pour ne déceler aucune précipitation.

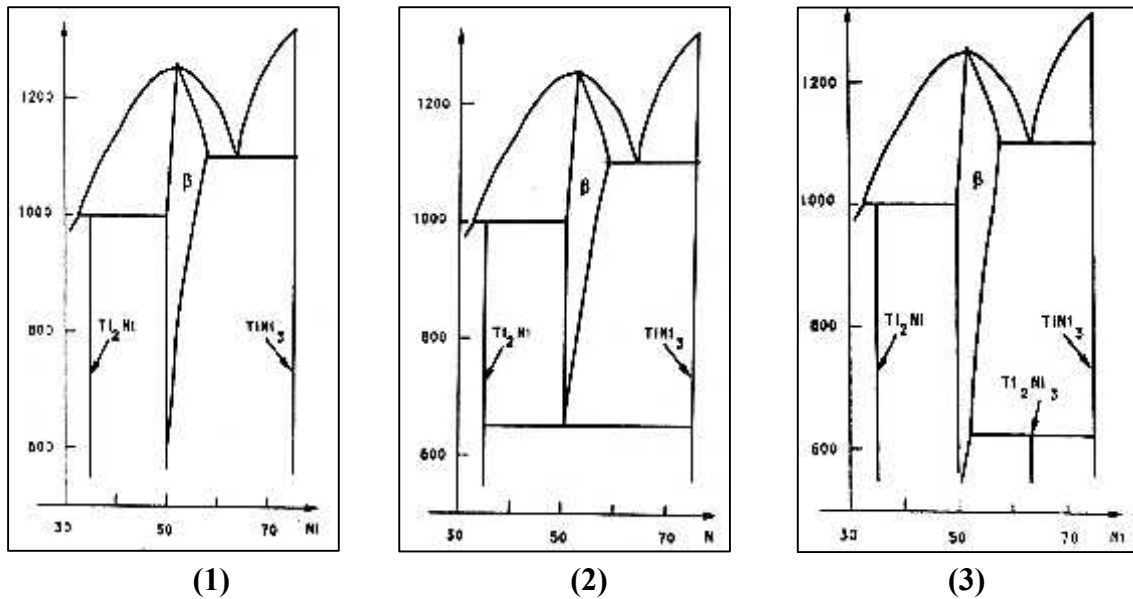


Figure 17: Trois résultats relatifs au diagramme d'équilibre Ti-Ni [46].

Pour la composition équiatomique, la température M_s est de l'ordre 60 à 70°C. Elle évolue en fonction de la composition comme le montre la figure 18.

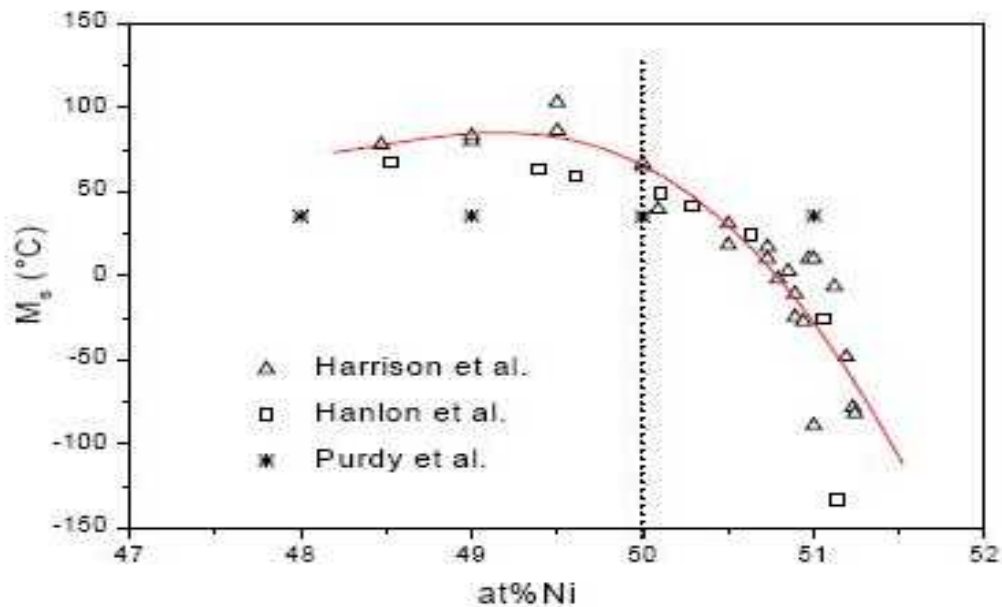


Figure 18: Evolution de la température de transformation M_s en fonction de la teneur en Ni [46].

Lorsque la concentration en Ni est inférieure à 50at%, la température M_s est pratiquement constante. Ceci peut être expliqué par la présence du mélange $Ti_2Ni + \beta_{50-50}$ à haute température et la solution solide conserve la même température de transformation alors que les précipités de Ti_2Ni peuvent être considérés comme inertes. Pour la composition surstœchiométrique en Ni. La température M_s évolue vers les basses températures.

II-3-3.3 Phénomène de précipitation

La précipitation est très liée aux effets de composition. Les alliages surstoechiométriques en nickel sont particulièrement sensibles aux phénomènes de précipitation. En effet, Nishida et Honma ont mis en évidence les phénomènes de précipitations dans cinq types d'alliages de Ti-Ni dont la composition nominale est Ti-50.1, 50.3, 50.6, 51.0 et 51.8at%Ni [47]. Miyazaki et Otsuka viennent confirmer ce phénomène dans un alliage contenant 50.6at%Ni [48].

Nishida et ses collaborateurs ont montré que dans un alliage binaire $Ti_{48}Ni_{52}$, la formation des précipités est séquentielle et contrôlée par un phénomène de diffusion. Sur la base de ces résultats un diagramme Température-Temps-Transformation "T.T.T" a été déterminé décrivant le comportement au cours des traitements thermiques.

Le phénomène de précipitation a des conséquences sur le comportement de l'alliage Ti-Ni. En effet, Wu et al. ont montré que pour l'alliage en solution solide ou lors des premiers stades de vieillissement, la transformation de la phase martensitique apparaît à basse température en favorisant l'apparition d'une deuxième phase dite phase R [49]. Un recuit à $-600^{\circ}C$ favorise la formation de précipité $TiNi_3$ ou Ti_2Ni_3 et appauvrit donc la matrice en Ni. Ainsi, la phase β évolue vers la composition stœchiométrique, ce qui restaure un comportement proche de celui du Ti-50at%Ni. Une étude a notamment été effectuée sur ce sujet [50]. L'effet des précipités a été également observé sur le comportement mécanique et par conséquent, sur le comportement pseudoélastique et l'effet mémoire de forme [51, 52].

II-3-3.4 Effet des éléments d'addition

Nous avons évoqué l'influence des impuretés sur le comportement de la transformation. Dans ce cas, les effets sont dus à la substitution d'un troisième élément métallique soit au Ti soit au Ni. L'intérêt majeur est d'abaisser ou d'augmenter les températures de transformations suivant le domaine d'application. Une discussion assez générale sur les effets liés à l'adjonction d'un troisième élément a été faite par Kolomytsev [53]. Honma et al ont montré que l'ajout des éléments de transition de la série 3d (V, Cr, Mn, Fe et Co) abaisse la température M_s (figure 19). Par exemple, le fer diminue la température M_s de $52^{\circ}C/at\%Fe$ [54]. Des études plus récentes menées par Jordan et Lamicol sur l'effet du Co montrent notamment la diminution de la température M_s [55, 56]. L'ajout du Cu influe moins sensiblement sur la température M_s , elle oscille entre $45^{\circ}C$ et $75^{\circ}C$ selon la composition [57]. Olier montre que les éléments Zr et Hf permettent d'augmenter significativement la température M_s jusqu'à $200^{\circ}C$. Il faut noter que ces éléments d'addition influencent non seulement le comportement de la transformation mais également le comportement mécanique (fragilité notamment).

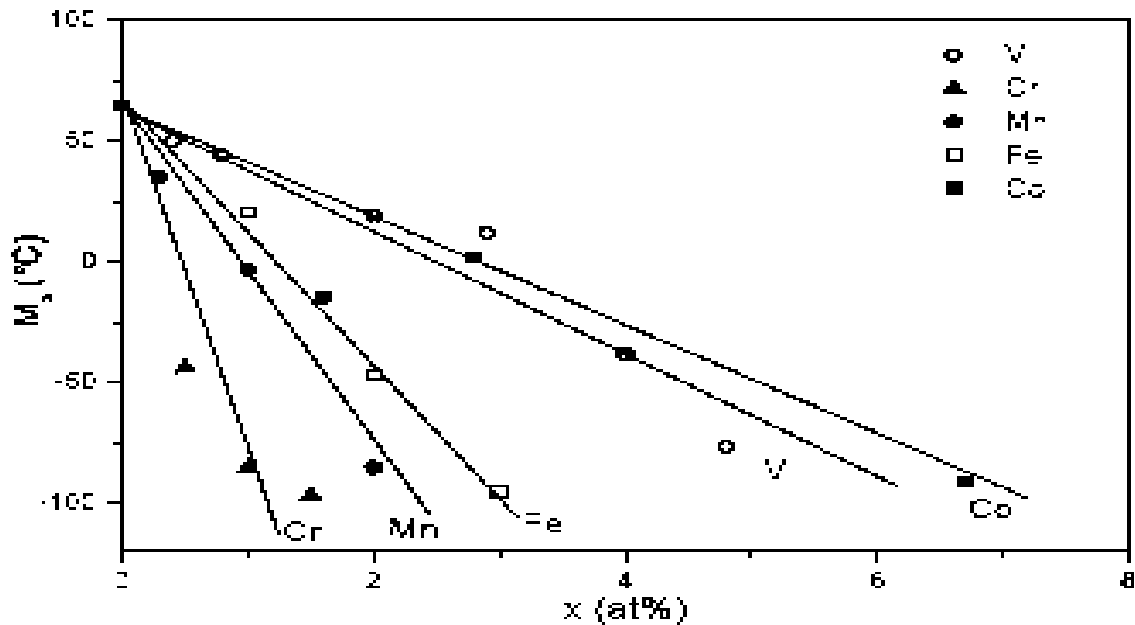


Figure 19 : Effet des additifs en métal de la transition 3d sur la température M_s .

II-3.3.5 Aspect physique

a) La transformation martensitique des Ti-Ni

Dans les alliages base Ti-Ni, deux types de transformations peuvent être observés [58-62]:

** Austénite $\leftrightarrow$ Martensite

** Austénite $\leftrightarrow$ phase R $\leftrightarrow$ Martensite

Différentes techniques d'analyse structurale (microscopie électronique en transmission, diffraction de rayon X, ...) ont été utilisées pour mettre en évidence les structures des différentes phases. La phase mère ou austénite des alliages Ti-Ni possède une structure cubique simple ordonnée de type B_2 ou CsCl [63, 64]. Cette phase n'est stable que pour une gamme de composition très proche de la composition équiatomique (figure 17).

Plusieurs auteurs [65-68] ont tenté de déterminer la structure de la phase martensitique relativement complexe et sensible à la composition chimique. Bühner et ses collaborateurs ont réussi à obtenir des résultats complets et ils ont confirmé la structure monoclinique de type B_{19} [68]. Kudoh et al. ont confirmé le groupe d'espace et ont affiné les paramètres atomiques.

La phase R apparaît au refroidissement avant la phase martensitique dans certaines conditions qui seront décrites plus loin. Elle possède une structure rhomboédrique qui résulte d'une déformation de réseau cubique de la phase austénitique. Récemment, Hara et al. ont déterminé la structure cristallographique ainsi que le groupe d'espace de la phase R [69].

b) La transformation prémartensitique

La phase R est également désignée par le terme de phase prémartensitique ou phase intermédiaire puisqu'elle se produit avant la phase martensitique. Hwang et ses collaborateurs ont montré que la transformation prémartensitique se déroule en deux étapes: Austénite-Incommensurable- Commensurable. La transition de phase austénite $\rightarrow$ incommensurable est du deuxième ordre [70, 71]. Si le refroidissement continu, la transition incommensurable $\rightarrow$ commensurable se produit donnant naissance à une structure rhomboédrique ou phase R. Cette transition est du premier ordre [72] et son apparition nécessite une auto-accommodation [73]. Elle a toutes les caractéristiques d'une transformation martensitique thermoélastique. La phase R et la phase martensitique sont deux transformations compétitives. Ainsi, les facteurs et les conditions qui diminuent pertinemment la température de transformation M_s favorisent l'apparition de la phase R. Comme paramètres favorisant l'apparition de la phase prémartensitique R, on peut citer:

**** Addition d'un troisième élément [74-76].**

**** Introduction de précipités après un traitement de mise en solution et vieillissement des alliages Ti-Ni riches en Ni [75].**

**** Introduction de défauts cristallins produits par le cyclage thermique ou la mise en forme suivie d'un recuit aux températures au-dessous de la température de «cristallisation» [77].**

c) La transformation martensitique

La transformation martensitique résulte soit de la transition B_2 - B_{19} , soit de la transition R - B_{19} . Elle se produit par un processus d'auto-accommodation afin de minimiser la déformation macroscopique sous une morphologie triangulaire consistant en trois variantes autour d'un des pôles $\{100\}_b$ [78]. Les plans d'habitat qui existent entre les variantes dans le triangle correspondent à des modèles de maclages [79].

II-3.3.6 Aspect mécanique

a) Traitements thermomécaniques

Les alliages Ti-Ni sont fortement sensibles à la composition chimique. Toutefois, ils dépendent non seulement de ce paramètre intrinsèque mais aussi de l'histoire thermomécanique. Les traitements thermomécaniques peuvent impliquer trois transformations à l'état solide [80]:

- un changement local de la composition chimique (précipitation),
- un processus partiel ou total d'annihilation de défauts (restauration, recristallisation),
- une transformation structurale de phase.

Les alliages Ti-Ni peuvent présenter une combinaison de ces trois réactions. L'annihilation des défauts par restauration et recristallisation ou le début de la dissolution des précipitations sont d'une importance capitale pour les propriétés structurales (par exemple la dureté) et les propriétés fonctionnelles (par exemple les températures de transformation). Plusieurs traitements thermomécaniques peuvent être envisagés selon la but recherché. Le cyclage thermique (sans contrainte appliquée) et thermomécanique (avec contrainte appliquée) impliquent la réaction b et c. Sur ce point, les observations expérimentales montrent un changement microstructural dû à l'introduction de dislocations. Leur densité augmente avec le nombre de cycles. Ce changement se traduit par l'apparition d'une transformation en deux étapes au refroidissement (austénite $\rightarrow$ phase R $\rightarrow$ martensite) [77, 81, 82]. D'autres auteurs se sont intéressés à l'effet du cyclage sur les propriétés mécaniques. De Araujo, a montré que le cyclage thermomécanique jusqu'à une certaine contrainte appliquée (75 et 125MPa) faisait augmenter l'EMDSA de l'alliage Ti-Ni-Cu avec 5at% Cu. Cet effet se dégrade après 20 cycles pour une contrainte appliquée plus forte (350MPa). Le changement des caractéristiques pseudoélastiques de l'alliage base Ti-Ni a été étudié par Miyazaki et ses collaborateurs. Ces auteurs ont montré que la contrainte critique d'induction de la martensite et l'hystérésis ont tendance à décroître avec l'augmentation du nombre de cycles.

b) Mise en forme

Souvent la mise en forme des alliages Ti-Ni se fait par deux voies: à chaud et à froid. Ces deux procédés englobent la réaction (b) et (c) et contribuent à l'histoire thermomécanique de l'alliage. Une utilisation judicieuse de ces alliages passe tout d'abord par la maîtrise et la compréhension de l'effet de chaque paramètre associé à la réaction (b) et (c) autrement dit, à l'histoire thermomécanique subie préalablement.

c) Le travail à chaud

Généralement les alliages Ti-Ni sont aisément travaillés à chaud et plusieurs méthodes existent dans la littérature [83]. Cependant, il existe deux précautions à prendre:

(1) le travail à chaud doit être effectué à des températures au-dessous desquelles la fusion des phases secondaires peut se produire.

(2) l'homogénéisation de l'alliage à une température élevée pendant un temps suffisant afin de mettre certaines phases hors équilibre en solution [83]. Une optimisation des paramètres du travail à chaud est nécessaire pour le bon contrôle du comportement de mémoire de forme. Jean et Tsai montrent que la température optimale est 1000°C [84]. Si la température de la déformation

est basse (par exemple 600°C), la restauration de la microstructure est incomplète pendant la déformation et donc une augmentation rapide de la dureté se manifeste. Plus la température de déformation est élevée et plus la restauration est facile et par conséquent, l'augmentation de la dureté est modérée.

L'effet du travail à chaud sur la transformation martensitique a été étudié par Filipe et Mazanec [85] avec trois nuances de Ti-Ni. Ces auteurs montrent qu'après déformation, la densité de dislocation augmente considérablement ce qui limite la mobilité de l'interface B_2 - B_{19} et modifie les températures de transformation. De ce fait, la phase R apparaît.

d) Le Travail à froid

Contrairement au travail à chaud, l'alliage Ti-Ni est difficile à travailler à froid. Une bonne aptitude à ce processus est obtenue au-dessous de la température M_s [81]. Miyasaki et ses collaborateurs montrent que la déformation à la température M_s , donne une meilleure ductilité [86]. En général, on peut atteindre une réduction de 60% à l'état martensitique [87, 88]. Ainsi, cette déformation dépend fortement de l'état dans lequel le processus est effectué. Treppmann et Hornbogen distinguent plusieurs températures pour lesquelles résultent des comportements différents pendant les traitements thermomécaniques [89].

Lin et ses collaborateurs ont montré que le laminage à froid à une température inférieure à M_f stabilise la martensite et suivant le taux de déformation introduit, la martensite présente plusieurs morphologies illustrées par la figure 20 [90]. La microstructure contient alors une densité importante de défauts qui entraînent un durcissement [91]. Ceci affecte la température M_s et par conséquent, induit la phase R [92-93]. Il en résulte également une modification des propriétés mécaniques. Il s'agit d'une diminution du plateau lié à la transformation "martensite induite sous contrainte" ou même une disparition complète du plateau pour un taux de déformation élevé. L'effet se traduit par une difficulté du processus accommodation réorientation des variantes de martensite [94].

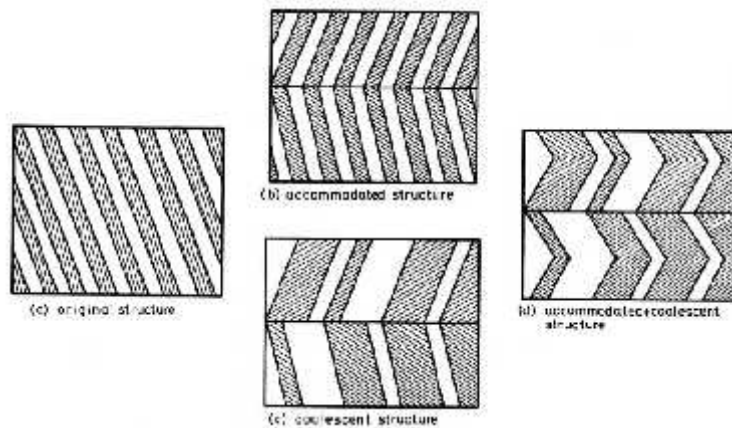


Figure 20: Illustration des morphologies de la martensite dans un alliage $Ti_{50}Ni_{50}$ après différents stades de déformation.

- (a) structure originale non déformée,
- (b) structure accommodée,
- (c) structure coalescente,
- (d) structure accommodée et coalescente.

Le laminage à froid est souvent suivi par un traitement thermique. Lin et Wu ont étudié l'effet des traitements de recuits sur les propriétés mécaniques. Ils ont proposé trois régions de températures schématisées sur la figure 21.

La région I correspond à un recuit inférieur à 200°C et dont la martensite stabilisée par laminage persiste. Dans la région II, la température de recuit varie entre 200°C et 600°C , la martensite stabilisée s'élimine due à un recouvrement graduel du processus accommodation réorientation. Toutefois, les dislocations induites par déformation plastique subsistent et favorisent une transformation en deux étapes. Ceci a été également détecté par d'autres auteurs [95]. La région pour laquelle la température est supérieure à 600°C , elle correspond au domaine de la recristallisation.

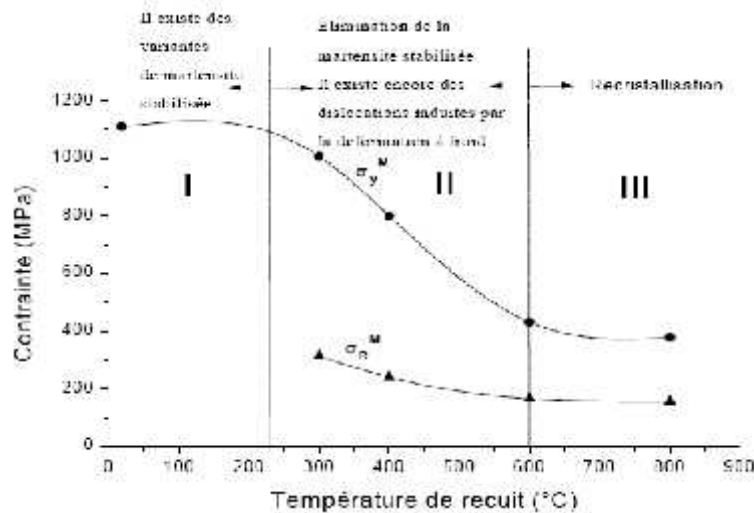


Figure 21: Evolution des contraintes caractéristiques de la transformation en fonction des recuits.

En résumé, les traitements thermomécaniques (déformation plastique + recuit) conduisent à un changement du comportement de la transformation martensitique. Pour optimiser ces traitements, il est nécessaire d'avoir une meilleure connaissance du comportement de la transformation martensitique pour un large éventail de températures et de temps de recuit. Cela n'a pas été systématiquement étudié. Une corrélation des changements microstructuraux avec la réponse macroscopique de la transformation martensitique est nécessaire. Ceci inclut le rôle des dislocations sur le comportement de la transformation, les structures de dislocations développées par les divers processus de restauration et de recristallisation. C'est dans cet axe que notre étude s'oriente: il s'agit d'effectuer une étude sur l'effet des traitements thermiques après déformation à froid du Ti-Ni, de déterminer les changements microstructuraux et leurs conséquences sur les transformations martensitique et phase R.

II-4 APPLICATIONS DES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME

Les différents types d'alliages à mémoire de forme, (base cuivre, base TiNi,...) présentent un grand intérêt dans divers domaines. Leurs applications sont généralement basées sur leurs caractéristiques spécifiques qui découlent de leur propriété:

- ▶ Effet mémoire de forme simple
- ▶ Effet mémoire de forme double sens
- ▶ Superélasticité
- ▶ Amortissement.

II-4.1 APPLICATIONS BIOMEDICALES

C'est un domaine en pleine expansion, beaucoup d'applications ont vu le jour et beaucoup d'autres sont à venir. Voici un aperçu des produits existants utilisant les propriétés des Alliages à Mémoire de Forme:

***Arche pour appareil dentaire:** les arches sont faites en Ni-Ti (Nickel-Titane) du fait de sa biocompatibilité. Le fil constituant l'arche utilise la superélasticité de cet alliage. Ainsi, le fil s'adapte mieux à la denture du patient et de plus les efforts répartis sur celle-ci sont beaucoup plus homogènes. Enfin, cela espase les visites chez l'orthodontiste pour le contrôle de la tension du fil.



Planche 1: Arche pour appareil dentaire

***Agrafes:** les agrafes sont des implants pour consolider une fracture osseuse, elles aussi sont faites en Ni-Ti (Nickel-Titane). C'est l'effet simple sens des AMF qui est exploité. Elles possèdent une forme à la température du corps humain ce qui permet à l'os de se ressouder plus facilement.



Planche 2: Agrafes

***Stent:** ce composant est également en Ni-Ti, il utilise l'effet simple sens : il se déploie à la température du corps humain. Il permet aux personnes ayant des problèmes vasculaires d'éviter l'obstruction d'un vaisseau ou d'une artère.

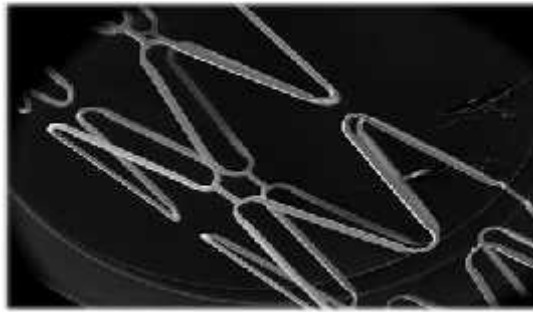


Planche 3: *Photo illustrant un Stent.*

***Instrumentation pour la chirurgie:** elle utilise également le Ni-Ti, ce sont généralement des fils guides ou des endoscopes.



Planche 4: Instrumentation pour la chirurgie

II-4.2 APPLICATIONS AEROSPATIALES

L'exploitation des Alliages à Mémoire de Forme dans les domaines que sont l'aéronautique et l'aérospatial ne cesse de se développer. Voici un bref aperçu des applications envisageables:

Manchon d'accouplement: ce fut la première exploitation des propriétés des AMF. Le réel succès des manchons s'explique certainement par le fait que la mémoire de forme était, pour le raccordement de tubes en titane, la seule solution. En effet, les circuits hydrauliques des avions de combat F-14 sont en titane et de nombreux problèmes de raccordement se posaient, suite à la mauvaise soudabilité du matériau. Les manchons en nickel-titane ont permis de contourner cette difficulté de façon simple et efficace. Au refroidissement, le composant en alliage à mémoire de forme acquiert sa forme basse température (augmentation du diamètre de passage). Retour à température ambiante, l'AMF retrouve sa forme initiale. Il en résulte une force de contact importante responsable du maintien des tubes avec une parfaite étanchéité.

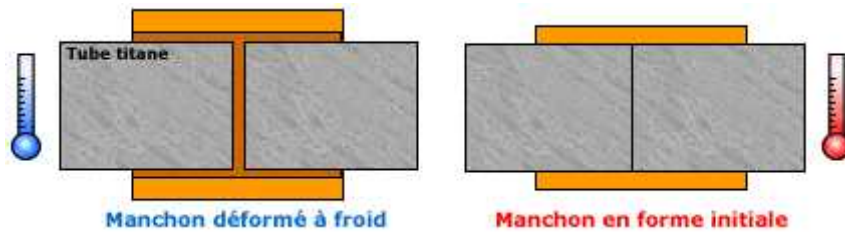


Planche 5: Manchon d'accouplement

Dispositif Frangibolt: ce système est utilisé dans l'aérospatial afin de remplacer les systèmes de désaccouplement pyrotechnique (mauvais pour les structures). La pièce en Alliage à Mémoire de Forme est chauffée, ce qui occasionne une reprise de forme initiale et exerce une pression sur le boulon qui se rompt, et donc désolidarise un ensemble.

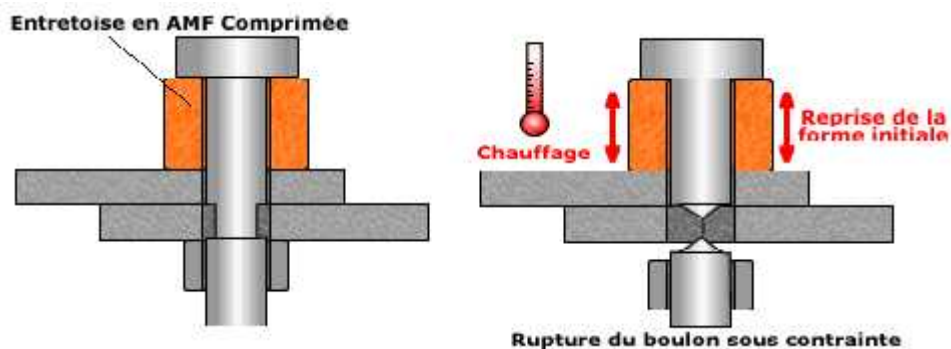


Planche 6: Dispositif Frangibolt

Panneaux solaire: certains panneaux solaires de satellites utilisent des composants en AMF simple sens. Une fois dans l'espace, le panneau se déploie (en appliquant une source de chaleur).

Ouverture d'une trappe sur SOJOURNER: le premier robot envoyé sur Mars possédait un activateur électrique à mémoire double sens (en nitinol) afin d'ouvrir une trappe, derrière laquelle se trouvait un panneau solaire.

II-4.3 APPLICATIONS AUTOMOBILES

On peut citer quelques avantages de composants en Alliage à Mémoire de Forme (AMF) dans le secteur automobile:

- *Faible encombrement,
- *Meilleure intégration des composants, silencieux,
- * peu de composants pour un système donné.

Ils peuvent ainsi servir d'activateurs électriques (déclenchement par un passage de courant) ou thermiques (déclenchement par variation de température).

II-4.4 APPLICATIONS TEXTILES

Quelques applications utilisant les propriétés des Alliages à Mémoire de Forme ont vu le jour, la plus connue étant les baleines de soutien-gorge. Voici quelques applications:

* **Soutien-gorge:** les baleines utilisant la superélasticité des AMF permettent d'avoir un meilleur confort pour la personne portant un tel soutien-gorge. De plus, les baleines ne se déforment pas lors du lavage en machine.

* **Chapeau:** l'utilisation d'un alliage superélastique permet d'avoir un meilleur maintien du chapeau; il ne se déforme pas ou reprend plus facilement sa forme, et cela améliore le confort.

***Lunetterie:** L'utilisation des AMF dans la lunetterie est également un grand succès. Exploitant la superélasticité des AMF, les lunettes sont beaucoup plus résistantes. Les lunettes existent en Ni-Ti ou en alliage cuivreux ; avec un avantage certain pour ce dernier du fait d'une plus grande flexibilité.



Planche 7: La lunetterie

II-4.5 AUTRES EXEMPLES D'APPLICATIONS

* **Architecture:** l'application majeure dans ce domaine est l'utilisation d'AMF pour concevoir des structures anti-sismiques. On l'utilise principalement dans la réfection de monuments historiques (église,...) se trouvant dans une zone à risque.

* **Sécurité:** Plusieurs systèmes ont vu le jour dans ce domaine tels que:

> **Des trappes d'évacuation de fumée pour des locaux (immeuble, usine)**

un actionneur en Alliage à Mémoire de Forme Double Sens (EMDS) déclenche l'ouverture de la trappe dès que la température critique est dépassée (incendie). Le retour à une température normale provoque la fermeture de la trappe.

> **Des valves de circuit de gaz,** un ressort en AMF simple sens se déclenche dès que la température augmente (incendie), ce qui coupe l'arrivée de gaz et évite toute explosion. Il faut réarmer la valve manuellement.

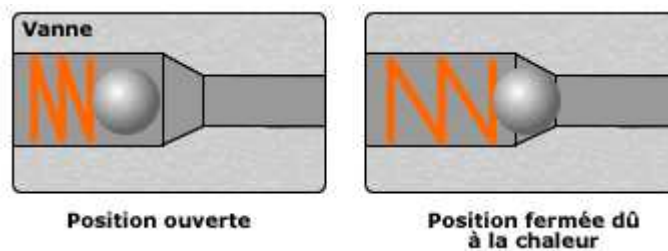
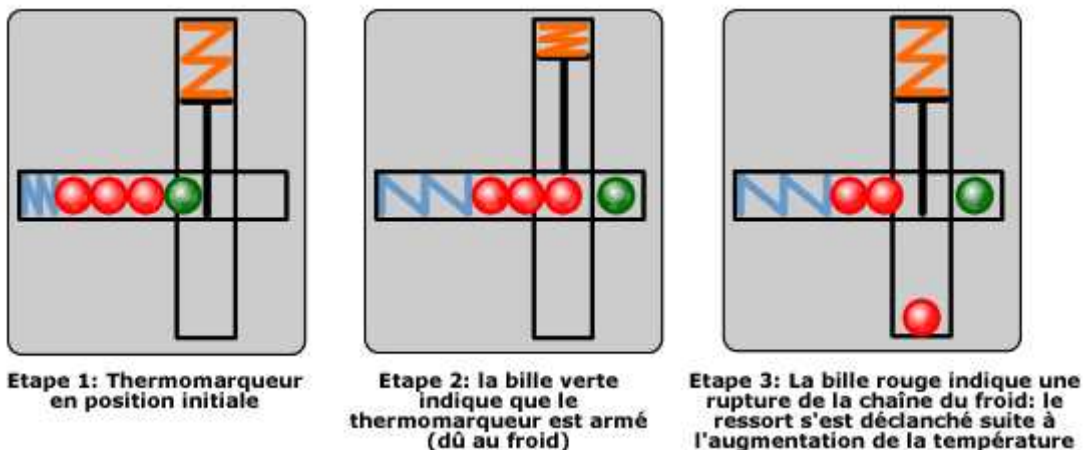


Planche 8: Des valves de circuit de gaz

* **Alimentaire/Paramédical:** Le "Thermomarqueur" permet de détecter les ruptures sur les chaînes de froid. Un ressort en alliage à mémoire de forme double sens laisse passer, lors d'une augmentation de chaleur, une petite bille rouge. Le principe est expliqué sur la planche suivante.



CHAPITRE - III -

CHAPITRE - III -

PROCEDURES

&

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III-1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous allons présenter la méthodologie expérimentale et les techniques utilisées pour ce travail de recherche. Nous commençons par présenter l'alliage étudié ainsi que les différents traitements thermiques employés. Ensuite, nous décrivons les techniques utilisées et les appareillages développés ou modifiés pour cette étude.

III-2 ALLIAGE ET TRAITEMENTS THERMIQUES UTILISES

III-2.1 PROTOCOLE D'ETUDE

Il existe plusieurs études qui ont été effectuées pour préciser l'influence des traitements thermomécaniques sur le comportement de la transformation martensitique dans l'alliage TiNi [96-101]. Ces travaux ont montré que ces traitements favorisaient ou non l'apparition de la transformation martensitique et/ou prémartensitique.

C'est dans ce cadre que s'insère notre travail: à cet effet, on a utilisé une série d'échantillons traités à différents traitements thermomécaniques.

Dans un premier temps, on a vérifié l'effet du temps de recuit sur la manifestation de la phase R, qui apparaît après un traitement thermomécanique adéquat [100-105]. Dans un second temps, on a étudié l'influence de la température de recuit et le taux d'écrouissage sur les points de transformation.

III-2.2 CHOIX DE L'ALLIAGE

Pour cette étude, nous avons choisi de travailler sur des fils d'alliage base TiNi de composition chimique proche de la composition équiatomique produit par la firme «Mémométal». Cet alliage a été élaboré par le procédé de fusion à l'arc. A la réception de l'alliage, ce dernier présente une transformation complètement bloquée. Un traitement d'homogénéisation à 650°C pendant 1 heure permet de débloquent la transformation et donne, comme points de transformation déduits des mesures de DSC et selon la norme Afnor [1] les résultats suivants:

$$M_s=32^{\circ}\text{C}$$

$$A_s=60^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta H^{(M-A)} = 24,65 \text{ J/g}$$

III-2-2.1 Tréfilage du fil

L'état microscopique des alliages que nous avons reçus n'étant pas parfaitement connu, nous avons donc réalisé les traitements thermomécaniques suivants sur l'ensemble des échantillons que nous avons utilisé avant toute mesure:

1. Un traitement thermique d'homogénéisation qui consiste en un maintien d'une heure à 650°C.
2. Une déformation induite par tréfilage à l'état martensitique (en plusieurs passes) pour obtenir au final des taux de déformation de 15, 20 ou 30%.
3. Différents traitements thermiques de recuit d'une heure à 270, 460 et 530°C.

III-3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

III-3.1 INTRODUCTION

Dans cette section, nous présentons les deux techniques utilisées pour la caractérisation thermique de la transformation martensitique de notre matériau, à savoir: l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC) et les mesures de résistance électrique (RE). Elles sont considérées, avec la dilatométrie, comme les principales techniques appliquées aux alliages à mémoire de forme (AMF) pour déterminer leurs propriétés physiques. Les techniques de caractérisation des propriétés mécaniques sont classées séparément car les contraintes externes appliquées affectent les mécanismes de la transformation et ainsi modifient le comportement des matériaux et par suite des résultats.

III-3.2 MESURE DE RESISTIVITE

Cette technique est très utilisée pour déterminer les températures de transformation lors d'un changement de phases à l'état solide notamment pour les métaux et les alliages. Le principe de cette méthode est basé sur la mesure des variations de résistance électrique de l'échantillon pendant la transformation. En effet, la transformation martensitique n'entraîne que de faibles variations dimensionnelles, donc les variations de la résistance électrique sont dues principalement à des variations de la résistance de l'alliage. Pour mesurer la variation de résistance électrique, on a utilisé la méthode des quatre points. Le dispositif de mesure mis au point au sein de notre équipe est représenté sur la figure 22.

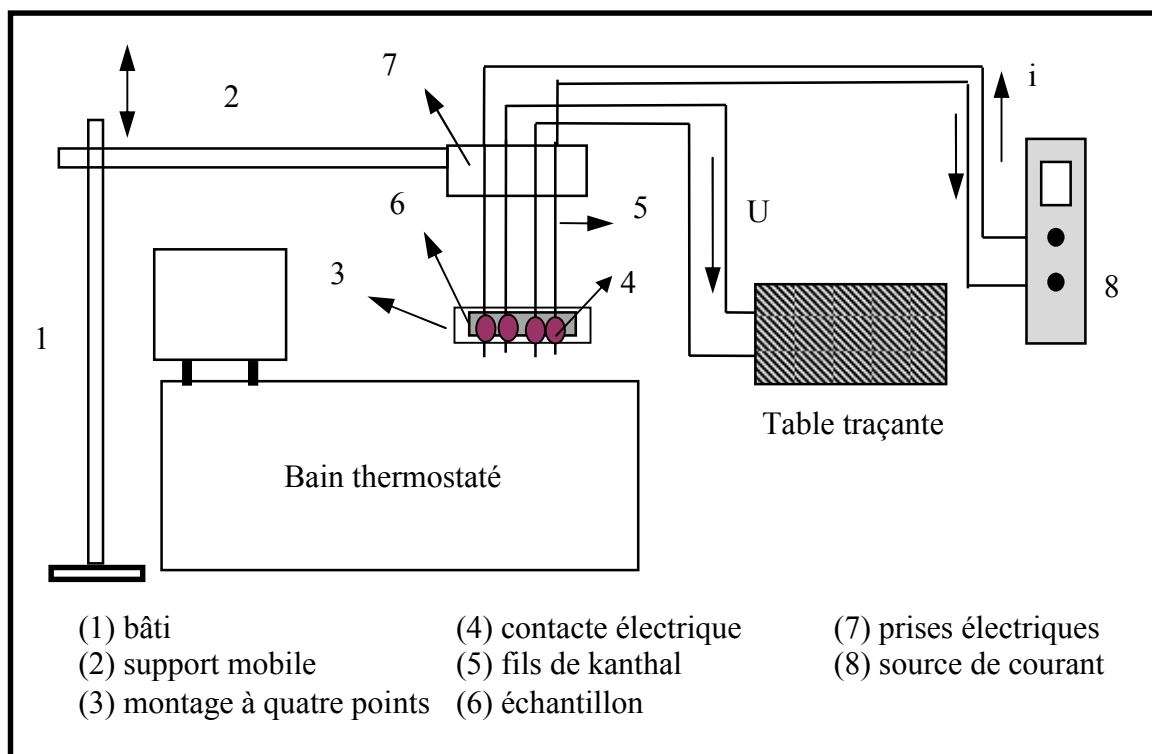


Figure 22: Schéma du dispositif utilisé pour les mesures de résistance électrique.

III-3.3 ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

La méthode de mesure choisie pour déterminer les points et les enthalpies de transformation est la Calorimétrie Différentielle à Balayage. Le dispositif utilisé est un appareil Mettler DSC 30 qui permet des balayages en température entre -170°C et 600°C . Dans notre étude, nous avons choisi de travailler avec des échantillons de masse 30 à 60 mg avec une cinétique de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Cette vitesse est suffisante pour que les transformations directes et inverses soient nettement mises en évidence et elle est assez faible pour avoir un bon équilibre entre la température du creuset (référence) et celle de l'échantillon.

Le principe de fonctionnement de l'appareil est schématisé dans la figure 23. L'échantillon à tester ainsi que la référence (dans notre cas c'est un creuset vide) sont introduits dans une enceinte hermétique, balayée par un gaz inerte (argon) et régulée en température.

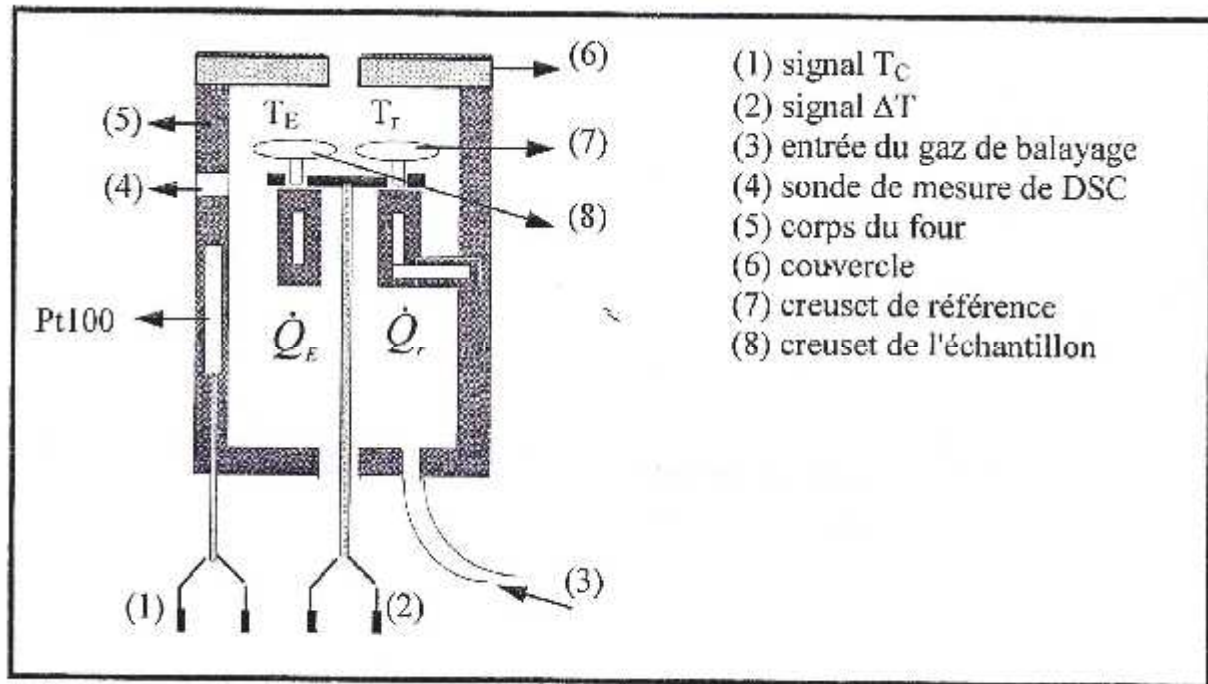


Figure23: Schéma du dispositif de mesure de calorimétrie DSC.

La cellule mesure en permanence la différence de température entre l'échantillon et le creuset de référence. Lorsque l'échantillon subit un changement de phase, le dégagement ou l'absorption de chaleur qui résulte va donner une fluctuation de température ΔT . Par la mesure de cette fluctuation ΔT , on peut estimer le flux de chaleur dégager (ou absorbée) par l'échantillon. Cette opération est réalisée par un ordinateur en tenant compte des différences d'inerties thermiques.

III-3.4 POUVOIR THERMOELECTRIQUE (PTE)

La mesure du pouvoir thermoélectrique (PTE) est une technique très sensible aux phénomènes de mise en ordre et de précipitation. La sensibilité de cette méthode à la composition de l'alliage et à son évolution structurale est grande et son emploi est très aisé. En effet, la mesure est rapide, direct et n'exige pas de dimensions géométriques strictes des échantillons. Le principe de mesure du pouvoir thermoélectrique est décrit ci-dessous.

Le dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique schématisé sur la figure 24 et qui découle de l'effet Seebeck, a été fabriqué au laboratoire MATEIS de L'INSA de Lyon. L'effet

Seebeck est obtenu en réalisant une chaîne de conducteurs formée par deux blocs A et B conducteurs constitués par le métal de référence (Al, Cu ou Fe) et l'échantillon à étudier. Ces deux blocs, isolés électriquement et thermiquement, sont maintenus respectivement aux températures T et $T+\Delta T$ grâce à un système de régulation. L'échantillon est serré sur les blocs par des vis munies d'un embout isolant afin de réaliser un bon contact électrique et thermique. Un thermocouple différentiel délivre une tension ΔV entre les deux blocs. Cette différence de potentiel thermoélectrique ΔV qui apparaît est mesurée par un microvoltmètre et la valeur du pouvoir thermoélectrique ΔS de l'échantillon relative au métal de référence est donnée par:

$$\Delta S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \text{ (}\mu\text{V/K)} \quad \Delta V$$

Les échantillons utilisés dans notre étude se présentent sous forme de fils afin d'obtenir une bonne reproductibilité des mesures. On mesure le PTE d'un échantillon témoin avant chaque opération. Dans notre cas, l'échantillon témoin est un fil d'aluminium pur, de même nature que celui utilisé comme métal de référence), dont le PTE est connu et égal à $-1.6 \mu\text{V/K}$.

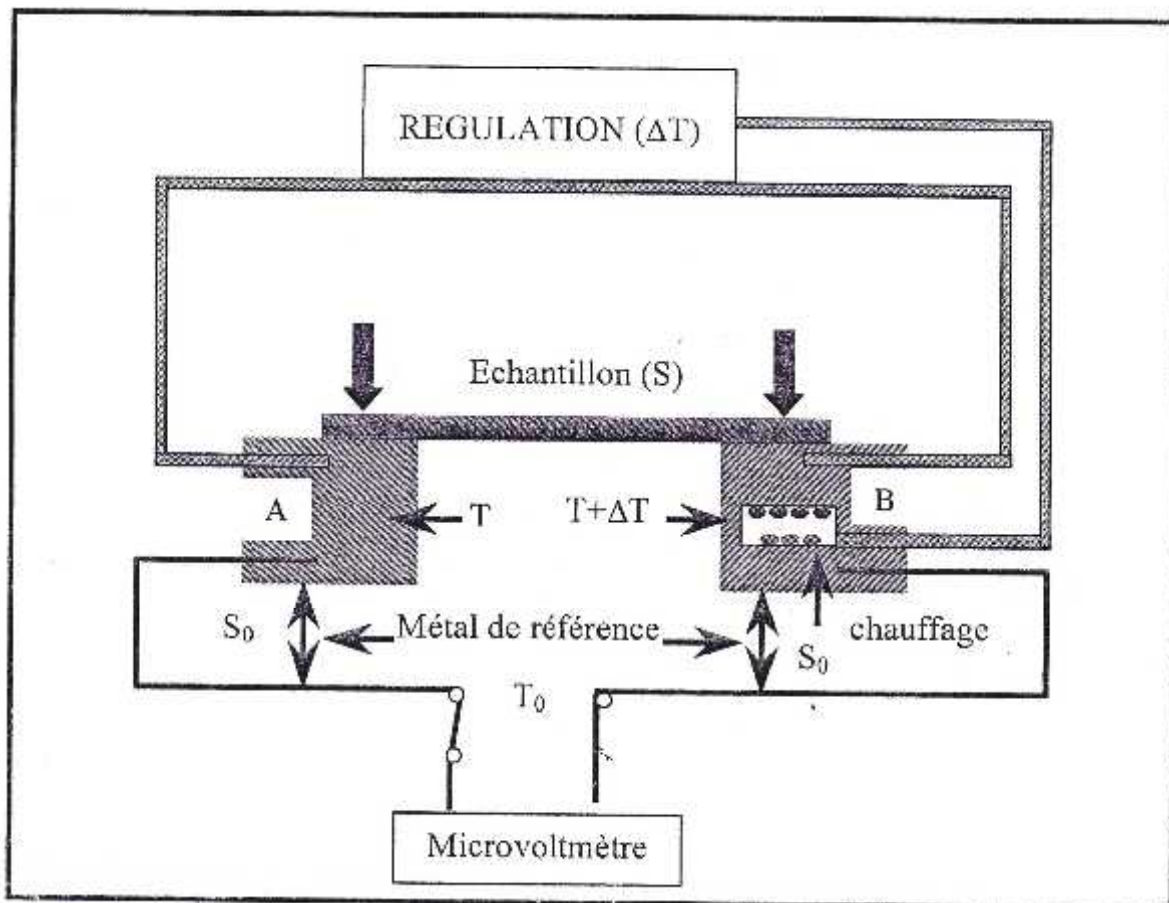


Figure 24: Schéma du dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique (PTE) par la méthode différentielle.

CHAPITRE - IV -

CHAPITRE - IV -

RESULTATS ET DISCUSSION

IV-1- INTRODUCTION

Comme nous l'avons déjà signalé, notre travail consiste à étudier l'effet du taux d'écrouissage ainsi que la température de restauration sur les caractéristiques de la transformation martensitique de l'alliage TiNi équiatomique.

En effet, de nombreux travaux ont étudié l'influence des traitements thermomécaniques sur le comportement de la transformation martensitique dans le cas des alliages base Ti-Ni. Il ressort de ces travaux que pour un certain taux d'écrouissage la transformation martensitique est complètement bloquée à cause des défauts introduits lors des opérations d'écrouissage. Cependant, des traitements de recuits appropriés permettent de débloquent totalement ou partiellement cette transformation. Le choix des traitements thermomécaniques (température-taux de déformation) va dépendre de la séquence de la transformation à étudier. En effet, par exemple un traitement d'une heure à 460°C va permettre de mettre en évidence la présence de la phase R lors du refroidissement et la transformation va se dérouler en deux étapes ($A \rightarrow R \rightarrow M$). Alors qu'un recuit d'une d'une heure à 650°C va donner, au refroidissement, une transformation en une seule étape ($A \rightarrow M$). La présence ou pas de la phase prémartensitique R est donc fortement liée à l'état microstructural du matériau.

Dans notre travail, nous avons préparé plusieurs séries d'échantillons caractérisées par des couples (température-taux de déformation) différents. Ces séries, qui vont correspondre à des réponses différentes, seront caractérisées d'un point de vue thermique, mécanique et microstructurale.

Nous avons adopté les traitements thermomécaniques suivants:

- 1/ homogénéisation à haute température
- 2/ tréfilage à froid
- 3/ recuits à différentes températures, pendant le temps retenu (1 heure) pour

engendrer la transformation martensitique dans nos échantillons.

Sur le plan pratique, nous avons opté pour les traitements thermomécaniques suivants: un taux d'écrouissage de (15, 20 et 30%) suivi par des traitements de recuit à 270, 460 et 530°C pendant un temps de maintien égal à 1 heure. Suite à ces traitements, nous avons suivi l'évolution de la transformation martensitique de l'alliage TiNi équiatomique. Avant d'être écrouis puis recuits une 1 heure à la température choisie, l'ensemble des échantillons subissent au préalable un traitement dit d'homogénéisation qui consiste en un maintien à 650°C pendant 1h suivi d'un refroidissement à l'eau.

Les échantillons ainsi préparés seront caractérisés par différentes techniques: DSC, RE et PTE.

Notre étude a porté sur l'alliage Ti-Ni élaboré par fusion à l'arc de composition chimique proche de la composition équiatomique. L'alliage produit par la firme "Mémométal" se présente sous forme de fil. A la réception de l'alliage, ce dernier présente une transformation complètement bloquée c.a.d aucun pic n'apparaît lors du chauffage ou du refroidissement. Un traitement d'homogénéisation à 650°C pendant 1h permet de débloquent la transformation et donne un seul pic aussi bien au refroidissement qu'au chauffage. Les points de transformation déterminés dans ce dernier cas sont les suivants (ces caractéristiques sont déterminées par des mesures de DSC selon la norme Afnor):

$$M_S = 32^{\circ}\text{C}$$

$$A_S = 60^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta H^{(M \leftrightarrow A)} = 24,65\text{J/g}$$

Le tableau 5 récapitule les différents traitements thermomécaniques subis par les échantillons utilisés dans le présent travail:

	Tr (°C)/1 heure	Taux d'écrouissage
Série A	270	15%
		20%
		30%
Série B	460	15%
		20%
		30%
Série C	530	15%
		20%
		30%

Tableau 5: Récapitulatif des caractéristiques des échantillons utilisés.

IV-2- RESULTATS ET DISCUSSION

IV-2.1 MESURE EN CALORIMETRIE (DSC)

L'ensemble des échantillons traités ont subi une transformation en calorimétrie (DSC). Le tableau 6 récapitule les résultats obtenus, déduits des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), en fonction du type de la transformation et du nombre de pics observés.

N° d'échantillon	Type de la transformation	Refroidissement	Chauffage
1	Transformation bloquée	1 seul pic	1 seul pic
2	Transformation bloquée	1 seul pic	1 seul pic
3	Transformation bloquée	1 seul pic	1 seul pic
4	Transformation débloquée	2 pics	1 seul pic
5	Transformation débloquée	2 pics	1 seul pic
6	Transformation débloquée	2 pics	1 seul pic
7	Transformation débloquée	2 pics	1 seul pic
8	Transformation débloquée	2 pics	1 seul pic
9	Transformation débloquée	2 pics	1 seul pic

Tableau 6: Récapitulatif des résultats obtenus en calorimétrie pour l'ensemble des échantillons.

A la lecture de ces résultats, on peut dégager trois séries d'échantillons dont les thermogrammes représentatifs sont donnés sur les figures 26 (26a, 26b, 26c).

**** Série A:** concerne les échantillons (1, 2 et 3), autrement dit les échantillons recuits 270°C.

**** Série B:** concerne les échantillons (4, 5 et 6), autrement dit les échantillons recuits 460°C.

**** Série C:** concerne les échantillons (7, 8 et 9), autrement dit les échantillons recuits à 530°C.

Les figures 25 (25a, 25b, 25c) représentent les thermogrammes obtenus pour les échantillons 1, 2 et 3. On observe un blocage très important de la transformation dû aux défauts (dislocations, lacunes) introduits lors de l'écrouissage (opération de tréfilage).

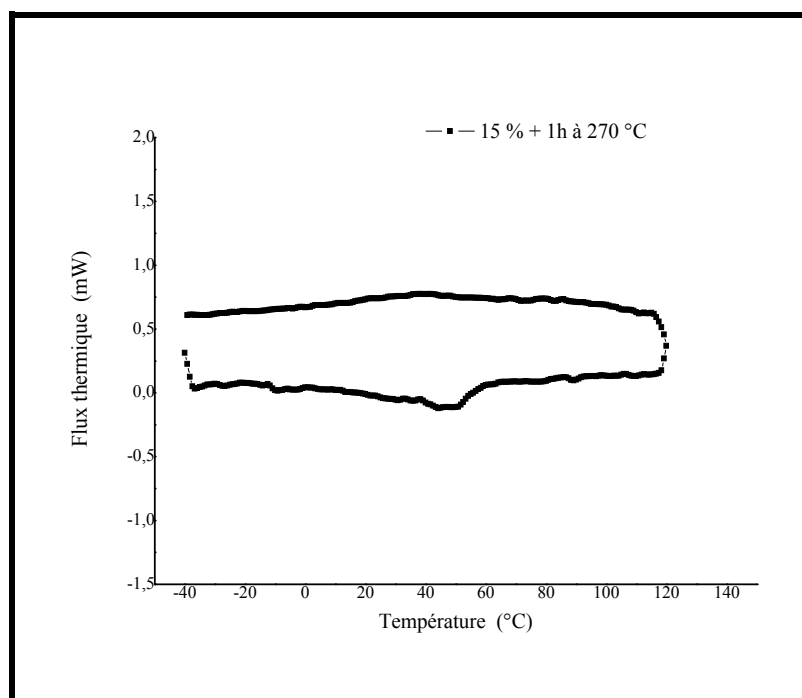


Figure 25a: Courbe de DSC obtenue pour l'échantillon n°1
(échantillon écroui 15% puis recuit à 270°C)

On peut conclure que le recuit à 270°C n'est pas suffisant pour une restauration d'un taux appréciable de défauts et débloquent ainsi partiellement la transformation.

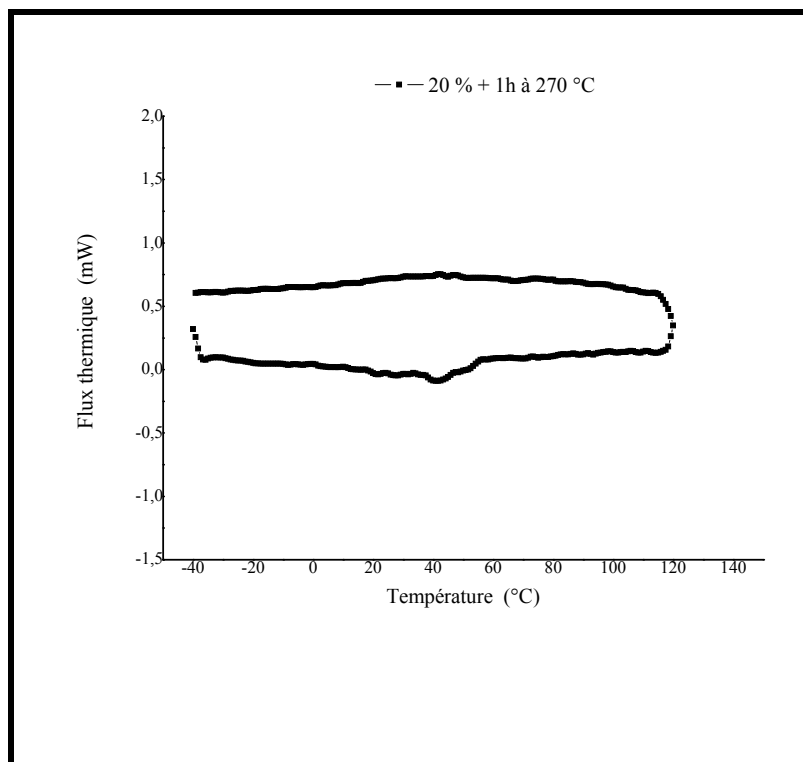


Figure 25b: courbe de DSC obtenue pour l'échantillon n°2
(échantillon écroui 20% puis recuit à 270°C)

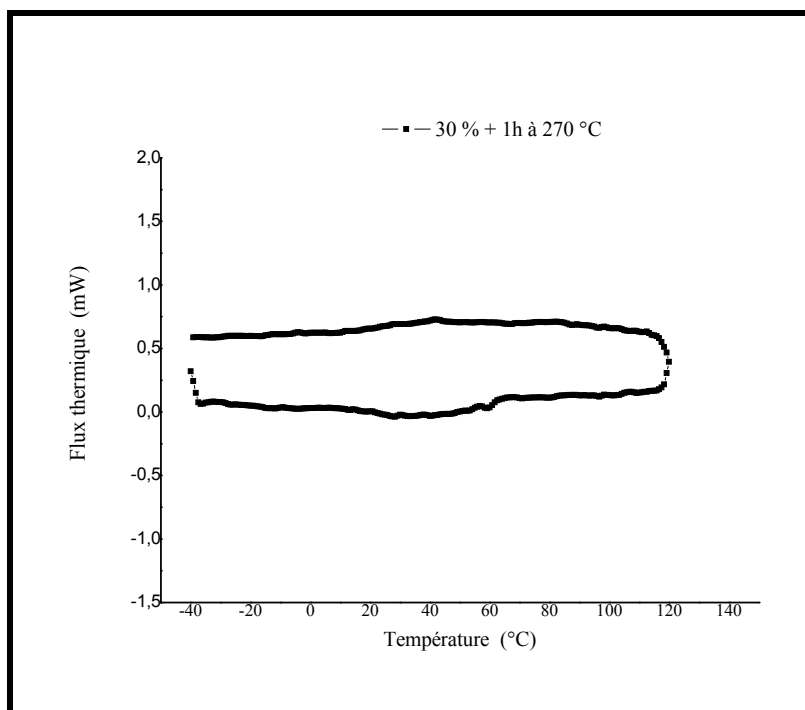


Figure 25c: courbe de DSC obtenue pour l'échantillon n°3
(échantillon écroui 30% puis recuit à 270°C)

Les figures 26 (26a, 26b et 26c) représentent les thermogrammes obtenus pour les échantillons (4, 5 et 6). On remarque l'apparition de deux pics au refroidissement caractéristiques de la phase pré-martensitique appelée «phase R» (1^{er} pic) et de la phase martensitique (2nd pic).

A partir de l'analyse de ces figures (26a, 26b et 26c), on peut déduire que le paramètre qui paraît le plus important concernant l'apparition de la phase pré-martensitique R est la température de recuit et non le taux d'écroutissage. En effet, si on considère par exemple les échantillons (1, 4) (échantillons écroutis au même taux de 15% mais recuit à des températures différentes), on observe que la phase R n'apparaît pas dans l'échantillon recuit à 270°C (échantillon 1) tandis que le recuit à 460°C permet de faire apparaître le pic de la phase R (échantillon 4). Il est donc probable que la température de recuit à 270°C est trop basse pour permettre une restauration d'un taux appréciable de défauts. La même remarque peut être faite pour les échantillons (2 et 3) où le recuit à 270°C ne permet pas également de faire apparaître la phase R (figures 25a, 25b et 25c).

On peut aussi remarquer sur les figures 26 (26a, 26b et 26c) que l'amplitude de la distance qui sépare les deux pics au refroidissement, ΔT est due au taux d'écroutissage. En effet, cette distance ΔT est d'autant plus importante que le taux est élevé, on peut noter de plus que le taux d'écroutissage décale la transformation martensitique vers les basses températures.

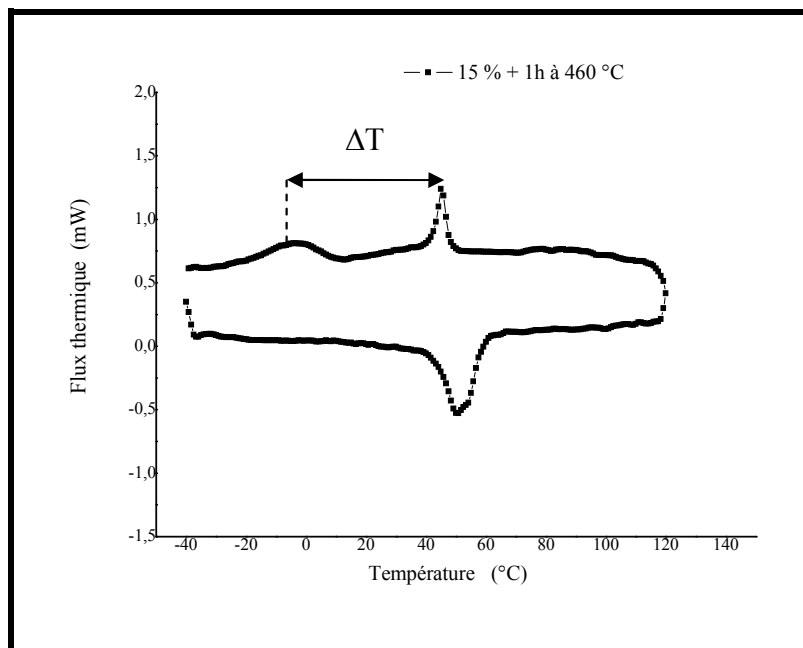


Figure 26a: courbe de DSC obtenue pour l'échantillon n°4
(échantillon écrouti 15% puis recuit à 460°C)

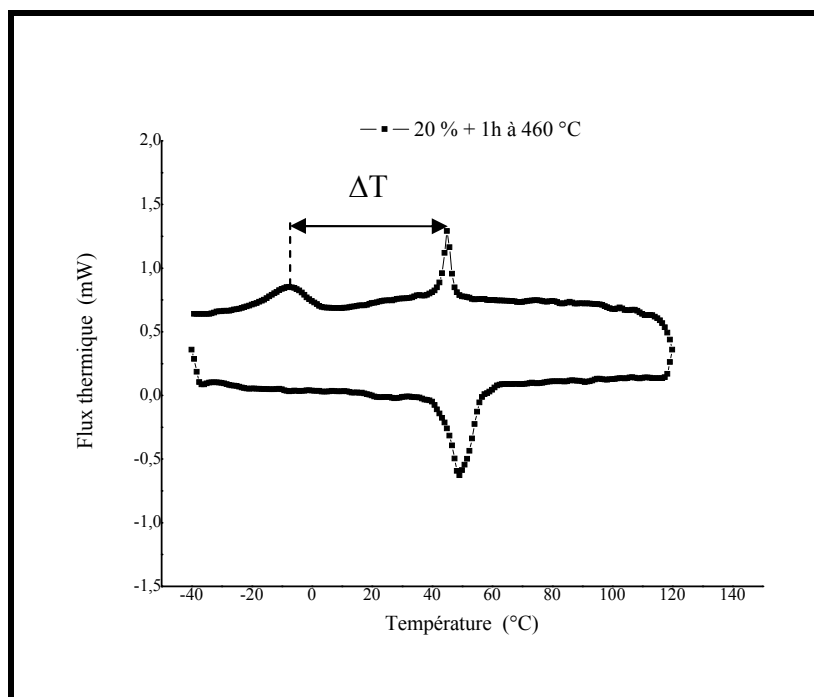


Figure 26b: courbe de DSC obtenue pour l'échantillon n°5
(échantillon écroui 20% puis recuit à 460°C)

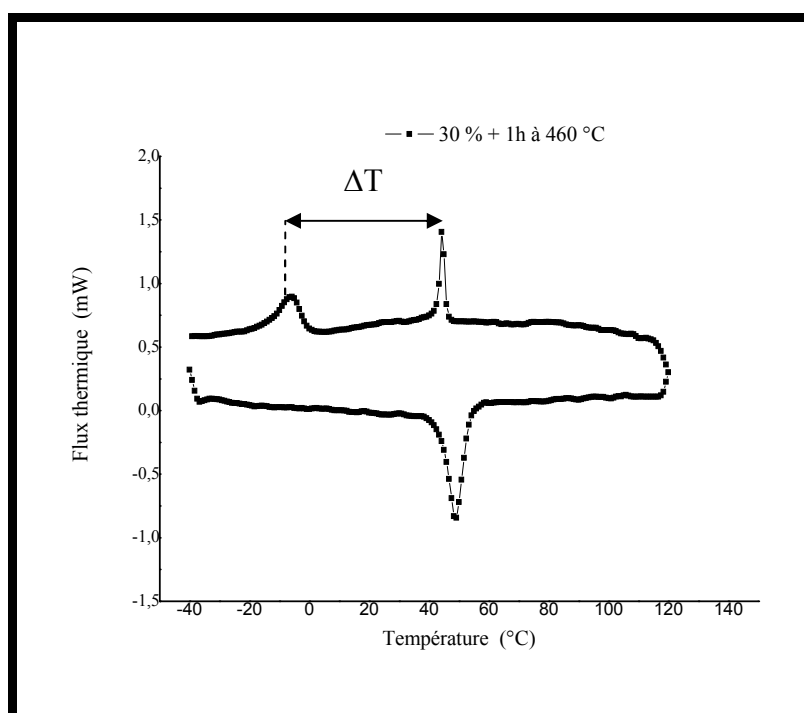


Figure 26c: courbe de DSC obtenue pour l'échantillon n°6
(échantillon écroui 30% puis recuit à 460°C)

Les figures 27 (27a, 27b et 27c) représentent respectivement les thermogrammes obtenus pour les échantillons (7, 8 et 9). On peut observer dans ces figures l'apparition des deux pics lors du refroidissement et d'un seul pic lors du chauffage.

Les thermogrammes de DSC obtenus pendant la caractérisation thermique des échantillons traités à 530°C, pour les différents taux d'écrouissage (15, 20 et 30%) appliqués, se caractérisent par un écart thermique de l'ordre de 27°C.

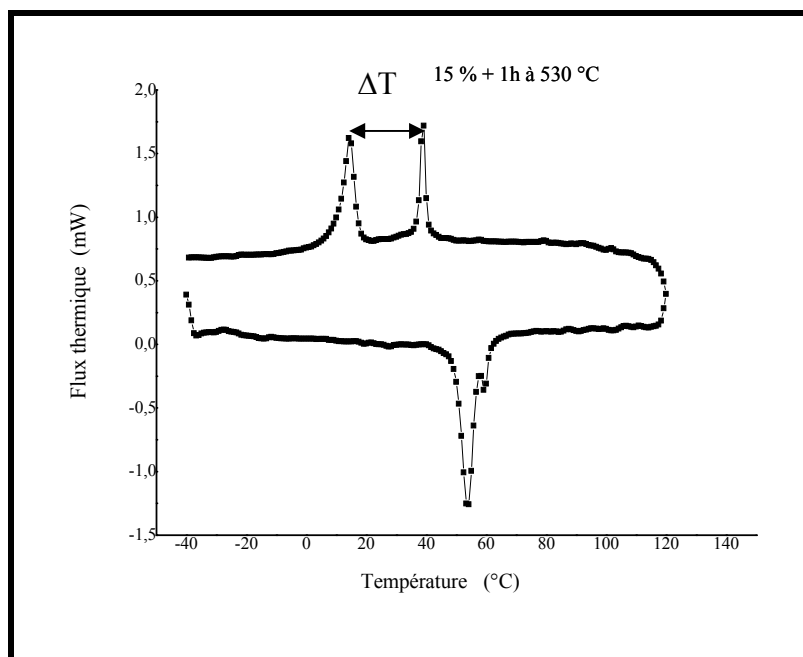


Figure 27a: courbe de DSC obtenue pour l'échantillon n°7
(échantillon écroui 15% puis recuit à 530°C)

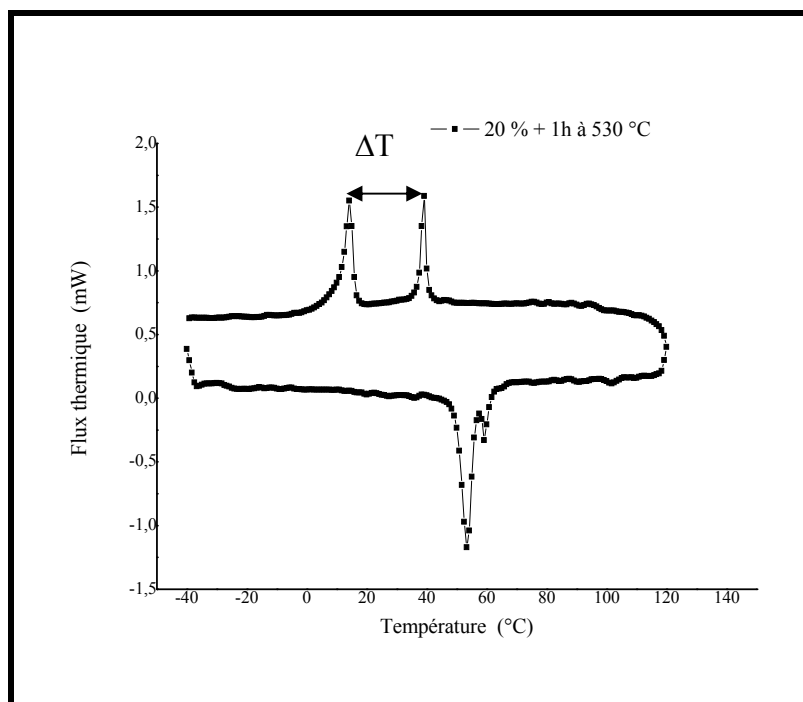


Figure 27b: courbe de DSC obtenue pour l'échantillon n°8
(échantillon écroui 20% puis recuit à 530°C)

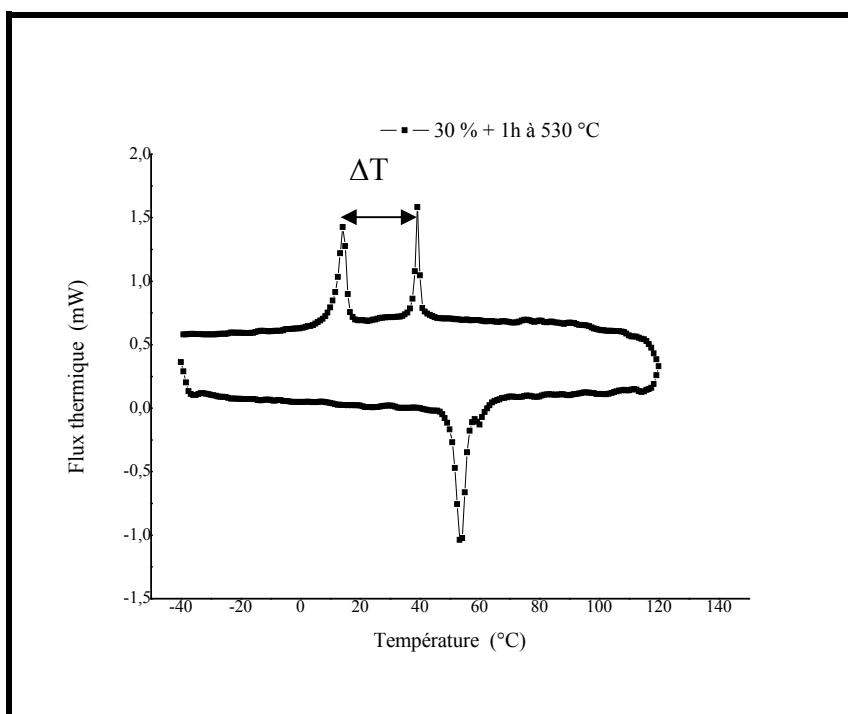


Figure 27c: courbe de DSC obtenue pour l'échantillon n°9
(échantillon écroui 30% puis recuit à 530°C)

Le tableau 7 reprend l'ensemble des résultats déduits des mesures de calorimétrie pour les 9 échantillons analysés lors du premier cycle. La représentation des évolutions de ces températures en fonction du taux d'écroutissage est montrée sur la figure 28.

N° des échantillons	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A _S (°C)	----	----	----	41	43	43	50	57	49
A _F (°C)	----	----	----	60	56	52	60	53	55
R _S (°C)	----	----	----	49	47	46	41	40	41
R _F (°C)	----	----	----	42	41	43	36	35	37
M _S (°C)	----	----	----	9	2	-1	17	21	15
M _F (°C)	----	----	----	-22	-21	-6	8	14	8

Tableau 7: Résultats tirés des mesures de calorimétrie.

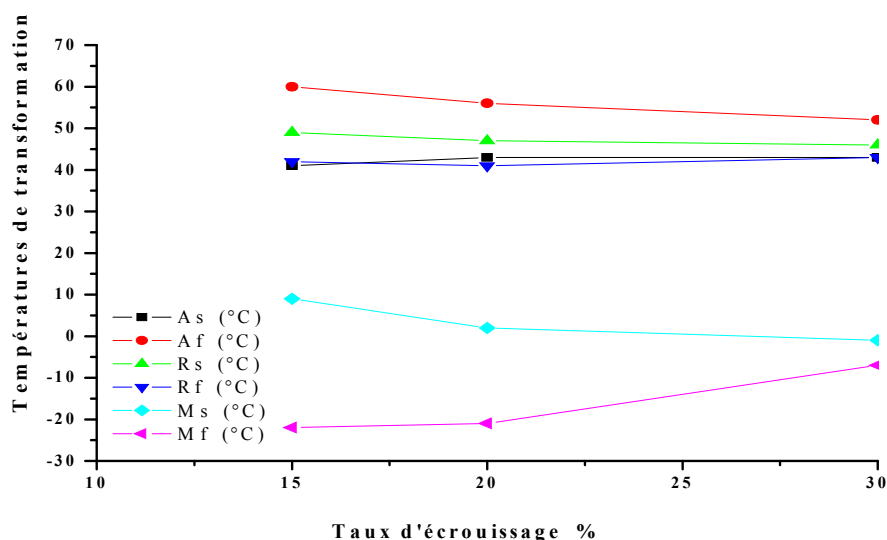


Figure 27 bis : Evolution des points de transformation en fonction du taux d'écroutissage.

On peut remarquer une diminution des points de transformation lorsqu'on augmente le taux d'écroutissage [106]. Cette diminution des températures de transformation, plus importante lors de la transformation directe, permet de faire apparaître la phase prémartensitique R [107-109] dont les points de transformation R_S et R_F augmentent légèrement avec le taux d'écroutissage. La diminution des points de transformation avec le taux d'écroutissage, rapportée par Abujudon et al, peut s'expliquer par la présence d'une plus forte densité de défauts lors d'un écroutissage à 30% qu'à 15% et 20%. Ces défauts vont gêner la transformation martensitique et la décaler ainsi vers les basses températures.

IV-2-2- MESURE DE LA RESISTANCE ELECTRIQUE (RE)

L'ensemble des résultats obtenus par calorimétrie ont pu être confirmés par des mesures de résistivité (résistance électrique) et de frottement intérieur. En effet, comme pour les mesures de DSC, les mesures des changements de la résistance électrique permettent de faire ressortir les différentes températures de transformation. Ces températures sont déterminées à partir des changements de pentes observées sur les courbes Résistance Electrique-Température, en se basant sur le fait que l'évolution de la résistance électrique avec la température est linéaire dans une phase tant qu'elle n'a pas été affectée par une transformation.

Les échantillons (1, 2 et 3) qui affichaient en calorimétrie une transformation pratiquement bloquée, présentent une légère variation de la résistance électrique en fonction de la température. Pour ne pas alourdir la présentation, seuls les résultats de quelques échantillons sont donnés. Par exemple, la figure 28 représente la variation de la résistance électrique pour l'échantillon 6 (c'est-à-dire l'échantillon écroui 30% et recuit 1 heure à 460 °C). On peut remarquer que ce traitement thermomécanique a favorisé l'apparition de la phase prémartensitique qui se manifeste par une augmentation brutale de la résistance électrique lors du refroidissement [94]. En effet au refroidissement, le premier changement de pente (augmentation de la résistance électrique) est lié à la transition $A \rightarrow R$ et le deuxième changement (diminution de la résistance électrique) est associé à la transition $A \rightarrow M$. Les mêmes remarques peuvent être avancées pour les échantillons 4 et 5.

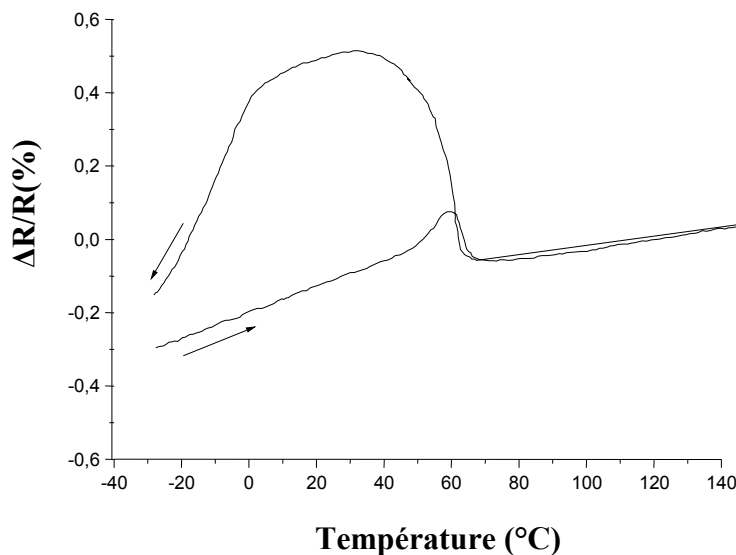


Figure 28: Evolution de la résistance électrique en fonction de la température ($T_r = 460^\circ\text{C}$, $\varepsilon=30\%$).

A partir de ces résultats, on constate que les traitements thermomécaniques appliqués aux échantillons (4, 5 et 6) ont favorisé l'apparition de la phase R intermédiaire entre l'austénite et la martensite au cours du refroidissement. Le premier changement de pente (augmentation de la résistance électrique) est lié à la transition $A \rightarrow R$ et le deuxième changement (diminution de la résistance électrique) est associé à la transition $A \rightarrow M$.

De la même manière, pour l'échantillon 9 nous pouvons remarquer, sur la figure 29, une grande similitude dans les évolutions de la variation de la résistance électrique en fonction de la température. En effet, la figure 29 donne les variations de la résistance électrique pour l'échantillon 9 (échantillon écroui 30% puis recuit 1 heure à 530°C). Elle met en évidence, lors du refroidissement, une transition prémartensitique ($A \rightarrow R$) suivie de la transition martensitique ($R \rightarrow M$). Lors du chauffage, on observe la transformation inverse ($M \rightarrow A$). On remarque que les transitions $R \rightarrow M$ et $A \rightarrow M$ s'accompagnent d'une diminution notable de la résistance électrique, alors que la transformation prémartensitique $A \rightarrow R$ est caractérisée par une augmentation de la résistance électrique. D'après les pentes des courbes observées dans les domaines martensitique et austénitique, on peut déduire que la variation de la résistance électrique en fonction de la température est plus importante dans la phase basse température (martensite) que dans la phase haute température (austénite).

D'autre part, l'amplitude du palier, observé au refroidissement, entre l'augmentation de la résistance électrique (phase R) et sa diminution (phase martensitique) représente l'équivalent de l'écart de température ΔT qui sépare les deux pics obtenus sur le thermogramme de DSC lors du refroidissement.

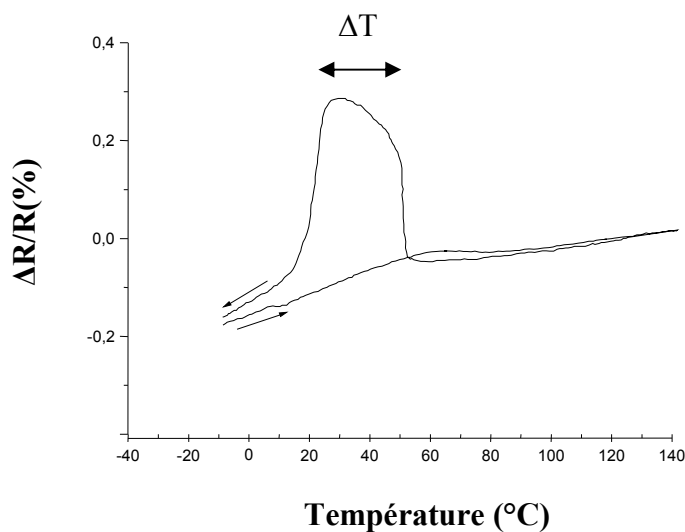


Figure 29: Evolution des courbes de résistance électrique en fonction de la température ($T_r = 530^\circ\text{C}$, $\varepsilon = 30\%$).

IV-2-3- MESURE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE (PTE)

IV-2-3-1- influence du taux d'écrouissage:

La figure 6 représente l'évolution du pouvoir thermoélectrique (PTE) en fonction du taux d'écrouissage et de la température de recuit obtenue à la température ambiante. On peut remarquer que les valeurs du PTE pour les échantillons recuits à haute température (460 et 530°C) sont plus importantes que celles obtenues pour le recuit à basse température (270°C). Sachant que le PTE est très sensible à l'état microstructural d'un matériau, il s'ensuit que cette augmentation du PTE avec la température de recuit, indique qu'on est en présence d'une restauration plus importante de défauts lorsqu'on maintient un échantillon à plus haute température. En effet, on peut remarquer que plus la température de recuit est élevée, plus la valeur du PTE tend à s'approcher de celle de l'échantillon homogénéisé.

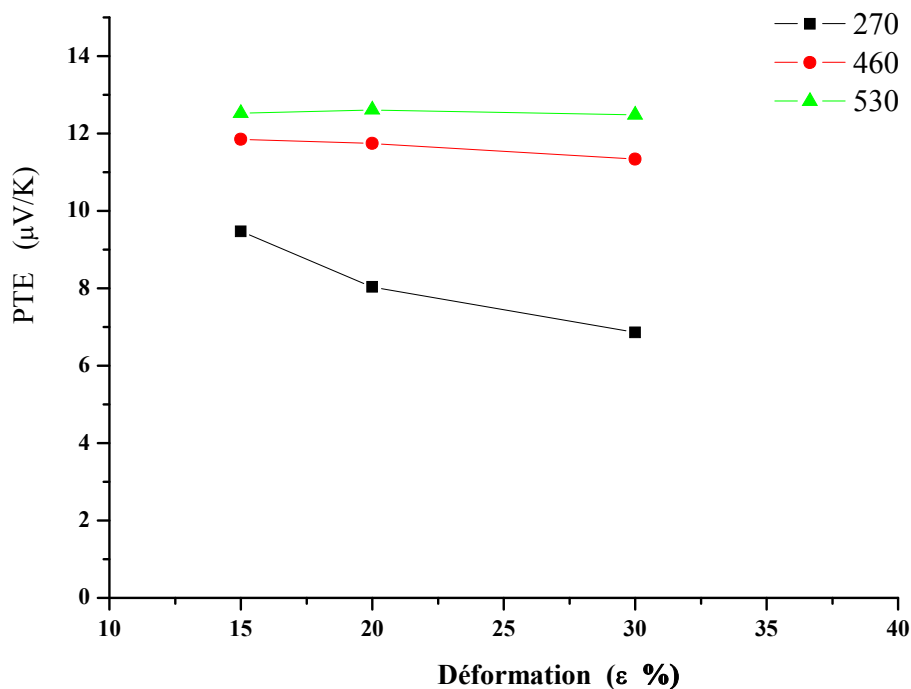


Figure 30: Evolution du PTE en fonction de la température de recuit.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons cherché à caractériser la transformation martensitique se déroulant dans l'alliage Ti-Ni équiatomique en utilisant des techniques de caractérisation macroscopique comme la résistivité (RE), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et les mesures du pouvoir thermoélectrique (PTE).

L'ensemble de cette étude de l'alliage à mémoire de forme Ti-Ni a permis de confirmer des résultats antérieurs et de dégager les points suivants :

Les résultats obtenus sur l'effet du taux d'écrouissage et de la température de recuit ont montré que les caractéristiques des alliages à mémoire de forme Ti-Ni sont très fortement affectées par des traitements thermomécaniques. Les effets de l'écrouissage et du recuit de restauration sur les caractéristiques de la transformation martensitique et particulièrement sur les points de transformation sont reliés au champ de contraintes internes dû aux défauts (principalement des dislocations) introduits dans le matériau lors du processus de l'écrouissage. L'écrouissage, suivi d'une restauration, à une température inférieure à la température de recristallisation induit des contraintes résiduelles de relaxation qui gênent et retardent la transformation martensitique et permet de mettre en évidence la phase prémartensitique R.

L'augmentation du taux d'écrouissage accentue cette difficulté de transformation qui se traduit par un abaissement des températures de transformation. Cet abaissement des points de transformation permet de mettre en évidence la phase pré martensitique R qui se manifeste par la présence d'un premier pic (thermogramme de DSC) et d'une augmentation brutale de la résistance électrique (courbe de résistivité).

Cependant la phase R ne peut apparaître, que dans un domaine de température de recuit donné pour le temps de maintien à la température de restauration utilisée dans notre travail (1heure). La limite supérieure de ce domaine doit être inférieure à la température de recristallisation du Ti-Ni équiatomique ($T=650^{\circ}\text{C}$), alors que la limite inférieure doit être suffisante pour permettre une restauration (conséquence) des défauts. Par exemple dans notre cas, pour les taux d'écrouissage appliqués (15%, 20 et 30%) et pour le temps de maintien à la température de recuit utilisée (1heure), la température de restauration minimale doit être

supérieure à 270°C pour espérer faire apparaître la phase R (si l'on se réfère aux résultats obtenus en DSC). Enfin, on peut déduire que c'est la température de restauration et non le taux d'écrouissage qui conditionne l'apparition (ou non) de la phase prémartensitique R.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] **M. J. Buerger.**

"Crystallographic aspect of phase transformation"

In Phase transformation in solids, J. Wiley New York, (1951), pp.183-211.

[2] **G. Guenin.**

"Contribution à l'étude de la nucléation des transformations martensitiques thermoélastiques cas de l'alliage ternaire Cu-Zn-Al"

Thèse de Doctorat, INSA (Lyon), (1979), 155 p.

[3] **J.V.Christain, G.B.Olson, M.Morin.**

"Classification of displacive transformation: What is a martensitic transformation? "

In ICOMAT 95, (Lausanne, Suisse), Journal de Physique IV, supplément au journal de physique III, Vol. 5, (1995). pp.3-10.

[4] **P.C. Clapp.**

"How would we recognize a martensitic transformation if it bumped into us on a dark and austynight?"

In ICOMAT 95, (Lausanne, Suisse), Journal de physique IV, supplément au journal de physique III, Vol. 5, (1995), pp. 11-19.

[5] **J. Van Humbeeck.**

"Studie en optimalizatie van de dempingscigenschappen van martensitieke koper-zinc aluminium legeringen"

Thèse: Sci: Leuven (Belgique), (1983), 308p.

[6] **G. Guenin, P, F, Gobin.**

"Les transformations de phases dans les solides minéraux"

Soc. Française Min. et Crist, (1984), 534p.

[7] **R. C. Gravie, S. K.Chan.**

"Application of a nonclassical nucleation theory to the monoclinic/tetragonal martensitic transformation of Zirconia"

In Proceeding of the 6th international conference, (Sydney, Australie) Materials Science Forum. Vol. 56-58, (1990), pp. 335-336.

[8] **J. Van Humbeeck.**

"Aspects microstructuraux: relations entre la transformation martensitique et les propriétés thermomécaniques"

Technologie des alliages à mémoire de forme, Comportement mécanique et mise en œuvre, Paris: Hermes, (1994), pp.89-100.

- [9] **H. Kribs.**
"Etude du vieillissement et de la stabilisation d'alliage à mémoire de forme: cas du CuAlMn"
 Thèse de Doctorat. INSA (Lyon), (1989), 167 p.
- [10] **J. De Vos, L. Delaey, E. Aernoudt.**
"Theoretical analysis and physical transformation model for self-accommodating group of 9R martensitic variants"
 Z.Metallkunde, Vol. 69, n°8, (1978), pp. 511-517.
- [11] **M. Ahlers.**
"The stabilisation of martensite in Cu-Zn-Al alloys"
 In ICOMAT'86, (Nara, Japon), (1986), pp.786-793.
- [12] **A. Amengual, F. C. Lovey, V. Torra.**
"The hysteresis behaviour of a single-interface martensitic transformation in Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys"
 Scripta Met., Vol. 24, (1978), pp. 2241-2246.
- [13] **A.B. Greninger, A.R. Triano.**
"The mechanism of martensite transformation"
 Trans.Soc. I Min.Eng.AIME, Vol. 187, (1994), pp 590-598.
- [14] **J.S. Bowles, J.K. Mackenzie.**
"The crystallography of martensite transformation"
 Acta Met.,(1954), pp 1393-1401.
- [15] **S.Sugimoto, H.Sakamoto, T.Hara, H. Tsuchiya.**
"Effect of grain constraint, heat treatment and compositional change on the behaviour of martensitic transformation in alloys with composition near Cu-13Al-4Ni-1Zn(mass%)"
 Journal de physique IV, colloque C8, Supplément au Journal de physique III, Vol.5,(1995), pp.925-930.
- [16] **P.Charbonnier.**
"Influence des traitements thermiques sur la transformation martensitique d'un alliage à mémoire de forme Cu-Zn-Al-Ni. Phénomènes d'oxydation et de mise en ordre"
 Thèse de doctorat, INSA (Lyon),(1992), 156.p.
- [17] **Y. Adda, J. M. Dupouy, M. Balzer.**
"Eléments de métallurgie physique"
 Tome 4. Ed. INSTN-CEA, Paris, (1990), 398 p.
- [18] **L. Contrado.**
"Etude des traitements d'éducation de la stabilité et de l'origine de l'effet mémoire de forme double sens dans un alliage Cu-Zn-Al"
 Thèse de doctorat, INSA (Lyon), (1988), 118 p.

- [19] **C. Lopez Del Castillo, B. G. Mellor, M. L. Blasquez, G. Gomez.**
"The influence of composition and grain size on the martensitic transformation temperature of Cu-Al-Mn shape memory alloys"
 Scripta Metall, Vol. 21, (1987), pp.1711-1716.
- [20] **S. Belkahla.**
"Elaboration et caractérisation de nouveaux alliages à mémoire de forme basse température type Cu-Al-Be"
 Thèse de doctorat, INSA (Lyon), (1990), 132 p.
- [20] **J. Ortin.**
"Thermodynamics and Kinetics of martensitic transformations"
In proceeding of International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT92, Monterey, California, USA, (1993), pp.305-316.
- [22] **H. C. Tong, C. M. Wayman.**
"Characteristic temperatures and other properties of thermoelastic martensitic"
 Acta Metallurgica, Vol.22, (1974), pp.887-896.
- [23] **W. Buehler, R. Willer.**
"Nickel-base alloys".
 USA, Patent n° 3 174 851, (1961).
- [24] **M. W. Burkart, T. A. Read.**
"Diffusionless phase change in the Indium-thallium system"
 Transaction AIME, Vol.197, (1953), pp.1516-1524.
- [25] **Z. S. Basinski, J. W. Chritain.**
"Crystallography of deformation by twin boundary movements in indium-thallium alloys"
 Acta. Metallurgica, Vol.2, (1954), pp.101-116.
- [26] **W. A. Rachinger.**
"Super-elastic single crystal calibration bar"
 British Journal of applied Physics, Vol.9, (1958), pp.250-252.
- [27] **S. Miyazaki, K. Otsuka, Y. Suzuki.**
"Transformation pseudoélastique and deformation behaviour in a Ti-50.6% at Ni alloy"
 Scripta Metallurgica, Vol 15, (1981), pp.287-292.
- [28] **L. Delaey, R. V. Krishnan, H. Tas, H. Warlimont.**
"Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations"
 Part I—Journal of Materials Science, Vol.9, (1974), pp.1521-1535.

[29] **G.B Stachowiak, P.G. McCormick.**

"Shape memory behaviour associated with the R and martensitic transformation in a TiNi alloy"
Acta Metallurgica, Vol. 36, n° 2, (1988), pp.291-297.

[30] **M. Berveiller, E. Patoor.**

"Comportement thermomécanique des matériaux usuels et des alliages à mémoire de forme"
Thèse d'état ISBN, (Hermès), (1994), pp 43-59.

[31] **L. Federzoni.**

"Etude d'un acier inoxydable à mémoire de forme"
Thèse doctorat, INSA, (Lyon), (1993), 256p.

[32] **R. Krishnam, H. Delaey, H.Tas, H.Warlimont.**

"Thermoplasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations"
Journal of Materials Science, Vol.9, (1974), pp.1536-1544.

[33] **C.J.De.Araujo.**

"Comportement cyclique de fils en alliage à mémoire de forme Ti-Ni-Cu: analyse electro-thermomécanique, dégradation et fatigue par cycle thermique sous contrainte"
Thèse : Sci : INSA, (Lyon), (1999), 177p.

[34] **G. Guenin.**

"Mémoire de forme et alliages cuivreux, traitement thermique"
N°234 ,(1990) ,pp 21-26.

[35] **L.Buffard.**

"Influence des interactions des défauts, de l'ordre-désordre et de la transformation martensitique sur l'hystérésis mécanique d'un alliage à mémoire de forme CuZnAlNi"
Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, (1991), 349p.

[36] **P.Rodriguez.**

"Etude de la fatigue thermique et thermomécanique d'un alliage à mémoire de forme haute température type CuAlNi"
Thèse de Doctorat, INSA (Lyon), (1989), 204p.

[37] **E.Hornbogen, N.Jost.**

"Alloys of iron and reversibility of martensitic transformations"
Journal de physique IV, Colloque C4, supplément au Journal de Physique III, (1991), Vol. 1, pp 199-210.

[38] **B.Dubois.**

"Les aciers à mémoire de forme, espoir ou réalité?"

Traitement thermique,n° 234, (1990), pp 27-34.

[39] **T.Maki.**

"Microstructure and mechanical behaviour of ferrous martensite"

Materials Science Forum, Vol. 56-58,(1991), pp 157-168.

[40] **M. Murakami, H. Otsuka, H. G. Suzuki, S. Matsuda.**

"Complete shape memory effect in polycrystalline Fe-Mn-Si alloys, proceeding of the international conference on martensitic transformation"

Nara, the Japanese Institute of Metals, (1986), pp. 985-990.

[41] **H.Otsuka, H.Yamada, H. Tanahashi, T. Maruyama.**

"Shape memory effect in FeMnSiCrNi polycrystalline alloys"

Materials Science Forum, Vol 56-58,(1990), pp. 655-660.

[42] **P Olier.**

"l'ajout de zirconium ou d'hafnium sur les caractéristiques métallurgiques et les propriétés thermomécaniques"

Thèse de doctorat: l'Université Paris XI Orsay, Paris, France, (1995), 230p.

[43] **T. W.Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, Wayman, C.M.**

"Engineering aspects of shape memory alloys"

ISBN,London: Buitenworth-Heinermann, (1990), 500p.

[44] **G. Guenin.**

"Alliages à mémoire de forme"

Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux Métalliques, Vol. M530, (1996), pp.1-13.

[45] **J.L.Murray.**

"Binary alloy phase diagrams"

Mc Graw-Hill, New York, (1985), pp. 1763-4769.

[46] **G. Guenin.**

"Martensitic transformation and thermomechanical properties"

Key Engineering Materials, Vol. 101-102, (1995), pp. 339-392.

[47] **M. Nishida, C. M. Wayman, T. Honma.**

"Precipitation processes in near equiatomic TiNi shape memory alloys"

Materials Transactions A, Vol. 17A, (1986), pp. 1505-1515.

[48] **S.Miyazaki,T.Imai, Y .Igo., K Otsuka.**

"Effect of cycling deformation on the pseudoelasticity characteristics of Ti-Ni alloys"

Metallurgical Transactions A, Vol. 17A,(1986), pp. 115-120.

[49] **S. K. Wu, H. C Lin, T. S. Chou.**

"A study of electrical resistivity, internal friction and shear modulus on an aged Ti Ni alloy"
Acta metall. mater., Vol. 38, n°1, (1990), pp. 95-102.

[50] **L. Bataillard.**

"Transformation martensitique multiple dans un alliage à mémoire de forme Ni-Ti "
Thèse de Doctorat : l'Université EPFL. Lausanne. Suisse, (1996), 181p.

[51] **T.Saburi, S. Nenno, Y.Nishimoto, M.Zeniya.**

"Effects of thermomechanical treatment on the shape memory effect and the pseudoelasticity of Ti 50.2Ni and Ti47.5Ni2.5Fe alloys".
J. Iron and Steel Inst. Japan, Vol. 72, n°6,(1986), pp. 571-578.

[52] **S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka, Y. Suzuki.**

"Characteristics of deformation and transformation pseudoelasticity in Ti-Ni alloys"
In proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT82, Leuven, Belgique, (1982), pp.255-260.

[53] **V I. Kolomytsev.**

"The effect of alloying by 3d, 4d, 5d transition metal elements on martensite transformations, temperatures in compound TiNi"
Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 31. n° 10, (1994), pp. 1415-1420.

[54] **T.Honma, M.Matsumoto, Y.Shugo, I. Yamazaki.**

"Effects of addition of 3d transition elements on the phase transformation in TiNi compound"
In proceedings of the international conference on the martensitic transformation. Cambridge - Massachusetts (USA), (1979), pp.259-264.

[55] **B. L.Jordan.**

"Evolutions structurales d'alliages à mémoire de forme NiTi et TiNiCo destinés à l'odontologie"
Thèse de Doctorat: l'Université Paris VII, Paris, France, (1993), 145p.

[56] **M. Larnicol.**

"Etude d'alliages à mémoire de forme nickel-titane".Corrélations entre les procédés d'élaboration, les propriétés et les microstructures"
Thèse de Doctorat : l'Université Paris XI Orsay. Paris. France .(1998), 202p.

[57] **K. Tsuji, K. Nomura.**

"The influence of cold working on transformation properties of Ni-Ti-Cu alloys"
Scripta Metallurgica et Materialia., vol. 24.(1990), pp. 2037-2042.

- [58] **V. N. Khachin, V. I. Paskal, V. E. Gunter, A. Monasevich, V. P. Sivokha.**
"Structural transformations, physical properties and memory effects in the nickel-titanium and titanium-based alloys"
 Phys. Met. Metall Vol. 46, n°3, (1977), pp. 49-57.
- [59] **C.M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon, C. M. Wayman.**
"Transformation behavior of Ti-Ni-Fe alloy : I. Incommensurate and commensurate phases"
 In Proceedings of the international conference on martensitic transformations. Leuven -Belgium.
 Journal de physique, colloque C4. supplément au n°12. Tome 43, (1982), pp .231-236.
- [60] **P.Moine, E. Goo, R. Sinclair.**
"Martensitic transformations in a TiNi thin foil"
 In Proceedings of the international conference, on martensitic transformations, Leuven - Belgium.
 Journal de physique, colloque C4. supplément au n°12. Tome 43, (1982), pp .243-248.
- [61] **C. M. Wayman.**
"Phase transformation in NiTi - type shape memory alloys"
 In Proceedings of the international conference on martensitic transformation. The Japan Institut of Metals. Nara, (Japon) , (1986), pp. 645-652.
- [62] **V. Agafonov, B. Legendre, A. Dubertret, G. Rizzo.**
"In situ X-ray diffraction observations observations of phase transitions in $Ti_{49}Ni_{51}$. $Ti_{49}Ni_{48}Fe_3$ and $Ti_{47}Ni_{51}Zr_2$ alloys as a function of température and tensile stress"
 Materials Science Forum, Vol. 56 -58, (1990), pp. 625-630.
- [63] **D.P. Dautovich, G. R. Purdy.**
"Phase transformations in TiNi" Canadian
 Metallurgical Quarterly, Vol 4, n°2, (1965), p 129.
- [64] **V N. Khachin, Yu. I. Paskal, V. E. Gunter, A. Monasevich, V. P. Sivokha.**
"Structural transformations, physical properties and memory effects in the nickel-titanium and titanium-based alloys"
 Phys. Met. Metall. Vol. 46. n°3,(1977), pp. 49-57.
- [65] **K.Otsuka, T.Sawamura, , K.Shimizu.**
"Crystal strucrure and internal defects of equiatomic TiNi martensite"
 Phys. Stat. Sol., Vol. 5 ,(1971), pp. 457-470.
- [66] **R F. Hehemann, G. D. Sandroek.**
"Relations between the premartensitic instability and the martensite structure in TiNi"
 Scripta Metallurgica, Vol. 5, (1971), pp. 801-806.

[67] **G. M. Michal, R Sinclair.**

"The structure of TiNi martensite"

Acta Cryst.. Vol. B37,(1981), pp. 1803-1807.

[68] **W. Buhrer, R. Gotthardt, A. Kulik, O. Mercier, F. Staub.**

"Powder neutron diffraction study of nickel titanium martensite"

J Phys.F , Met. Phys .Vol. 13, (1983), pp L77-L81.

[69] **T.Hara, T.Ohba, K.Otsuka.**

"Structural study of the phase R-phase in Ti-Ni alloy by the rietveld method"

In Proceedings of the international conference on martensitic transformation. Lausanne-Suisse

Journal De Physique IV, Colloque C8, Supplément Au Journal De Physique IV, Vol. 5 (1995), pp.641-645.

[70] **C.M. Hwang, M.B.Salamon, , C.M Wayman.**

"Transformation behavior of $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ Alloy: II. Martensitic Transformation"

In Proceedings of the international conference on martensitic transformations .Journal de physique, colloque C4 supplément au n°12, Tome 43,(1982), pp. 237-242.

[71] **C.M Wayman.**

"Phase transformation in NiTi –type shape memory alloys"

In proceedings of the international conference on martensitic transformations. The Japan Institut of Metals .Nara ,Japan (1986), pp.645-652.

[72] **E. Goo, R Sinclair.**

"The B2 to R Transformation In $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ And $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ alloys"

Acta Metallurgica ,Vol .33, n°9,(1985), pp. 1717-1723.

[73] **S.K. Wu, M Wayman.**

"On, the reciprocal lattice of the premartensitic R-Phase in TiNi shape memory"

Acta Metallurgica ,Vol. 37, n°10, (1989), pp.2805-2813.

[74] **K. Goubaa, L. Jordon, M. Masse, G.Bonquet.**

"Effeciency of various techniques in detecting the "R" phase in Ti-Ni, Ti-Ni-Cu And Ti Ni-Co shape memory alloys"

Scripta Mettallurgica et Materialia, (1992), vol.26, pp 1163-1168.

[75] **T. Saburi, T. Tatsumi, S .Nenno.**

"Effects of heat treatment on mechanical behavior of Ti-Ni alloys"

In proceedings of the international conference on matensitic tansformation, Journal de physique colloque C4, supplement au n°12, Tome 43, (1982), pp. 261-266.

[76] **M. Nishida, T. Honma.**

"All-round memoy effect in Ni –rich Ti Ni alloys generated by Constrained Aging "

Scripta Mettallurgica Vol.18, (1984), pp. 1293-1298.

[77] **S. Miyazaki, K. Otsuka.**

"Deformation and transition behavior associated the –R-phase in Ti –Ni alloys"

Materials Transactions A, Vol.17A, (1986), pp. 53-63.

[78] **S. Miyazaki, K. Otsuka, C.M. Wayman.**

"The shape memory mechanism associated with the martensitic transformation in Ti-Ni Alloys"
Self-Accommodation. Acta Metallurgica, Vol .37 n°7, (1989), pp. 1873-1884.

[79] **M.Nishida, H.Ohgi, T.Itai, A.Chiba, K Yamauchi.**

"Electron microscopy studies of twin morphologies in B 19' martensite in the Ti-Ni shape memory alloy"

Acta Metall Mater, Vol.43, n°3, (1995), pp. 1219-1227.

[80] **E.Hornbogen.**

"Combined reactions"

Metallurgical Transactions A, Vol .10A,(1979), pp 947-972.

[81] **F. Deborde**

"Etude par spectrométrie mécanique isotherme de l'alliage a mémoire de forme TiNi"

Thèse De Doctorat. Ecole: NSMA et Faculté: SFAP , France , (1996), 171 p.

[82] **S. Chouf, S. Belkahla, F. Khelfaoui, M. Morin, G. Guenin.**

"La transformation martensitique de l'alliage équiatomique Ti-Ni : étude de l'effet de cyclage thermique au moyen de quatre techniques différentes"

La Revue de Métallurgie-CIT / Science et Génie des Matériaux, (2004), pp.159-167.

[83] **C.M. Jackson , H.J. Wagener, R.J. Wasilewski.**

"55-Nitinol –the alloy with a memory : its physical metallurgy, properties, and applications"

National Aeronautics and Space Administration , Washington, USA, , 83p, Reports (1972),
n°: NASA-SP 5110.

[84] **R.D. Jean, J.C. Tsai.**

"Effects of hot working on the martensitic transformation of Ni-Ti alloy"

Scripta Metallurgica et Materialia , Vol.30, n°8, (1994) ,pp. 1027-1030.

[85] **P. Filip, K. Mazenec.**

"Influence of work hardening and heat treatment on the substructure and deformation behaviour of TiNi shape memory alloys"

Scripta Metallurgica et Materialia, Vol .32, n°9, (1994), pp.1375-1380.

[86] **S. Miyazaki, Y. Kohiyama, K. Otsuka, T. W. Duerig.**

"Effects of several factors on the ductility of the Ti-Ni alloy"

Materials Science Forum, vol.56-58, (1990), pp.765-770.

[87] **S. K. Wu, H. C. Lin, Y. C. Yen.**

"A study on the wire drawing of Ti-Ni shape memory alloys"

Materials Science and Engineering A, vol.215, (1996), pp.113-119.

[88] **E. Hornbogen, E. Kobus.**

"A metallographic study of plastic deformation of martensitic Ni-Ti"

Z. Metallkd, vol.87, n°6, (1996), pp.442-447.

[89] D. Treppmann, E. Hornbogen.

"On the influence of thermomechanical treatments on shape memory alloys"

In proceedings of the European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT97, Enschede, the Netherlands, (1997), pp.211-220.

[90] H.C.Lin, S.K.Wu, T.S.Chou, H.P. Kao.

"The effects of cold rolling on the martensitic transformation of on equiatomic TiNi alloy"

Acta Metall Mater , , Vol .39 n° 9, (1991), pp. 2069-2080.

[91] A .G. Rozner , W.J. Buelher.

"low température deformation of the TiNi intermettallic compound"

Rept .NOLTR, (1966), pp. 66-38.

[92] T.Todoroki, H.Tamura.

"Effect of heat treatment after cold working on the phase transformation in TiNi alloy "

Transactions Of Japon. Institue Of Metals, Vol. 28, n° 2, (1987), p. 83-94.

[93] Y.Okamoto, H. Hamanaka F. Miura, H.Tamura, H. Horikawa.

"Reversible changes in yield stress and transformation temperture of a NiTi alloy byalternate heat treatmemts"

Scripta Metallurgica, Vol. 22 , (1988), pp.517-520.

[94] H.C.Lin,S.K.Wu.

"The tensile behavior of a cold –rolled and reverse –transformed equiatomic TiNi alloy"

Acta Metall, Mater; Vol.42, n° 5,(1994),pp.1623-1630.

[95] J.A.Shaw, S.Kyriakides.

"Thermomechanical aspects of NiTi "

J.Mech.Solids. Vol.43, n° 8,(1995), pp.1243-1281.

[96] S.Chouf.

"Effets du cyclage thermique et traitements thermomécaniques sur les caractéristiques de l'alliage à mémoire de forme TiNi équiatomique".

Thèse de Magister, Université de Annaba, (1999), 109p.

[97] A.John .Shaw and Stelios Kyriakides.

"Thermomechanial aspect of NiTi"

J.Mech. Phys. Solides, vol 43, n°.8, (1995), pp.1243-1281

[98] S.Chouf, S.Belkahla, F.Khelfaoui, M.Morin, G.Guénin.

"Martensitic transformation of équiatomique TiNi : styudy of thermal cyclic effects by four different techniques"

Rev. Met.n° 2, (2004), pp.159-167.

[99] K.Otsuka, X.Ren.

"Martensitic transformation in nonferrous shape memory alloys"

Materials Sciense and engineering, A 273 – 275, (1999), pp.89-105.

- [100] **J.Uchil, K.P.Mohanchandra, K.K.Mahesh, K.Ganesh Kumara.**
"Thermal and electrical characterization of R-phase dependance on heat-treatment temperature in Nitinol", Pysica B253, (1998), pp 83-89.
- [101] **F.Khelfaoui.**
"Effet des traitement thermomécaniques sur les transformation displacives de l'alliage TiNi "
 Thèse Sci : INSA, Lyon, (2000), 142 p.
- [102] **R. Amireche.**
"Etude de l'effet pseudoélastique d'un alliage à mémoire de forme TiNi équiatomique"
 Thèse de Magister, université de Annaba, (2004), pp 72-77.
- [103] **S. Chouf**
"Influence des traitements thermiques initiaux sur les propriétés thermomécaniques d'un alliage à mémoire de forme Ti₅₀Ni₅₀ "
 Thèse de Doctorat, Université de Annaba, (2006), p.93.
- [104] **H.Tobushi, S.Yamada, T.Hachisuka, A.Ikai, K.Tanaka.**
"Thermomechanical properties due to martensitic and R phase transformation of TiNi shape memory alloy subjected to cyclic loading Smart Mater"
 Smart Mater-Struct. 5,(1996), pp.788-795.
- [105] **H. C.Lin, S.K. Wu, T.S.Chou, H.P.Kao.**
"The effects of cold rolling on the martensitic transformation of an equiatomic TiNi alloy"
 Acta Metall.Mater., Vol.39,n°9,(1991),pp.2069-2080.
- [106] **V.Pelosin, A.Rivière.**
"Effect of thermal cycling on the R-phase and martensitic transformation in Ti-rich Ni-Ti alloy"
 Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 29A,(1998), pp.1175-1180.
- [107] **Y.Lin, P.G.McCormick.**
"Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in Ni-Ti-I. Effect of heat treatment on transformation behavior"
 Acta Metall.Mater. Vol. 42, n°7, (1994), pp.2401-2406.
- [108] **Y. Lin, J.V.Humbeeck, R.Stalmans. Luc Delaey.**
"Some aspects of the properties of NiTi shape memory alloy"
 Journal of Alloys and Compounds, Vol. 247,(1997), pp.115-121.
- [109] **Y.Lin, D.Favier, P.Y.Manach.**
"Influence of prior thermo mechanical treatment of the training behavior of TiNi alloy"
 In proceeding of the European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT94, Barcelone, Espagne ,(1995), pp.391-396.