

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار عنابة

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Année 2011

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

**TITRE: Etude du vieillissement d'un alliage à mémoire de  
forme de type CuZnAl**

**Option**

Sciences des matériaux et applications

**Par**

Bahria MECHERI

Directeur de Mémoire: Mostepha BENCHIHEUB Mait. Conf Université de Annaba

**DEVANT LE JURY**

**PRESIDENT: Youcef BOUMAIZA Professeur Université de Annaba**

**EXAMINATEURS : Soliman BELKAHLA Professeur Université de Annaba**

Ali GASMI Professeur Université de Annaba

Saida CHOUF Maître de Conférences Université de Annaba

# DEDICACE

*Je Dédie ce modeste travail*

*A ma mère qui a toujours été près de moi  
Pour toute son aide que je n'oublierai jamais. .*

*A mes frères Mokthar et Sedik qui se sont  
intéressés de très près à ce travail'.*

*A mes cousines.*

*Sans oublier mes collègues*

# ***REMERCIEMENTS***

Ce travail de recherche à été réalisé au **laboratoire LEAM** (Laboratoire d'Elaboration et d'Analyse des Matériaux) du Département de physique, Université Badji Mokhtar, Annaba sous la direction de Monsieur **Mostepha BENCHIHEUB**, Maître de Conférences à l'Université de Annaba.

Qu'il trouve ici mes sincères remerciements pour avoir suivi et dirigé mes travaux avec méthode et pédagogie. Je lui suis très reconnaissante pour toute sa disponibilité et les discussions intéressantes que l'on a eues pendant ce travail de recherche. Je le remercie également, pour tous les conseils qui m'ont permis de faire mes premiers pas dans le monde de la recherche.

Je remercie Monsieur **Youcef BOUMAIZA**, professeur à l'Université de Annaba pour avoir eu l'amabilité de présider ce jury de soutenance

Je remercie également, Monsieur **Soliman BELKAHLA**, professeur à l'Université de Annaba, responsable de cette promotion de Magister, qui nous a encadrés tout le long de notre formation. Je le remercie pour toutes ses directives et conseils prodigués. Qu'il trouve ici toute ma gratitude pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

J'adresse ma profonde gratitude à Madame **Saida CHOUF**, Maître de conférences à l'Université de Annaba qui toujours été disponible. Je ne saurais la remercier pour toute son aide et sa précieuse collaboration dans ce travail.

Mes remerciements vont également au professeur **Ali GASMI** qui m'a fait l'honneur d'avoir accepté de juger ce travail.

Enfin, je remercie mes collègues du Labo., Radia, Leila, Ouarda pour tous les moments agréables que l'ont a partagés ensemble.

# RESUME

Les alliages à mémoire de forme (AMF) sont des matériaux dont la réputation n'a cessé de croître ces dernières décennies, particulièrement depuis leur classification parmi les matériaux intelligents.

Les AMF doivent leurs propriétés à une transformation de phase bien connue des métallurgistes qui est la transformation martensitique.

Cette dernière apparaît comme un cisaillement provoquant un changement de structure sans pour autant qu'il y ait déplacement d'atomes. Cette transformation, générée dans le matériau, peut sous l'effet d'une variation de température (ou une contrainte) conduire à des formes mémorisées du matériau à haute ou basse température.

Dans le cas de notre travail, nous nous sommes intéressés à des alliages ternaires de type Cu-Zn-Al à 4% d'Al. Ces alliages, intéressants de point de vue coût ont un handicap majeur qui est leur sensibilité au vieillissement thermique. L'action combinée des contraintes avec la température peut mener à la détérioration complète de la propriété essentielle de ces alliages qui est la mémoire de forme.

C'est dans cette optique que cette étude est dirigée. Nous présentons l'effet des contraintes en traction sur les propriétés de mémoire de forme d'alliages ternaire Cu-Zn-Al à 4% d'Al.

Nous montrons que les alliages étudiés sont très sensibles à l'effet des contraintes combiné à un balayage en température. Ces effets sont notamment relevés sur les points de transformation martensitique directe et inverse, voire même l'inhibition complète de la transformation à la suite de cyclages thermomécaniques. Ces effets ont été attribués à des défauts apparus lors des essais thermomécaniques, probablement des dislocations. Enfin, nous montrons que ces alliages peuvent être restaurés et récupérer leur transformation martensitique suite à un traitement thermique adéquat.

# ABSTRACT

The shape memory alloys SMA are materials whose reputation has grown steadily in recent decades, particularly since their classification as smart materials.

SMA owned their properties to a phase transformation as well known to metallurgists as the martensitic transformation.

This transformation appears as a shear causing a change in structure without requiring any atomistic movement. This transformation is generated in the material under the effect of a change in temperature or stress that lead to forms of material stored at high or low temperatures.

In this work we are interested in ternary alloys Cu -Zn- Al with 4%Al . These alloys are very interesting from their low cost but have a major drawback is their sensitivity to thermal aging. The combined action of stress with temperature can lead to complete deterioration of the essential property of these alloys is that shape memory.

We present the effect of tensile stresses on the properties of shape memory alloy Cu-Zn-Al ternary with 4%Al. These effects include statements on the issues of direct and reverse martensitic transformation, or even complete inhibition of the transformation as a result thermo mechanical cycling. These effects were attributed to defaults that appear after thermomechanical tests, probably dislocations. Finally, we show that these alloys can be restored and recover their martensitic transformation due to an appropriate heat treatment.

# ملخص

إن الاهتمام المتزايد خلال العشريتين الأخيرتين للخلائط ذات ذاكرة الشكل يعود خاصة إلى تصنيفهم مع المواد الذكية

تعود الخواص التي تتميز بها الخلائط ذات ذاكرة الشكل إلى تحول جد معروف عند خبراء المعادن وهو التحول المرطنتيكي. هذا الأخير يظهر كقص يحدث تغير في البنية دون انتقال الذرات.

هذا التحول يتولد في المعدن إما تحت تأثير تغير في درجة الحرارة (أو إجهاد) وهذا ما يسمح للمعدن بتذكر شكله عند درجة حرارة منخفضة أو مرتفعة

في حالة عملنا هذا نحن بصدد الإهتمام بالخلائط الثلاثية ذات النوع Cu-Zn-Al بنسبة 4% من الألمنيوم هذه الخلائط مثيرة للاهتمام من منظور التكلفة، لديها عيب رئيسي وهو حساسيتها للتعب المكنيكي مع درجة الحرارة، فإن الفعل المشترك للإجهاد مع درجة الحرارة قد يؤدي لاضمحلال تام للخواص الرئيسية (ذاكرة الشكل) لهذه الخلائط

على ضوء ما سبق قد وجهت هذه الدراسة، نحن نقدم أثر الشد للإجهاد على الخواص ذاكرة الشكل ذات النوع Cu-Zn-Al بنسبة 4% من الألمنيوم.

قد وجدنا أن الخلائط المدروسة هي جد حساسة للفعل المشترك بين الإجهاد ودرجة الحرارة، هذه التأثيرات لا سيما من خلال بيان لنقاط التحول المرطنتيكي المباشر و المعاكس و يظهر كبح (صعوبة) للتحول خلال الدورات الترمميكانيكية الموالية هذه التأثيرات أسندت إلى عيوب ظهرت خلال التجارب الترمميكانيكية ربما من نوع ترحزحات

وأخيرا أظهرنا أن هذه الخلائط تستطيع استرجاع ذاتها وتستعيد تحولها المرطنتيكي بإتباع معالجة حرارية تامة

## LISTE DES SYMBOLES

<b>AMF:</b>	Alliage à mémoire de forme	
<b>A:</b>	Austénite	
<b>M:</b>	Martensite	
<b>M<sub>S</sub>:</b>	Température de début de transformation directe	(°C)
<b>M<sub>F</sub> :</b>	Température de fin de transformation directe	(°C)
<b>A<sub>S</sub> :</b>	Température de début de transformation inverse	(°C)
<b>A<sub>F</sub> :</b>	Température de fin de transformation inverse	(°C)
<b>M<sub>50%</sub>:</b>	Température à 50 % de la transformation directe	(°C)
<b>ΔH:</b>	Hystérésis thermique de la transformation	(°C)
<b>T<sub>0</sub>:</b>	Température d'équilibre des phases martensitique et austénitique	(°C)
<b>G<sup>A</sup>:</b>	Energie libre de Gibbs de l'austénite	
<b>G<sup>M</sup>:</b>	Energie libre de Gibbs de la martensite	
<b>H<sup>M</sup>:</b>	Enthalpie de la phase martensitique	
<b>S<sup>M</sup>:</b>	Entropie de la phase martensitique	
<b>S<sup>A</sup>:</b>	Entropie de la phase austénitique	
<b>ΔG:</b>	Variation d'énergie libre entre les phases martensitique et austénitique	
<b>ΔS:</b>	Variation d'entropie entre les phases martensitique et austénitique	
<b>ΔH:</b>	Variation d'enthalpie entre les phases martensitique et austénitique	
<b>W:</b>	Travail mécanique des forces	(J)
<b>F:</b>	Force appliquée	(N)
<b>y:</b>	Déplacement réalisé	(mm)
<b>σ:</b>	Contrainte appliquée	MPa
<b>ε:</b>	Déformation engendrée	(%)
<b>V<sub>0</sub>:</b>	Volume initial de la phase austénitique	
<b><math>\frac{d\sigma}{dT}</math> :</b>	Pente de variation de la contrainte en fonction de la température	(MPa/°C)
<b>σ<sub>c</sub>:</b>	Contrainte critique d'induction de la martensite	(MPa)
<b>EMDSA:</b>	Effet mémoire double sens assisté	
<b>EMDS:</b>	Effet mémoire double sens	
<b>Phase β:</b>	Phase austénitique	
<b>B<sub>2</sub>:</b>	Ordre atomique	
<b>DO<sub>3</sub>:</b>	Ordre atomique	

<b>DSC:</b>	Differential Scanning Calorimetric	
<b>K:</b>	Thermocouple de type Chromel/Alumel	
<b>i:</b>	Courant continu circulant dans l'échantillon	(A)
<b>U:</b>	Tension aux bornes de l'échantillon	(V)
<b><math>M_s</math> (<math>\sigma</math>):</b>	Température à laquelle est induite la martensite sous contrainte	(°C)
<b><math>\sigma_{\max}</math>:</b>	Contrainte maximale atteinte lors d'un cycle superélastique (MPa)	
<b><math>\epsilon_{\max}</math>:</b>	Déformation maximale atteinte lors d'un cycle superélastique	(%)
<b><math>M_d</math>:</b>	Température de déformation plastique de la martensite	
<b><math>T_e</math>:</b>	Température d'essai	(°C)
<b>N:</b>	Nombre de cycles thermiques ou mécaniques	
<b><math>\epsilon_e</math>:</b>	Déformation élastique	(%)
<b><math>\epsilon_t</math>:</b>	Déformation de transformation	(%)
<b><math>\epsilon_m</math>:</b>	Déformation en martensite	(%)
<b><math>\Delta R</math>:</b>	Variation de la résistance électrique lors de la transformation A-M	

# LISTE DES FIGURES

## Chapitre -I-

Numéro de figure	Titre	Page
<b>I-1</b>	Représentation schématique d'une transformation poly-variante avec M1, M2 et M3, trois variantes de martensite et l'austénite résiduelle	7
<b>I-2</b>	Effet macroscopique produit par l'apparition d'une plaquette de martensite dans un monocristal de la phase mère.	8
<b>I-3</b>	Variantes auto-accommodantes [4]. (a): à deux dimensions. (b): à trois dimensions.	9
<b>I-4</b>	Déformation homogène du réseau par cisaillement	9
<b>I-5</b>	Les 3 étapes de la théorie phénoménologique de la transformation martensitique	10
<b>I-6</b>	Représentation schématique de la variation des énergies libres de la phase mère (austénite) et de la phase martensitique en fonction de la température.	12
<b>I-7</b>	Variation de la contrainte $\sigma$ en fonction de la température T.	14
<b>I-8</b>	Caractéristiques de la transformation martensitique à partir de la mesure d'une propriété physique.	15
<b>I-9</b>	Classification des transformation martensitique. a) Transformation par burst ,b) Transformation thermoélastique de type I et c) Transformation thermoélastique de type II .	16
<b>I-10</b>	Courbe de l'allongement $\Delta l$ en fonction de la température pour un alliage NiTi	17
<b>I-11</b>	Température Ms en fonction de la composition a) en Al b) en Zn [19]	18
<b>I-12</b>	Schématisation des traitements thermiques et de leur influence sur les structures des alliages à base cuivre	20
<b>I-13</b>	Comportement schématique de la stabilisation de la martensite [52].	22
<b>I-14</b>	Fraction de martensite transformée en fonction du temps de vieillissement pour cinq températures différentes [49]	23

# LISTE DES FIGURES

## Chapitre -II-

<b>Numéro de figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>II-1</b>	Diagramme d'état de la transformation Austénite $\leftrightarrow$ Martensite.	26
<b>II-2</b>	Représentations schématiques de l'effet mémoire simple sens [56].	27
<b>II-3-a</b>	Effet mémoire double sens assisté [2]	29
<b>II-3-b</b>	Illustration de l'effet mémoire double sens non assisté [2].	29
<b>II-4</b>	Illustration de l'effet superélastique (superélasticité par transformation).	30
<b>II-5</b>	Illustration de l'effet caoutchoutique [52].	31
	Diminution de l'amplitude d'une oscillation mécanique due au frottement interne dans un solide.	31
<b>II-6</b>	Frottement intérieur d'un AMF en fonction de la température [58].	32

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre -III-

Numéro de figure	Titre	Page
III-1	Classification de la famille des alliages à base cuivre[59].	34
III-2	Composition et température de transformation Ms des alliages à mémoire de forme de Cu-Zn-Al [59].	35
III-3	Vue partielle du diagramme de phase du Cu-Zn [52] <i>(La ligne discontinue montre la concentration en Zn pour un alliage se transformant à température ambiante)</i>	36
III-4	Coupes de diagrammes ternaires de Cu-Zn-Al pour différents taux d'Al. Cu-Zn-Al pour différents taux d'Al. - Courbes donnant les valeurs de $M_s$ [60]	37
III-5	Représentation atomique des structures[52].	39
III-6	Différents plans compacts d'empilement de la martensite [52].	39
III-7	Différents types de martensite dans l'alliage Cu-Zn-Al [52].	40
III-8	Principe de fermeture de gaines de ventilation ( <i>température inférieure au seuil de transition à gauche et supérieure à droite</i> ).	47
III-9	Exemple de fonctionnement d'une agrafe à basse et haute température.	48
III-10	Photo illustrant un Sten.	49
III-11	Fil dentaire.	49

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre -IV

Numéro de figure	Titre	Page
IV-1	Traitement de bétatisation (austénitisation) d'un AMF.	55
IV-2	Influence de la température du revenu sur Ms.	56
IV-3	Schéma du dispositif de mesure de calorimétrie DSC	58
IV-4	Courbe schématique d'un thermogramme obtenu par DSC.	58
IV-5	Schéma du dispositif de mesure de la résistance électrique	59
IV-6	Courbe typique de mesure de la variation de la résistance électrique en fonction de la température.	60
IV-7	Schéma du dispositif de traction	61

# LISTE DES FIGURES

## Chapitre V

Numéro de figure	Titre	Page
<b>Figure V-1</b>	Courbe typique de DSC.	63
<b>Figure V-2</b>	Variation de la résistance électrique en fonction de la température.	64
<b>FigureV-3</b>	Courbes typiques de déformation en fonction de la température.	66
<b>FigureV-4</b>	Courbes enregistrées de déformation en fonction de la température pour différentes contraintes.	67
<b>FigureV-5</b>	Variations de $M_S(\sigma)$ en fonction de la contrainte.	68
<b>FigureV-6</b>	Variation de la déformation en martensite ( $\epsilon_m$ ) en fonction de la contrainte appliquée.	69
<b>FigureV-7</b>	Variations de la déformation résiduelle en fonction de la contrainte appliquée..	70
<b>FigureV-8</b>	Courbes enregistrées de déformation sous contrainte ( $\sigma= 75$ Mpa) en fonction de la température lors d'un cyclage (N= 8 cycles).	71
<b>FigureV-9</b>	Variations des températures de transformation ( $M_S, M_F, A_S, A_F$ ) en fonction du nombre de cycles.	71
<b>FigureV-10a</b>	Variation de la déformation en martensite $\epsilon_m$ en fonction du nombre de cycles ( $\sigma = 75$ MPa).	72
<b>FigureV-10b</b>	Variation de la déformation résiduelle, $\epsilon_r$ en fonction du nombre de cycles ( $\sigma = 75$ MPa).	72
<b>FigureV-11a</b>	Thermogramme à l'issue d'un cyclage thermique à contrainte constante.	73
<b>FigureV-11b</b>	Thermogramme à l'issue d'un cyclage thermique à contraintes croissantes.	73
<b>FigureV-12a</b>	Variation de la résistance électrique en fonction de la température avant le traitement thermomécanique	74
<b>FigureV-12b</b>	Variation de la résistance électrique en fonction de la température après le traitement thermomécanique	74
<b>FigureV-13</b>	:a-b) : thermogrammes de DSC après traitement de bétatisation.	

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Numéro du tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Tab.I-1</b>	Comparaison des différentes propriétés des alliages à mémoire	44
<b>Tab. IV-1</b>	Caractéristiques des alliages utilisés.	54
<b>Tab. IV-2</b>	Dimensions des échantillons utilisés.	54
<b>Tab. V-1</b>	Résultats de la caractérisation par mesures de DSC et de la résistance électrique.	65
<b>Tab. V-2</b>	Points de transformations des échantillons après traitement thermique de bétatisation.	76

# RESUME

Les alliages à mémoire de forme (AMF) sont des matériaux dont la réputation n'a cessé de croître ces dernières décennies, particulièrement depuis leur classification parmi les matériaux intelligents.

Les AMF doivent leurs propriétés à une transformation de phase bien connue des métallurgistes qui est la transformation martensitique.

Cette dernière apparaît comme un cisaillement provoquant un changement de structure sans pour autant qu'il y ait déplacement d'atomes. Cette transformation générée dans le matériau peut sous l'effet d'une variation de température (ou une contrainte) conduire à des formes mémorisées du matériau à haute ou basse température.

Dans le cas de notre travail nous sommes intéressés à des alliages ternaires de type Cu-Zn-Al à 4% d'Al. Ces alliages intéressants de point de vue coût ont un handicap majeur qui est leur sensibilité au vieillissement thermique. L'action combinée des contraintes avec la température peut mener à la détérioration complète de la propriété essentielle de ces alliages qui est la mémoire de forme.

C'est dans cette optique que cette étude est dirigée. Nous présentons l'effet des contraintes en traction sur les propriétés de mémoire de forme d'alliages ternaire Cu-Zn-Al à 4% d'Al.

Nous montrons que les alliages étudiés sont très sensibles à l'effet des contraintes combiné à un balayage en température. Ces effets sont notamment relevés sur les points de transformation martensitique directe et inverse, voire même l'inhibition complète de la transformation à la suite de cyclages thermomécaniques. Ces effets ont été attribués à des défauts apparus lors des essais thermomécaniques, probablement des dislocations. Enfin, nous montrons que ces alliages peuvent être restaurés et récupérer leur transformation martensitique suite à un traitement thermique adéquat.

## Sommaire

<b>Sommaire</b> .....	<b>1</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>5</b>
<b>CHAPITRE I: Transformation martensitique et alliages a mémoire de forme</b> .....	<b>8</b>
<b>I-1. Introduction</b> .....	<b>8</b>
<b>I-2. Propriétés des AMF</b> .....	<b>8</b>
I-2.1. Présentation .....	8
I-2.2. La transformation martensitique .....	9
I-2.2.1. Caractéristiques générales .....	9
I-2.2.2. Aspects macroscopiques généraux.....	11
I-2.2.3. Théorie phénoménologique de la transformation martensitique .....	12
<b>I-3. Martensite formée sous contrainte</b> .....	<b>13</b>
<b>I-4. Germination et croissance</b> .....	<b>14</b>
<b>I-5. Etude thermodynamique de la transformation martensitique</b> .....	<b>14</b>
I-5.1. Transformation purement thermique .....	14
I-5.2. Transformation sous contrainte .....	16
I-5.3. Points de transformation .....	17
I-5.4. Différents types de transformation martensitique .....	18
<b>I-6. Détermination des températures de transformation</b> .....	<b>19</b>
<b>I-7. Paramètres d'influence sur les températures de transformation</b> .....	<b>20</b>
I-7.1. Influence de la composition .....	21
I-7.3. Influence de la taille de grain .....	22
I-7.4. Influence des précipités .....	22
I-7.5. Influence des traitements thermiques .....	22
I-7.5.1. Effet d'un maintien prolongé en phase $\beta$ : vieillissement .....	24
I-7.5.2. Effet d'un maintien prolongé en martensite : stabilisation.....	24
<b>CHAPITRE II : Propriétés thermomécaniques des AMF</b> .....	<b>29</b>
<b>II-1. Introduction</b> .....	<b>29</b>
<b>II-2. Effet mémoire simple EMSS</b> .....	<b>30</b>
<b>II-3. Effet mémoire double sens EMDS</b> .....	<b>31</b>
II-3.1. Effet mémoire double sens assisté EMDSA .....	31
II-3.2 Effet mémoire double sens non assisté.....	32
<b>II-4. Effet superélastique</b> .....	<b>33</b>
<b>II-5. Effet caoutchoutique</b> .....	<b>33</b>
<b>II-6. Effet d'amortissement</b> .....	<b>34</b>
<b>CHAPITRE III: Principaux alliages a mémoire de forme</b> .....	<b>37</b>
<b>III-1. Introduction</b> .....	<b>37</b>
<b>III-2. Les alliages base cuivre</b> .....	<b>37</b>
III-2.1. Alliage Cu-Zn-Al .....	37
III-2.1.1. Présentation de l'alliage Cu-Zn-Al.....	38
III-2.1.2. Métallurgie de Cu-Zn-Al .....	39
III-2.1.3. Les phases de l'alliage à mémoire de forme Cu-Zn-Al.....	41
III-2.2 Alliage Cu-Al-Ni .....	44
III-2.3 Alliage Cu-Al-Be .....	44
<b>III-3. Les alliages base fer</b> .....	<b>44</b>

<b>III-4. les alliages base Ti-Ni .....</b>	<b>45</b>
<b>III-5. Propriétés des trois principales familles .....</b>	<b>46</b>
<b>III-6. Applications .....</b>	<b>48</b>
III-6.1. Introduction .....	48
III-6.2. Connecteur électrique à mémoire de forme, éduqué double effet .....	49
III-6.3. Fermeture de gaines de ventilation .....	50
III-6.4. Applications médicales .....	50
III-6.4.1. Plaques d'ostéosynthèse .....	51
III-6.4.2. Implants dentaires.....	51
III-6.4.3. Agrafes.....	51
III-6.4.4. Stent .....	52
III-6.4.5. Arcs dentaires .....	52
III-6.4.6. La réalisation d'implants temporaires en AMF.....	53
a. Réduction de fracture .....	53
b. Filtre à caillots sanguins.....	53
III-6.5. Applications aéronautiques .....	53
III-6.5.1. Manchon d'accouplement .....	53
III-6.5.2. Dispositif Frangibolt.....	54
III-6.5.3. Panneaux solaires .....	54
III-6.5.4. Ouverture d'une trappe.....	54
III-6.6. Applications diverses .....	54
<b>CHAPITRE IV: Techniques expérimentales.....</b>	<b>57</b>
<b>IV-1. présentation des alliages .....</b>	<b>57</b>
IV-2. Traitement de bétatisation (austénitisation) .....	58
<b>IV-3. Techniques de caractérisation.....</b>	<b>60</b>
IV-3.1. Caractérisation thermique .....	60
IV-3.1.1. Mesure par DSC.....	60
IV-3.1.2. Mesure par la variation de la résistance électrique .....	62
IV-3.2. Caractérisation mécanique (par dispositif de traction) .....	63
<b>CHAPITRE V: Résultats et Discussions .....</b>	<b>66</b>
<b>V-1. Caractérisations préliminaires .....</b>	<b>66</b>
V-1.1. Caractérisation par DSC.....	66
V-1.2. Caractérisation par mesure de la résistance électrique.....	67
<b>V-2. Caractérisation mécanique par des essais de traction .....</b>	<b>68</b>
V-2.1. Introduction.....	68
V-2.2. Description d'un cycle thermomécanique .....	68
V-2.3. Effet des contraintes croissantes sur la transformation .....	70
V-2.3.1. Effet de la contrainte sur la température de début de la transformation MS ( $\sigma$ ).....	71
V-2.3.2. Effet de la contrainte appliquée sur la déformation en martensite ( $\epsilon_m$ ) .....	72
V-2.3.3. Effet de la contrainte sur la déformation résiduelle ( $\epsilon_r$ ).....	73
V-2.4. Effet du cyclage sur la transformation .....	74
V-2.4.1. Effet du cyclage sur les températures de transformation.....	75
V-2.4.2. Effet du cyclage sur les déformations martensitique et résiduelle .....	75
<b>V-3. Effet des essais thermomécaniques sur la Transformation .....</b>	<b>76</b>
V-3.1. Mesure par DSC.....	76
V-3.2. Mesures de la résistance électrique .....	77
<b>V-4. Effet d'un traitement de bétatisation .....</b>	<b>78</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>82</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>84</b>



# **Introduction générale**

**Introduction générale**

## *Introduction générale*

Les alliages à mémoire de forme présentent un comportement tout à fait différent des matériaux usuels. La dénomination de mémoire de forme ne couvre en fait qu'une partie des différents aspects du comportement de ces alliages tels que la superélasticité, la pseudoélasticité, l'amortissement, etc.... Ces comportements dépendent de la nature, du nombre et de la séquence des cycles de chargements thermomécaniques.

Les propriétés fondamentales qui donnent aux alliages à mémoire de forme des applications intéressantes sont intimement liées à la présence d'une transformation martensitique de type thermoélastique dans ces alliages.

Ces propriétés sont souvent altérées lors de l'utilisation par la création de défauts de structure qui sont responsables de cette détérioration. Dans cette étude, nous montrons l'effet de ces défauts (dislocations, lacunes) lors de traitements thermomécaniques, sur un alliage ternaire de type Cu-Zn-Al à 4% d'Al en poids. Nous montrons également pour des alliages se transformant au-delà de la température ambiante (dont la température de transformation martensitique directe est située au-delà de la température ambiante) qu'il existe une stabilisation de la martensite attribuée également aux défauts engendrés lors de cycles thermomécaniques subis par ces alliages.

Ce travail a été scindé en cinq grandes parties:

Le premier chapitre est réservé à description de la transformation martensitique qui est à l'origine des propriétés des alliages à mémoire de forme. Le problème majeur rencontré dans ce type d'AMF qui est relatif au vieillissement de ces alliages, est rapporté dans ce chapitre.

Le second et le troisième chapitre concernent respectivement une présentation des principales propriétés des alliages à mémoire de forme suivi de la présentation de la famille des alliages à mémoire de forme avec une particularité réservée à l'alliage à base cuivre de type Cu-Zn-Al. Quelques applications sont rapportées dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre, donne un aperçu des différentes techniques expérimentales utilisées, en mettant l'accent sur les dispositifs mis au point pour mener à bien cette étude.

La partie expérimentale, présentée dans le dernier chapitre, a été menée sur des alliages ternaires de même composition et de différents diamètres se transformant vers 50°C. Cette partie a concerné l'étude thermomécanique de ces alliages par des essais de traction sur un appareillage spécifique conçu à cet effet. On montre, dans notre cas, l'effet de la contrainte de traction sur les propriétés de ces alliages en particulier une stabilisation est notée lors de leur utilisation voire une disparition de la mémoire de forme après des cycles thermomécaniques appliqués à ces alliages.

## *Introduction générale*

Une conclusion générale de cette étude, vient clore ce travail qui montre ainsi le rôle très important des défauts générés dans ces alliages, lors de leur utilisation sous contrainte ou en l'absence de contraintes. La création de ces défauts, lors d'un cyclage thermique ou thermomécanique, a un impact direct sur les propriétés de ces alliages qui peuvent ainsi voir leur durée de vie diminuée par l'existence de ces défauts.

Enfin, toutes les références bibliographiques jugées utiles sont rajoutées à la fin de ce manuscrit.

**CHAPITRE I:  
Transformation  
martensitique et alliages à  
mémoire de forme**

## CHAPITRE I:

### Transformation martensitique et alliages a mémoire de forme

#### I-1. Introduction

Les premiers alliages à mémoire de forme ont été découverts en 1938. Pendant de longues années, ils sont restés méconnus des industriels, ne dépassant pas le statut de curiosités.

C'est en 1963 que la découverte de la mémoire de forme dans les alliages à base de NiTi (50/50 %) attire sur ce phénomène l'attention des scientifiques dans le monde entier. Depuis, la liste des AMF s'est considérablement développée et leur intérêt fondamental ou pratique n'a fait que croître. Effectivement, ce n'est que durant ces vingt dernières années qu'ils commencent à quitter le laboratoire pour entrer dans le monde industriel et apportent de nouvelles perspectives pour des applications très diverses.

L'appellation AMF ne correspond en fait qu'à l'un des aspects du comportement complexe que présentent ces alliages.

Lorsqu'un alliage ordinaire, est soumis à une sollicitation extérieure supérieure à sa limite élastique, il se déforme et cette déformation persiste après suppression de la contrainte. Les alliages à mémoire de forme comme NiTi, CuAlZn et CuNiAl échappent à ce comportement. A une température "basse" (qui peut être au voisinage de la température ambiante), un échantillon d'un alliage à mémoire de forme peut subir une déformation apparemment plastique de quelques pourcents et récupérer intégralement sa forme initiale de haute température par simple chauffage.

#### I-2. Propriétés des AMF

##### I-2.1. Présentation

La caractéristique principale de ces alliages, réside dans le fait qu'ils possèdent une mémoire, mais ce n'est pas leur seule spécificité.

Toutes leurs propriétés sont dues à une transformation de phase au cours de laquelle, une phase mère (**austénite**) donne naissance, de façon réversible, à une **phase martensitique** sous l'effet d'une variation de température et/ou sous l'application d'une contrainte mécanique.

Cette transformation confère cinq propriétés exceptionnelles:

- Effet mémoire simple sens

- Effet mémoire double sens
- Effet superélastique
- Effet caoutchoutique
- Effet d'amortissement

Avant de détailler ces cinq propriétés, nous allons évoquer rapidement les caractéristiques de la **transformation martensitique** qui est à l'origine des propriétés des AMF.

## I-2.2. La transformation martensitique

### I-2.2.1. Caractéristiques générales

C'est au métallurgiste allemand Adolf Martens qui observa cette nouvelle phase pour la première fois en 1879 que l'on doit la dénomination de cette transformation structurale.

A l'origine, elle désignait la transformation martensitique apparaissant lors du refroidissement rapide de l'austénite des alliages Fer-Carbone puis a été élargie à d'autres alliages présentant les mêmes caractéristiques de transformation. Actuellement, une définition admise pour ce type de transformation structurale est la suivante:

**« C'est une transformation displacive, du premier ordre, entraînant une déformation homogène du réseau, constituée principalement par un cisaillement » [1]**

Le terme «premier ordre» implique la coexistence de deux phases durant la transformation. De façon à minimiser l'énergie de transformation due à la coexistence des deux phases, l'interface est un plan.

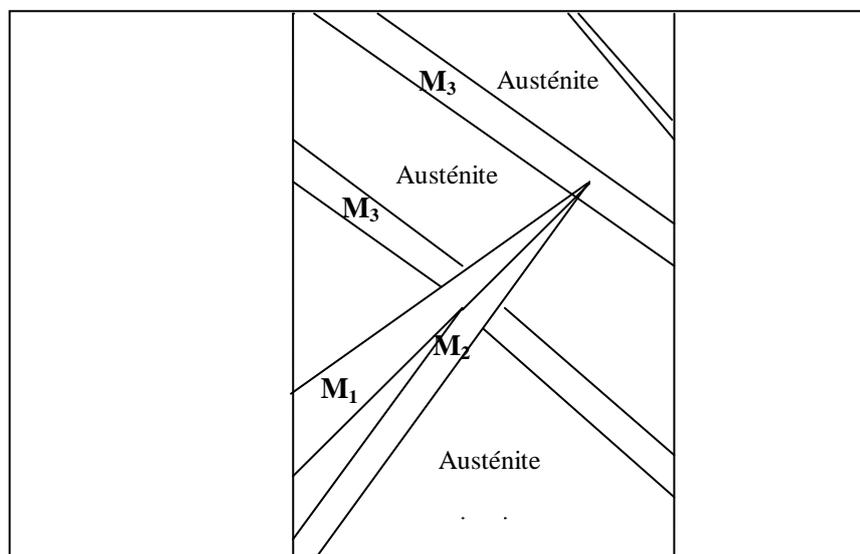
**La transformation martensitique** possède cinq caractéristiques principales :

- Il s'agit d'un changement de phase à l'état solide dû à une **déformation du réseau cristallin**. Cette déformation n'est pas due à un mouvement de diffusion des atomes mais à un déplacement collectif et coopératif des atomes sur des distances relativement faibles, par rapport aux paramètres de maille. Cette transformation, caractérisant la transformation martensitique, appelée displacive, s'effectue par une distorsion des liaisons. Selon le mode de distorsion, on peut distinguer deux différents types de transformations displacives par **dilatation ou par cisaillement**.
  - Lorsqu'elle se fait par dilatation, la composante de tension (ou compression) est dominante. Dans ce mode de transformation est qu'il ne peut exister de plan invariant entre les deux structures des lors qu'elles cohabitent.
  - Lorsque c'est la composante de **cisaillement** qui domine, il existe un plan invariant entre les phases lors de la transformation, c'est le plan d'habitat.

La transformation martensitique présente une déformation homogène signifie que le champ de transformation est le même en chaque point du cristal. Cependant, Il est à noter l'existence de transformations qui ne sont pas classées parmi les transformations martensitiques. Ces transformations, bien que possédant des caractéristiques ressemblantes sont en fait gouvernées par des «schuffles». Dans ce cas, les atomes du réseau pouvant se déplacer légèrement à l'intérieur de celui-ci sans pour autant causer de déformation de la maille ; La transformation correspond donc à un changement de la position des atomes à l'intérieur des mailles.

- L'absence de diffusion rend la transformation martensitique **quasiment instantanée**, avec des vitesses comparables à la vitesse du son dans un solide (103 m/s). Pour un avancement de la réaction, il y a coexistence des deux phases.
- Lors de la transformation, un élément de volume subit une déformation caractérisée par une **faible variation de volume** (pour les AMF) et un **cisaillement important** selon un plan et une direction bien définis.
- Afin de minimiser l'énergie entre la martensite formée et l'austénite encore présente, les domaines constitués de martensite ont la forme de plaquettes aplaties dont le plan principal est appelé **plan d'habitat** ou **d'accolement**. Ce plan est le plan de cisaillement de la martensite. Du fait de la symétrie cristalline de la phase mère (austénite), de multiples plans d'habitat peuvent coexister dans un monocristal d'austénite au cours de la transformation.

L'ensemble des plaquettes ayant même plan d'habitat et même direction de cisaillement est appelée **variante de martensite** (Figure I-1).



**Figure I-1: Représentation schématique d'une transformation poly-variantes avec M1, M2 et M3, trois variantes de martensite et l'austénite résiduelle [2].**

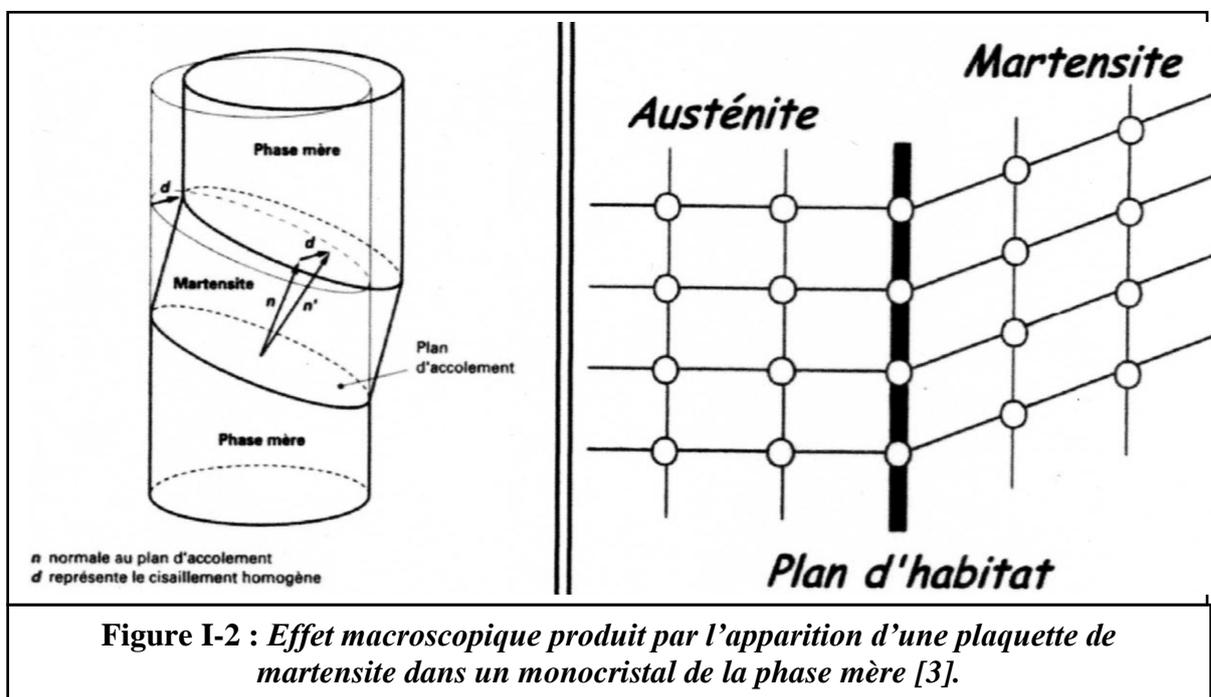
- Les variables thermodynamiques externes qui ont une action sur la transformation martensitique sont la **température** et la **contrainte**. C'est la déformation associée à la transformation martensitique des AMF qui permet, en jouant sur la contrainte et la température, de conférer une forme haute et basse température à un matériau et de le déformer de façon réversible de plusieurs pour cents (5 à 10 %).

### I-2.2.2. Aspects macroscopiques généraux

Sur un monocristal, les plaquettes de martensite peuvent s'étendre sur des distances comparables à l'échantillon.

- **Création des variantes de martensite**

A l'échelle du microscope optique, l'interface (phase mère /martensite) est un plan, appelé plan d'habitat. Il correspond rarement à un plan cristallographique simple. La transformation se manifeste par un cisaillement homogène parallèle à ce plan (figure I-2)



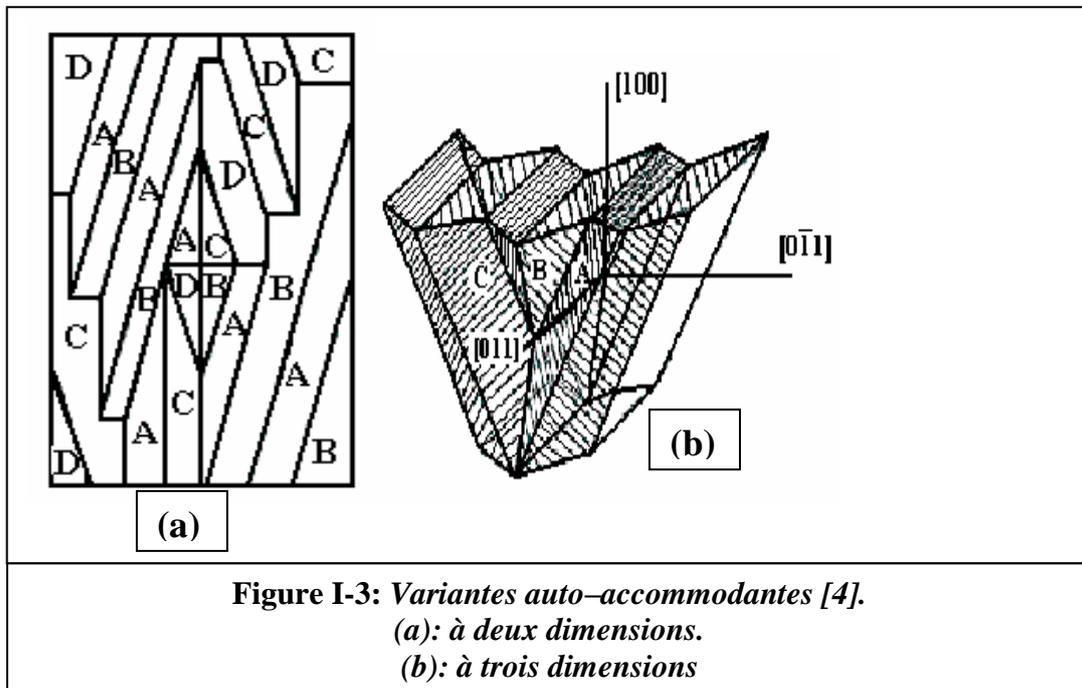
**Figure I-2 : Effet macroscopique produit par l'apparition d'une plaquette de martensite dans un monocristal de la phase mère [3].**

- **Description des variantes**

Généralement, il existe plusieurs possibilités d'orientation des variantes de la martensite. Elles sont caractérisées par des plans d'habitat distincts et des cisaillements d'orientations différentes (fig.I.3).

Par exemple, dans un monocristal cubique, il existe 24 variantes de martensite possibles. Initialement équiprobables, elles se forment de façon à accommoder leurs

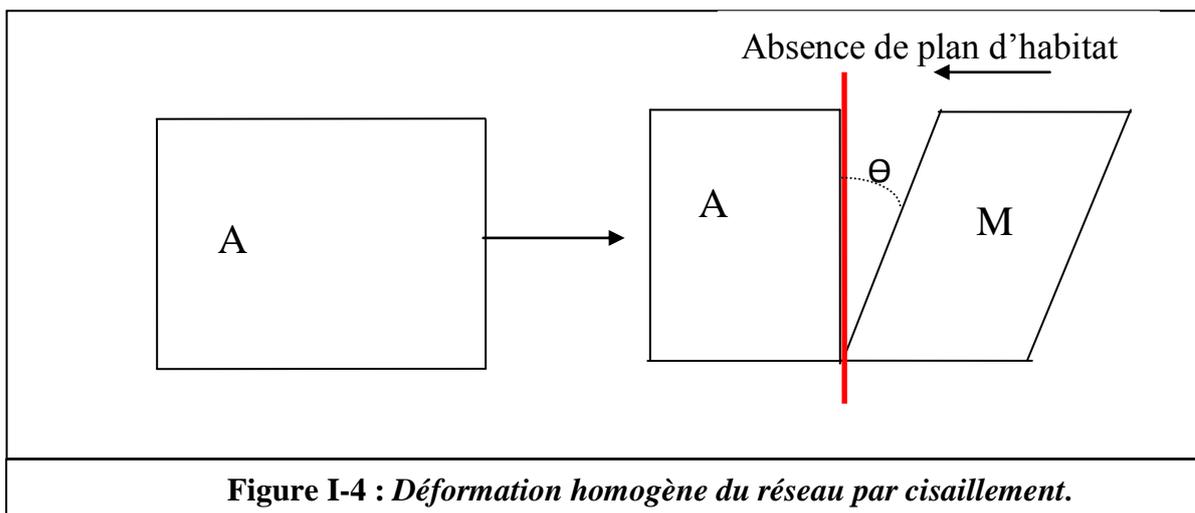
déformations respectives. Ce groupe de variantes dites **auto-accommodantes** permet une transformation sans déformation macroscopique [4].



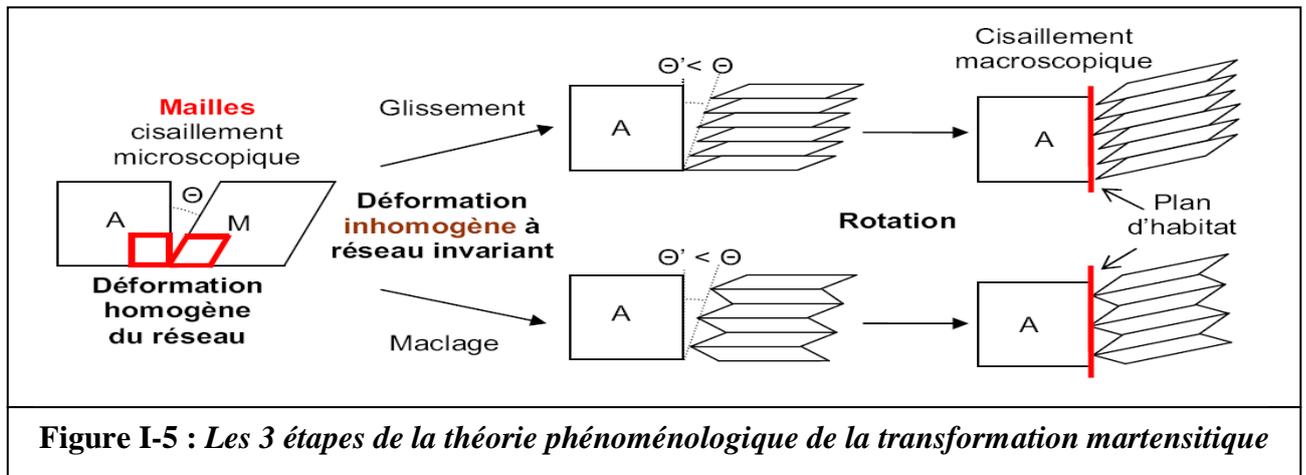
### I-2.2.3. Théorie phénoménologique de la transformation martensitique

D'un point de vue microscopique, l'investigation sur le changement de maille associé à la transformation a permis de déterminer la déformation homogène du réseau conduisant à la maille de martensite à partir de la maille de l'austénite.

La déformation engendrée par cette déformation homogène (cisaillement), est trop importante pour être accommodée par la matrice austénitique (figure I-4) et de plus, elle ne correspond pas au changement de forme effectivement observé à l'échelle macroscopique et ne permet pas d'obtenir le plan d'habitat invariant observé.



Afin d'assurer le lien entre le macroscopique (existence d'un plan invariant, changement de forme) et le microscopique (passage de la maille d'austénite à la maille de martensite), la théorie phénoménologique décrit la transformation en trois étapes [5, 6, 7,8]. La figure I-5 schématise ces étapes.



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

### I-3. Martensite formée sous contrainte

Quand un monocristal d'austénite est refroidi, en dessous d'une température critique appelée  $M_s$  (martensite start), il se forme des variantes de martensite réparties de manière équiprobables. Leurs déformations se compensent de telle sorte qu'il n'y a pas de déformation macroscopique. Si, une contrainte est appliquée à cette martensite produite, il y aura croissance des variantes favorisées dans le sens de la contrainte. Ceci s'explique, en considérant que la transformation martensitique est analogue à un pseudo-cisaillement, les efforts externes agissent donc de façon à favoriser cette déformation. La variante possédant le plus grand facteur de Schmidt sera celle favorisée.

S'il n'y a qu'une seule variante qui se forme, la déformation maximale que l'on peut obtenir est de 10 % (100 fois celles des métaux usuels).

Si, plusieurs variantes se créent simultanément, on a une déformation globale inférieure, mais qui reste tout de même nettement supérieure à celle des métaux usuels (jusqu'à 8 %).

Dans ce cas, l'étendue des plaquettes de martensite est limitée par la présence des **jointes de grain**. Le blocage dû aux joints de grain, nécessite des forces thermodynamiques plus importantes, pour poursuivre la transformation et introduit des contraintes internes. Par ailleurs, l'orientation des plaquettes dans les grains se fait de manière plus aléatoire, ce qui limite la déformation maximale que l'on peut atteindre (3 à 8 %).

#### **I-4. Germination et croissance**

##### **a) la germination**

La germination est un ensemble de phénomènes qui conduisent à l'apparition du premier volume de martensite à partir de la phase mère. La germination n'est pas encore bien connue et reste un sujet de beaucoup de controverses. Ceci est lié au problème incontournable de la théorie classique qui s'est avérée insuffisante, dans ce cas, pour expliquer le phénomène de germination (surtout pour expliquer la taille des germes critiques des nucléides).

Actuellement, tous les mécanismes invoqués sont liés à l'existence de défauts (en particulier les dislocations). Il semble que la nucléation a lieu dans des sites préférentiels créés par la concentration de défauts (tels que amas de dislocations, joints de grains...). Ces derniers affectent la stabilité mécanique du réseau par leur champ de contraintes [9,10].

##### **b) la croissance**

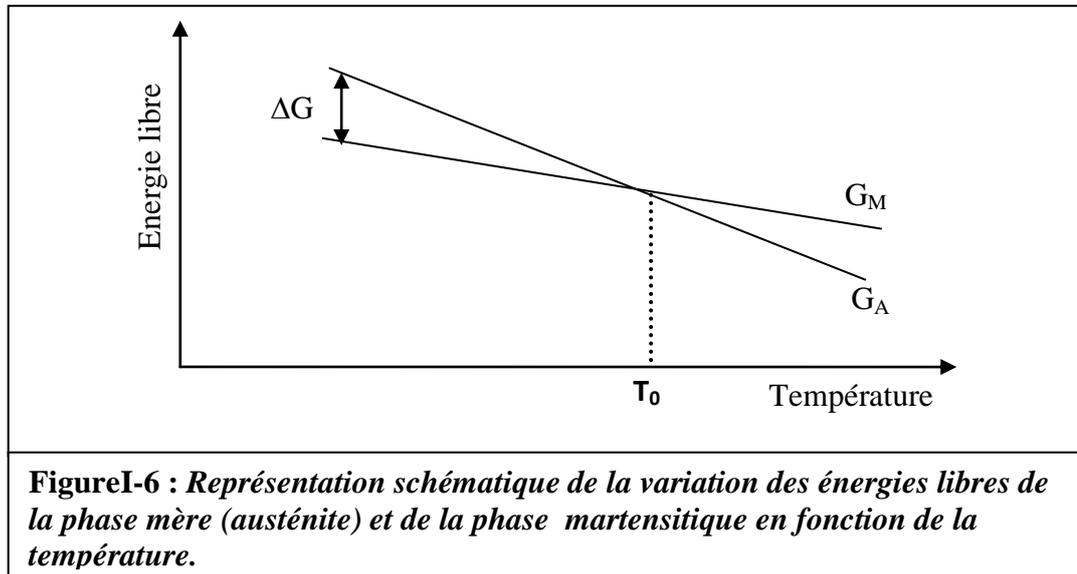
La croissance est la période de développement et propagation de la martensite lorsque les premiers germes sont déjà formés. Cette croissance se fait par le mouvement des interfaces austénite –martensite. Les observations en microscopie optique d'alliages AMF montrent des mouvements d'interfaces parfois apparemment lents, parfois très rapides. Il semble bien que la vitesse maximale de propagation des interfaces soit une fraction importante de la vitesse du son : 60% selon les mesures sur l'alliage Cu-Zn-Al [11].

#### **I-5. Etude thermodynamique de la transformation martensitique**

##### **I-5.1. Transformation purement thermique**

On peut considérer, en l'absence de contraintes externes, la transformation martensitique comme purement chimique et thermodynamiquement réversible. L'évolution

classique de l'énergie libre de Gibbs des deux phases (austénitique et martensitique) en fonction de la température à pression constante est représentée sur la figure I.6. La température  $T_0$  définie par l'intersection des deux droites  $G^A$  et  $G^M$  correspond à la température d'équilibre pour laquelle les deux phases sont stables. La phase austénitique est thermodynamiquement stable pour les températures supérieures à  $T_0$  car  $G^A < G^M$  alors que la phase martensitique est thermodynamiquement stable pour les températures inférieures à  $T_0$  car  $G^M < G^A$ .



En considérant l'énergie libre des deux phases:

$$G^A = H^A - TS^A \quad \text{et} \quad G^M = H^M - TS^M,$$

la variation d'énergie libre de Gibbs lors de la transformation  $A \rightarrow M$  est donnée par:

$$G^M - G^A = \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

A l'équilibre thermodynamique (pour  $T = T_0$ ) on a:  $\Delta H - T_0\Delta S = 0$

Or, les transitions du premier ordre, telle que la transformation martensitique, se distinguent de par le fait qu'à la température de transition,  $S^A \neq S^M$ , c'est-à-dire  $\Delta S \neq 0$ . Il existe donc un changement d'enthalpie  $\Delta H$  associé à la transformation à l'équilibre, ce qui implique un dégagement ou une absorption de chaleur entre le système et le milieu extérieur. Ainsi pour la transformation  $A \rightarrow M$ ,  $\Delta S < 0$  d'où  $\Delta H < 0$ , il y a dégagement de chaleur. La transformation est exothermique.

Pour la transformation  $M \rightarrow A$ ,  $\Delta S > 0$  d'où  $\Delta H > 0$ , il y a absorption de chaleur. La transformation est endothermique.

En fait, cette représentation est idéale et considère qu'il n'y a aucun lien et/ou interaction entre les deux phases et sont donc indépendantes. Ceci revient à considérer chaque phase comme infinie. L'étude thermodynamique de la transformation martensitique est obtenue, dans ce cas idéal, en comparant la stabilité thermodynamique des deux phases considérées isolément. Or, dans la réalité la nucléation puis la croissance de la martensite dans la phase mère s'accompagnent de la formation de plusieurs interfaces possédant, en général, des orientations différentes. Cela suppose donc une interaction de type élastique entre les variantes de martensite et la phase mère et entre les variantes même, qui conduit à une augmentation de l'énergie de déformation du système. Cette déformation élastique est stockée sous forme d'énergie avec l'énergie interfaciale (liée à la création d'interface martensite – austénite) pour être restituée au cours de la transformation inverse martensite – austénite. Enfin, il faudra tenir compte dans le bilan énergétique, d'un terme dissipatif d'énergie irréversible. Cette dissipation a pour origine le frottement accompagnant le déplacement des interfaces et la relaxation d'énergie de déformation réalisée principalement par la formation de groupes de variantes autoaccommodantes. Il en résulte de ces termes correctifs, ajoutés au bilan énergétique idéal, que la transformation n'a pas lieu à la température  $T_0$  mais à une température plus basse. Il faut alors vaincre les barrières d'énergie élastique et dissipative citées en apportant au système une énergie chimique supplémentaire en poursuivant le refroidissement.

### I-5.2. Transformation sous contrainte

L'application d'une contrainte externe, a pour effet de perturber l'équilibre thermodynamique. Le traitement thermodynamique de la transformation considère la contrainte comme une variable d'état indépendante de la température pour maintenir l'équilibre thermodynamique entre les phases. Un changement de contrainte externe entraîne une variation de la température pour rétablir l'équilibre [12].

Il convient alors d'ajouter un terme à l'énergie de Gibbs, terme qui traduit la réalisation d'un travail mécanique par rapport aux forces extérieures:

$$W = F \cdot y = \sigma \varepsilon V_0 \quad \text{avec} \quad F = \text{force appliquée} \quad y = \text{déplacement réalisé}$$
$$\sigma = \text{contrainte appliquée} \quad \varepsilon = \text{déformation engendrée}$$
$$V_0 = \text{volume initial de la phase austénitique non déformée}$$

On écrit alors, tenant compte du nouveau terme, l'énergie libre :

$$G^* = G - \sigma \varepsilon V_0$$

A l'équilibre thermodynamique,  $\Delta G = 0$  ce qui conduit à la relation:

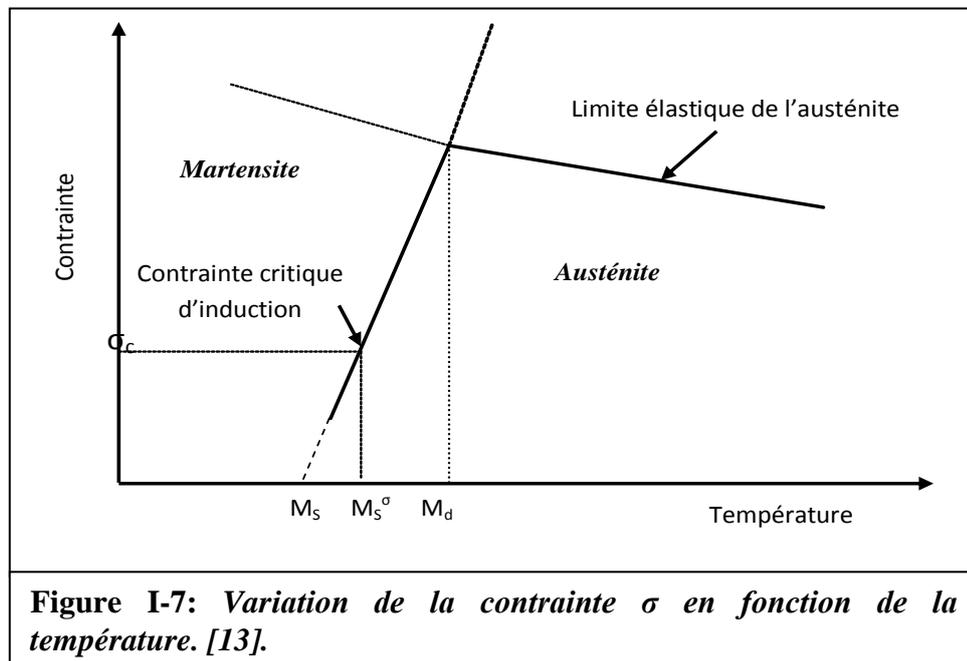
$$\Delta H - T\Delta S - V_0\sigma\varepsilon = 0$$

En différentiant cette équation et en supposant  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $V_0$  et  $\varepsilon$  constants, on aboutit à une équation de type Clausius – Clapeyron:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{-\Delta S}{V\varepsilon}$$

Cette équation traduit une relation linéaire entre la contrainte appliquée et la température à l'équilibre de la transformation [13].

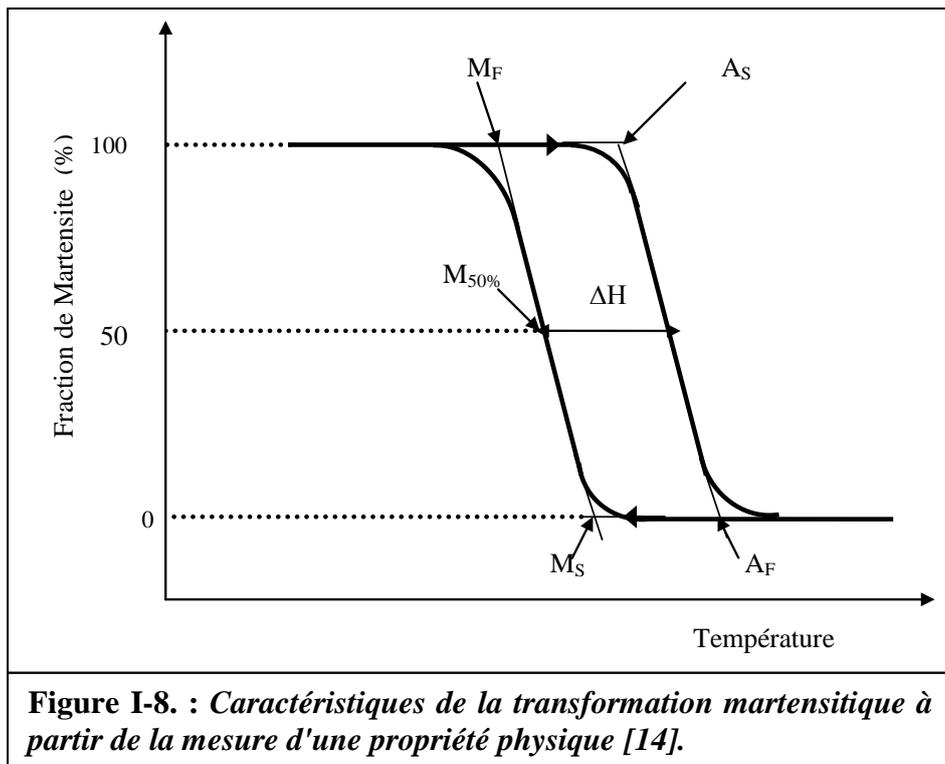
La représentation de cette équation est reportée sur la figure I-7. qui montre également que l'on peut déterminer les températures de transformation à contrainte nulle, par une simple extrapolation de la pente  $\frac{d\sigma}{dT}$ . Cette pente peut même être considérée comme une caractéristique du matériau.



### I-5.3. Points de transformation

Dans l'étude que nous venons de mener, les deux phases sont considérées totalement indépendantes. Ceci ne correspond pas à la réalité puisque la transformation se fait par un mécanisme de germination /croissance d'une phase dans l'autre et présente au minimum une interface. Cette transformation se caractérise par un début et fin de transformation et d'après la Norme AFNOR NF A 51-080 relative aux AMF [14], on obtient (figure I-8.):

- ❖ Le point  $M_s$  (martensite start) : la température d'apparition de la martensite au cours du refroidissement d'un AMF austénitique.
- ❖ Le point  $M_f$  (martensite finish) : la température pour laquelle toute trace de phase austénitique a disparu, l'AMF étant devenu martensitique à 100 %.
- ❖ Le point  $A_s$  (austenite start) : la température d'apparition de l'austénite au cours du réchauffage d'un matériau martensitique.
- ❖ Le point  $A_f$  (austenite finish) : la température pour laquelle toute trace de phase martensitique a disparu, l'AMF étant devenu austénitique à 100 %.



On définit aussi à partir de la figure I-8.:

- ❖  $\Delta H$  : comme étant l'hystérésis de la transformation (à hauteur de 50%)
- ❖  $E_r$  : étalement thermique au refroidissement ( $E_r = M_f - M_s$ )
- ❖  $E_c$  : étalement thermique au chauffage ( $E_c = A_f - A_s$ )

Selon la position de ces points de transformations ( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$ ) deux types de transformations sont distinguées.

#### I-5.4. Différents types de transformation martensitique

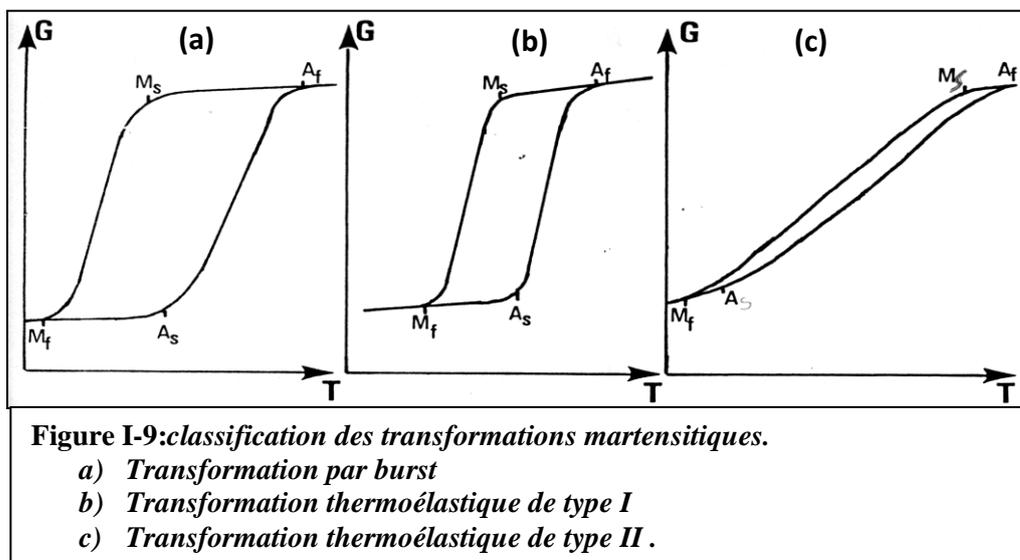
##### a) Transformation par burst:

Dans ce cas, la nucléation de la martensite est difficile (figure I-9-a) et se fait par un processus d'avalanche. La cinétique de croissance est explosive de l'ordre la vitesse du son [15,16]. La plaquette croît très vite, jusqu'à atteindre sa taille finale, conditionnée par la

rencontre d'un obstacle (joint de grain, précipité,...). Même si on continue à refroidir, l'interface reste immobile car les plaquettes ont cessé de croître. La matrice est déformée plastiquement, ce qui perturbe la réversibilité de la transformation. L'hystérésis dans ce cas est forte. Des mesures de calorimétrie et émission acoustique [11] sur des monocristaux de Cu-Zn-Al, montrent le caractère explosif de la transformation.

### b) Transformation thermoélastique:

La germination de la martensite, dans ce cas, est facile. Le mouvement de l'interface (phase mère - martensite) correspond à une succession de positions d'équilibre. La croissance des plaquettes est contrôlée par la variation de température (ou de la contrainte). À chaque température, il s'établit un compromis énergétique entre la création d'interface et la relaxation des contraintes élastiques entourant la martensite. L'hystérésis de transformation est de l'ordre de quelques degrés, mais peut présenter des étalements différents. Il y a deux types de transformation thermoélastiques : (faible étalement  $A_S > M_S$  figure I-9-b) et (fort étalement  $A_S < M_S$  figure I-9c) Ces transformations martensitiques thermoélastiques mettent en jeu uniquement des déformations élastiques et sont à la base de l'effet mémoire de forme et du développement de toute une panoplie d'applications très diversifiées. La thermoélasticité n'est cependant pas une condition obligatoire pour l'obtention de la mémoire de forme [17,18] mais une complète réversibilité cristallographique est essentielle [19].

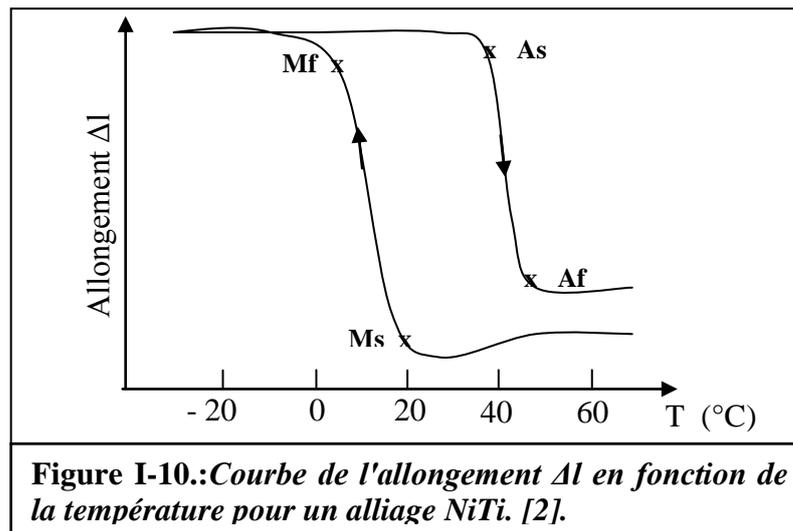


## I-6. Détermination des températures de transformation

Les quatre températures  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  et  $A_f$  sont obtenues expérimentalement par la mesure de toute propriété sensible aux changements de structure : résistivité, dilatométrie,

analyse thermique... A titre d'exemple, nous présentons la détermination des points de transformation par la méthode de mesure des allongements [2]. D'autres méthodes équivalentes seront présentées par la suite dans notre travail.

Les courbes sont établies en suivant la variation de l'allongement  $\Delta l$  en fonction de la température  $T$  d'une éprouvette lorsqu'elle est soumise ou non à une contrainte constante. Cette grandeur est très importante à suivre car tout changement de phase, donc de structure, se traduit par une variation de longueur  $\Delta l$  positive ou négative. Cette méthode, très sensible, montre de façon nette les points de transformation des AMF. La courbe de l'allongement  $\Delta l$  en fonction de la température pour un alliage NiTi est présentée ci-dessous (figure I-10.).



Comme on peut le constater, les allongements réalisés en phase austénitique sont inférieurs à ceux apparaissant en phase martensitique, ceci sous des contraintes extérieures égales et constantes. Aussi, au cours du refroidissement depuis l'état austénitique, l'allongement reste pratiquement nul jusqu'à la température  $M_s$  où commence la transition martensitique. L'allongement s'accroît très rapidement jusqu'à la température  $M_f$  à laquelle tout l'alliage est transformé en martensite, la courbe se stabilise alors et l'allongement suit la loi classique de variation avec la température.

### I-7. Paramètres d'influence sur les températures de transformation

Les températures de transformation martensitique des alliages Cu-Zn-Al sont extrêmement sensibles à la composition de l'alliage [20,21] et aux traitements thermiques ou thermomécaniques appliqués au matériau [20,22]

D'autres paramètres peuvent influencer également sur les températures de transformation comme la taille de grains [23,24], la présence de précipités, etc...

### I-7.1. Influence de la composition

Les températures de transformation dépendent fortement de la composition de l'alliage. Différentes études systématiques montrent de très fortes variations de  $M_S$  en fonction de la teneur en zinc ( $60\text{C}^\circ/\%$  masse) ou en aluminium ( $170\text{C}^\circ/\%$  masse) [20,24]. Par exemple, dans un alliage ternaire CuZnAl, un écart de 0,5% en masse sur la teneur en Al conduit à un décalage de  $80\text{C}^\circ$  sur la température de transformation et une perte de 0,5% de zinc entraîne une diminution de  $M_S$  d'une dizaine de degrés. La figure (I-11.) représente la variation de température  $M_S$  en fonction de la composition pour un tel alliage.

Cette sensibilité des températures de transformation à la composition chimique se retrouve lors des traitements thermiques. Si la précipitation de la phase  $\alpha$ , riche en cuivre, apparaît, la matrice va s'enrichir en Zinc et en Aluminium et on observe une diminution des températures de transformation. De même, si l'alliage subit un traitement d'homogénéisation prolongé, il se produit une évaporation du Zinc et de l'Aluminium, particulièrement pour les échantillons ayant de faibles épaisseurs [25].

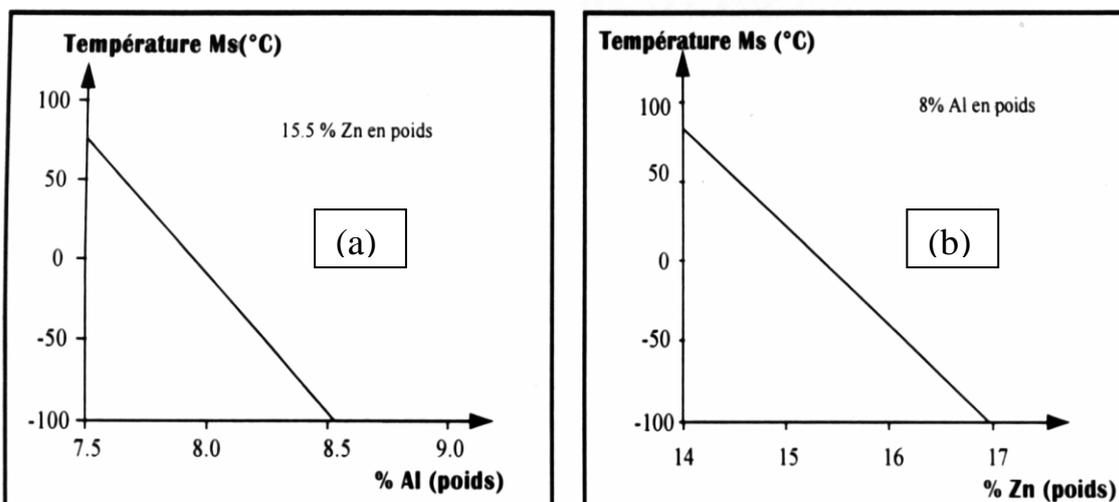


Figure I-11: Température  $M_S$  en fonction de la composition  
a) en Al b) en Zn [20]

Il est actuellement possible de disposer d'alliages industriels dont la reproductibilité sur les températures de transformation est meilleure que  $\pm 5\text{C}^\circ$ .

Des formules empiriques permettent également de déterminer ces températures mais néanmoins la marge d'erreur est relativement importante dans ce cas. On peut citer pour le cas du Cu-Zn-Al la formule suivante:

$$M_S(\text{C}^\circ) = 2318 - 171\% \text{ Al} - 61,9\% \text{ Zn} \quad [20]$$

### **I-7.2. Influence de l'ordre**

Les températures caractéristiques de la transformation du Cu-Zn-Al vont dépendre du degré d'ordre de la phase  $\beta$  [25].

Les études de Rapacioli et Alhers [26,27] ont montré l'influence de l'ordre sur les températures de transformation. D'après ces auteurs, le désordre augmente la résistivité électrique et la température de transformation martensitique subit de ce fait des évolutions sensibles. La trempe de la phase  $\beta$  donne de plus un ordre non stable à basse température. Il se produit un retour à l'équilibre caractérisé par la concentration lacunaire due à la trempe, et la mobilité de ces lacunes, à la température pour laquelle le retour à l'ordre se produit [28,29].

### **I-7.3. Influence de la taille de grain**

Lors de la mise en solution  $\beta$  d'un alliage de type Cu-Zn-Al, on observe une croissance importante de la taille des grains. Elston et al. [30] ont montré que la taille et la dispersion en taille des grains de la phase  $\beta$  augmentent rapidement avec le temps de maintien de l'alliage dans cette phase. Cette croissance de la taille des grains peut conduire à une mauvaise tenue en fatigue [25]. L'addition d'un élément favorise la formation de petits précipités, qui limitent le mouvement des joints de grains lors de traitements thermiques ultérieurs. Ainsi, le zirconium permet d'obtenir des grains fins, de 50 à 350  $\mu\text{m}$ , dont l'évolution au cours de la  $\beta$ -tatisation est pratiquement nulle [31, 32].

### **I-7.4. Influence des précipités**

L'exposition à des températures supérieures à 100°C conduit rapidement à une décomposition de l'austénite, entraînant une dégradation de la transformation. L'apparition de précipités tend à diminuer  $M_s$  dans un premier temps, puis inhibe complètement la transformation [20,33].

Les travaux de A. Isalgue et F.C. Lovey ont montré que la présence de fins précipités  $\gamma$  favorise l'effet mémoire double sens. En effet, si ces précipités sont orientés, ils vont favoriser la formation d'une variante de martensite et donc donner une augmentation de l'effet mémoire double sens, sans avoir recours à l'éducation [34].

### **I-7.5. Influence des traitements thermiques**

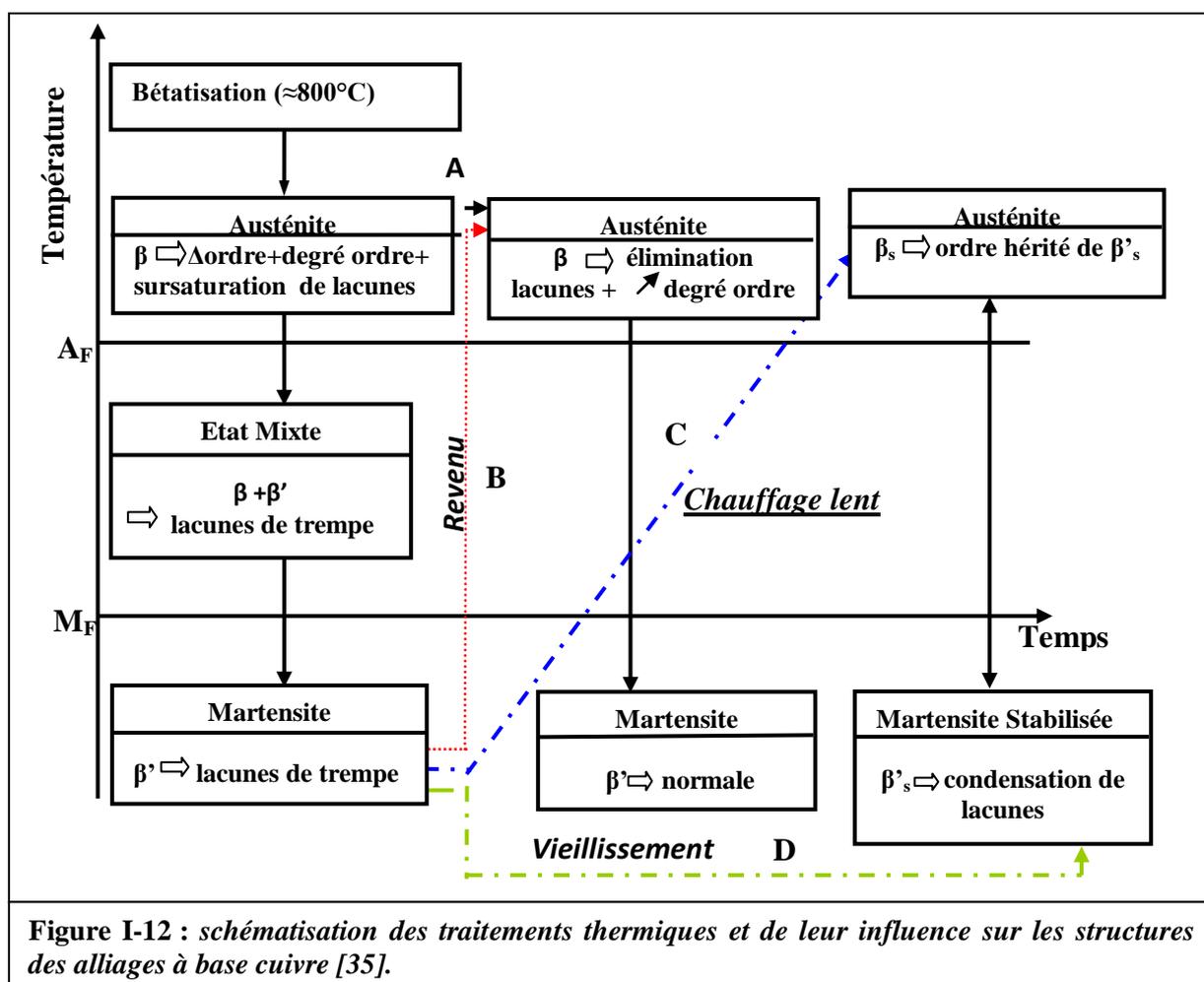
Les microstructures des métaux et alliages sont très sensibles à l'histoire thermomécanique. Les traitements thermiques agissent directement sur leurs propriétés.

La mise en solution ou traitement de "bétatisation", à haute température (autour de 800 °C pour le CuZnAl) est nécessaire afin de conférer aux alliages les propriétés de mémoire de forme. C'est à partir de cet état que l'on peut atteindre la martensite normale ou (thermoélastique). On peut ainsi suivre deux cheminements (fig. I-12.) :

- Soit une trempe à l'état austénitique suivi d'un vieillissement de l'échantillon en phase austénitique
- Soit une trempe à l'état martensitique avec un revenu de la martensite au dessus de  $M_F$  (chauffage rapide).

Le vieillissement en austénite, permet d'éliminer les lacunes en sursaturation obtenues lors de la trempe ainsi que l'augmentation du degré d'ordre (chemin A). La trempe de cette austénite permet l'obtention d'une martensite normale.

Les échantillons trempés directement en phase martensitique peuvent être soumis à un revenu au dessus de  $M_f$  (chauffage rapide) : correspondant à l'étape B sur la figure I-12. Par contre, la retransformation par chauffage lent (étape C) ou le vieillissement de l'échantillon en phase martensitique (étape D) conduisent au phénomène de stabilisation de la martensite. Dans ces deux cas, l'austénite aurait un ordre hérité de la martensite stabilisée.



### **I.7.6. Influence des maintiens prolongés en température**

La transformation martensitique responsable des phénomènes de mémoire de forme est une transformation sans diffusion, mais elle peut être perturbée par des phénomènes contrôlés par diffusion. Ces phénomènes apparaissent, en général, lors de maintiens plus ou moins prolongés aussi bien dans l'état austénitique que martensitique.

#### **I-7.6.1. Effet d'un maintien prolongé en phase $\beta$ : vieillissement**

A température moyenne, la phase  $\beta$  se transformant en martensite est métastable, la diffusion devenant sensible, il y aura évolution vers l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire tendance à la précipitation.

Dans le cas de l'alliage Cu-Zn-Al, on a généralement tendance à la réaction  $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ . Le début de précipitation enrichit la phase  $\beta$  en zinc, provoquant une diminution de la température de transformation. Cependant, l'enrichissement n'est pas homogène, dans l'échantillon, et l'on observe plutôt un élargissement, en température de la transformation martensitique, alors que  $M_S$  reste à peu près constante (augmentation de l'écart  $M_S - M_F$ ). De plus, les précipités gênent la transformation, conduisant à une augmentation de l'hystérésis. Le stade ultime, est la disparition de toute transformation martensitique et donc d'effet mémoire. Les cinétiques de précipitation sont alors importantes à connaître pour l'utilisation. On peut citer, par exemple, pour l'alliage Cu-Zn-Al à 4%Al ayant une température  $M_S$  à l'ambiante une dégradation significative pour 25 heures à 150°C [21].

Ce phénomène a été étudié par plusieurs auteurs par différentes techniques de caractérisation: mesure de résistivité, [36, 37] émission acoustique, [38, 39] frottement intérieur [40, 41], annihilation de positrons [42], calorimétrie différentielle [43,44], microscopie électronique et diffraction X [45, 46].

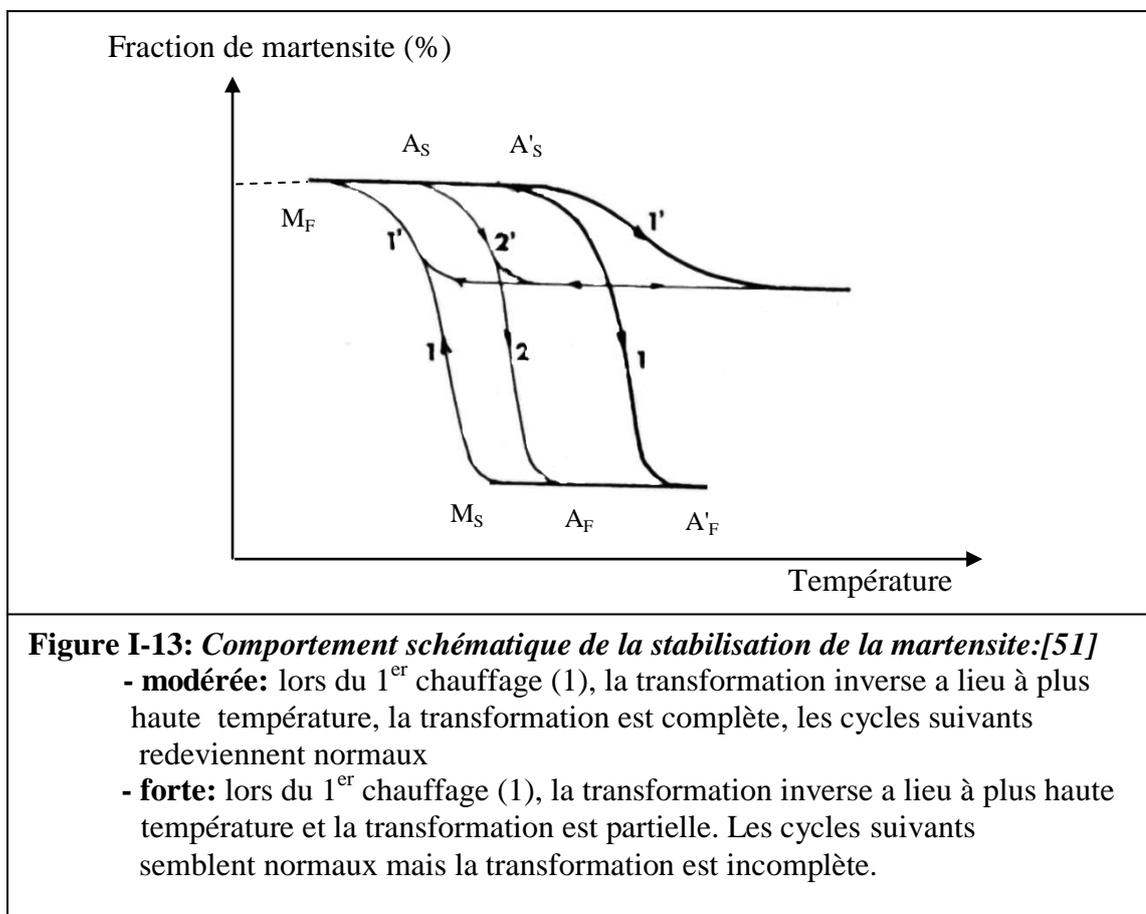
Une inhibition de la transformation martensitique pour un alliage Cu-Zn-Al trempé en dessous de  $M_F$  a été observée par G. Scarbrook et al [47, 48]. Ce problème peut être évité si, après une trempe, on effectue un revenu au dessus de  $A_F$  pendant un temps suffisant.

#### **I-7.6.2. Effet d'un maintien prolongé en martensite : stabilisation**

La stabilisation martensitique constitue une barrière pour les applications technologiques des alliages à mémoire de forme. Cette stabilisation dégrade les propriétés de mémoire de forme, et se manifeste de plusieurs façons :

- Décalages des températures de la transformation inverse ( $A_S$  et  $A_F$ ) avec l'accroissement de l'étalement ( $E_c$ )
- Diminution de la fraction de martensite transformée, qui peut aller jusqu'au cas où la transformation est pratiquement effacée.
- Altération et irrégularités pendant la transformation mesurables par exemple en : calorimétrie, résistivité, émission acoustique et autres techniques.
- Diminution du coefficient d'amortissement et augmentation du module par rapport à la martensite non stabilisée.

De nombreux travaux scientifiques ont étudié ce phénomène de stabilisation, mais son mécanisme n'est pas encore complètement éclairci [49,50]. Les recherches montrent que les traitements thermomécaniques jouent un rôle prépondérant sur le processus de la stabilisation.



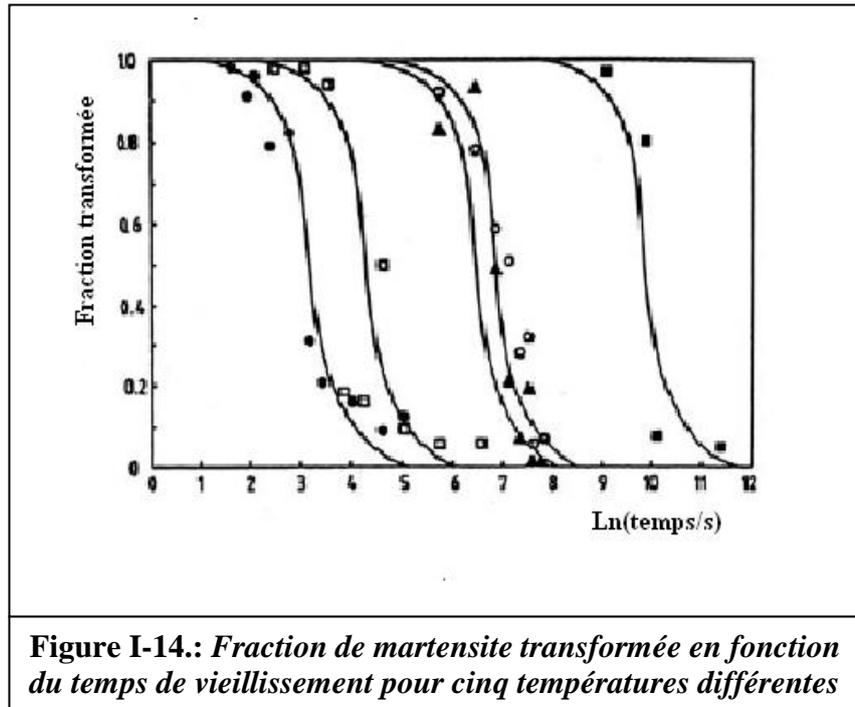
Le phénomène de stabilisation est particulièrement sensible pour les alliages Cu-Zn-Al dont les températures de transformation martensitique sont situées au-dessus de la température ambiante. Les principales hypothèses relatives à l'origine de la stabilisation admises sont :

- Le piégeage mécanique des interfaces
- Le changement d'ordre configurationnel de la phase martensitique

#### a-Piégeage des interfaces

Le traitement thermique de trempe produit une forte saturation de lacunes, la phase martensitique retient une grande quantité de lacunes qui entraînent une stabilisation de la martensite transformée par piégeage mécanique des interfaces austénite / martensite et martensite/ martensite. Ainsi, ce piégeage se manifeste avec une condensation de ces lacunes au niveau des interfaces, ce qui entraîne un blocage de celles-ci, empêchant la martensite de se transformer. [47,48]

La stabilisation martensitique est un phénomène thermiquement activé. Plusieurs paramètres peuvent affecter ce processus, par exemple le temps de maintien en phase martensite, le temps de revenu, la vitesse de chauffage etc. [52,38]. La figure I-14, montre que la fraction de martensite transformée diminue avec l'augmentation du temps de vieillissement en martensite [48] ceci est accompagné par des changements des températures de la transformation inverse [53].



#### b-Changement d'ordre configurationnel de la phase martensitique

L'évolution de l'ordre est très sensible dans le cas du Cu-Zn-Al. La martensite hérite de l'ordre de l'austénite, dans la mesure où la transformation martensitique est une

transformation sans diffusion. A la température d'utilisation, la phase  $\beta$  est à l'état métastable, les lacunes retenues par la trempe peuvent déclencher des mécanismes contrôlés par diffusion qui entraînent des changements d'ordre configurationnel de la phase martensitique. Ces réarrangements atomiques peuvent avoir lieu, au cours du vieillissement (chauffage lent), en phase martensitique. L'excès de lacunes permet de faire évoluer graduellement l'ordre de la martensite. Après transformation inverse, l'austénite hériterait de cette martensite stabilisée.

La remise en ordre de la martensite engendre alors une diminution de l'énergie libre de la martensite par rapport à celle de l'austénite, et augmentation des températures de transformation [54].

# CHAPITRE II

## Propriétés

# thermomécaniques des AMF

## CHAPITRE II : Propriétés thermomécaniques des AMF

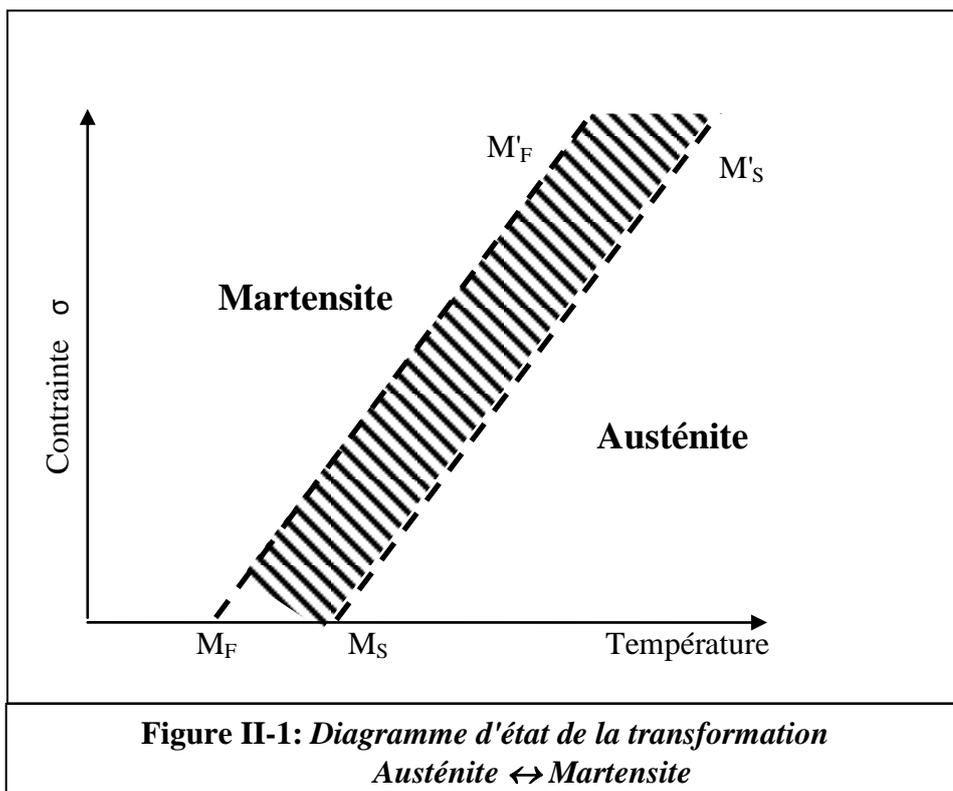
### II-1. Introduction

Les alliages à mémoire de forme présentent un comportement tout à fait différent des matériaux usuels. La dénomination de mémoire de forme, ne couvre en fait qu'une partie des différents aspects du comportement de ces alliages, tels que la superélasticité, la pseudoélasticité, l'amortissement, etc.... Ces comportements dépendent de la nature, du nombre et de la séquence des cycles de chargements thermomécaniques.

Les propriétés fondamentales qui donnent aux alliages à mémoire de forme des applications intéressantes sont intimement liées à la présence d'une transformation martensitique de type thermoélastique dans ces alliages.

Un matériau à mémoire de forme, se caractérise principalement par un diagramme d'état ( $\sigma$ - $T$ ) qui indique selon la valeur de la contrainte  $\sigma$  et de la température  $T$ , si l'on est dans le domaine austénitique, martensitique ou dans un domaine mixte (figure II.1).

En-dessous de la ligne frontière  $M_S M'_S$ , le matériau est sous forme austénitique quelles que soient les valeurs de la contrainte et de la température. Au dessus de la ligne frontière  $M_F M'_F$  le matériau est dans l'état martensitique et, entre les deux domaines précédents, le matériau est biphasé (Austénite + Martensite).



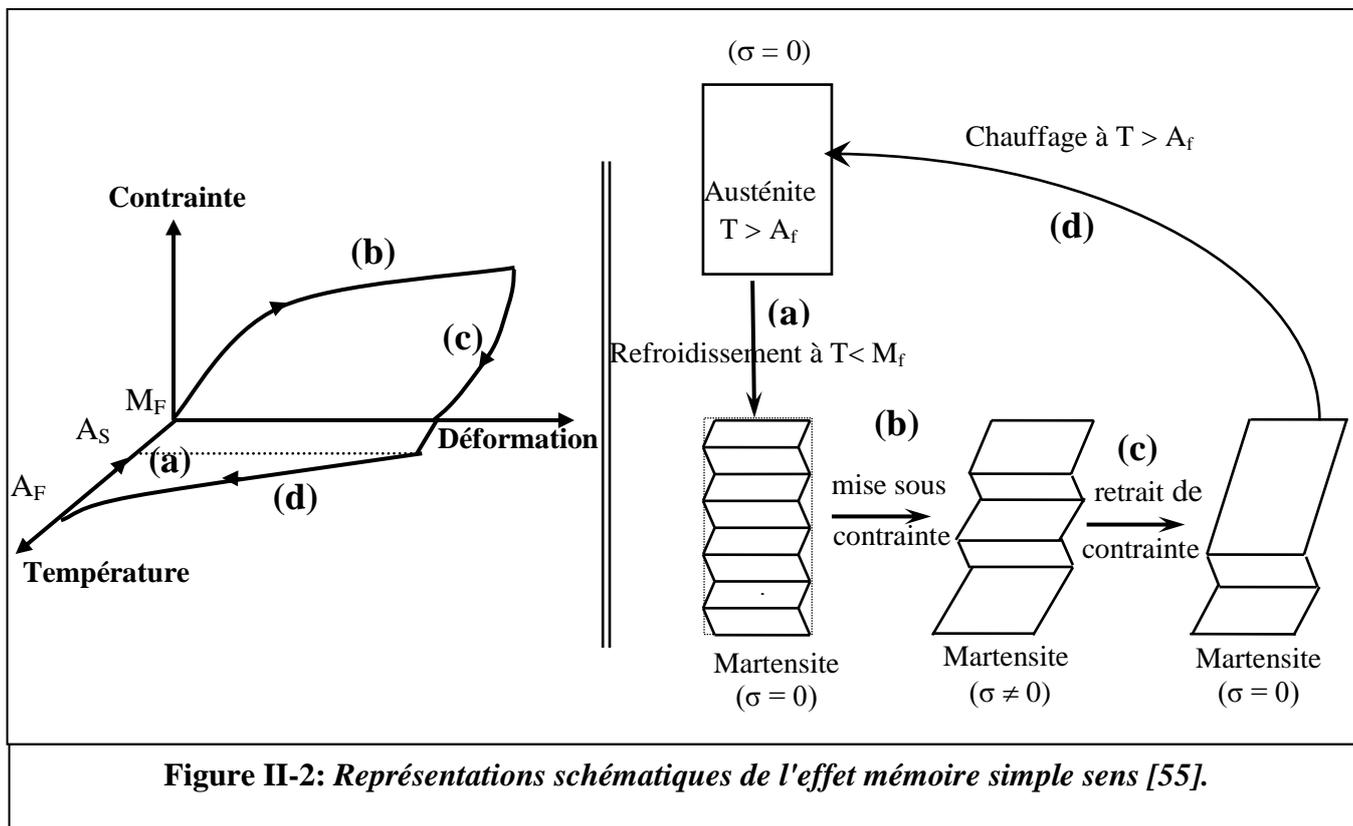
Selon le trajet emprunté du chargement par rapport aux frontières définies par les droites  $M_S M'_S$  et  $M_F M'_F$ , on observe des réponses  $\varepsilon(\sigma)$  ou  $\varepsilon(T)$  tout à fait différentes, traduisant différents comportements définis ci- après.

Nous décrivons ces comportements, qui sont à la base d'utilisations spécifiques, puis nous donnerons une rétrospective des applications actuelles dans le chapitre suivant après avoir présenté l'alliage CuZnAl qui fait l'objet de cette étude.

## II-2. Effet mémoire simple EMSS

Si l'on réalise un essai de traction simple (à vitesse de déformation ou de contrainte imposée) sur une éprouvette d'un alliage ordinaire (aluminium, acier...), elle subit une déformation permanente ( $\varepsilon_p$ ) prsistant après cessation de la contrainte (Figure II.2). Cette déformation, dite **plastique**, n'évolue pratiquement plus, si l'on soumet ensuite l'alliage à des variations de température. La déformation élastique pure (correspondant à la limite élastique  $\varepsilon_e$ ) n'excède pas quelques pour mille (‰) tandis que la déformation plastique varie de quelques pour cents % à quelques dizaines de pour cents %.

Par contre, un AMF dans l'état complètement martensitique ( $T < M_f$ ) peut subir une déformation apparemment plastique de quelques % (jusqu'à 6 %) et retrouver intégralement sa forme initiale par simple réchauffage jusqu'à  $T_1$  ( $T_1 > A_f$ ). Ceci constitue l'**effet de mémoire simple sens** (Figure II.2) [55].



La phase basse température est constituée de plaquettes de martensite aléatoirement orientées (chemin a sur la figure II-2.) L'application, à la température  $T < M_F$ , d'une contrainte externe crée principalement un mouvement des interfaces entre variantes qui s'orientent (dans le sens de la contrainte appliquée), auquel est associé le changement de forme (chemin b sur la figure II-2.). La déformation apparemment plastique qui apparaît, de l'ordre des déformations plastiques observées dans les alliages ordinaires, peut disparaître complètement par un simple chauffage. Pendant le réchauffage, le matériau est l'objet d'une transformation de phase martensite – austénite entre les températures  $A_s$  et  $A_F$ . Il y a disparition des variantes de martensite auxquelles était associé le changement de forme et donc retour vers la forme initiale (chemin d sur la figure II-2.).

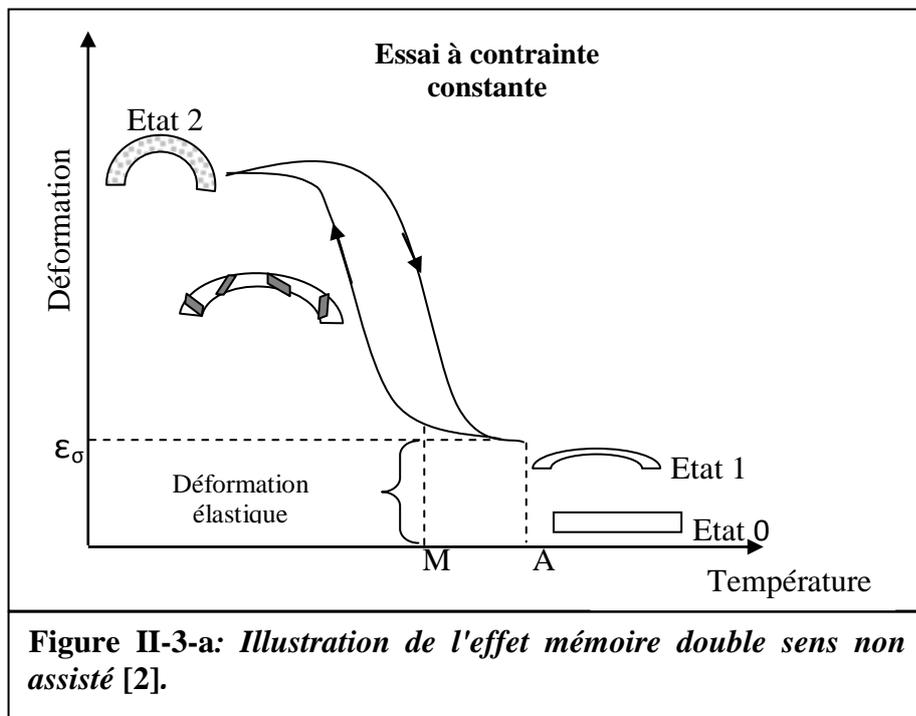
L'effet mémoire simple sens est observé aussi bien dans les monocristaux que dans les polycristaux, mais avec une amplitude plus faible dans ces derniers, car il faut tenir compte, dans ce cas, de la compatibilité de la déformation entre les différents grains. On peut citer, à titre d'exemple, pour une éprouvette monocristalline de Cu-Zn-Al la déformation peut atteindre jusqu'à 10 % en traction alors qu'elle ne dépasse pas 6 % dans le cas d'une éprouvette polycristalline.

### II-3. Effet mémoire double sens EMDS

L'effet de mémoire double sens correspond à l'aptitude pour le matériau de posséder deux formes stables, une forme haute température (dans l'état austénitique) et une forme basse température (dans l'état martensitique). Le passage de l'état haute température à l'état basse température (et inversement) entraîne un changement de forme qui est réversible. Il existe deux types de mémoire double :

#### II-3.1. Effet mémoire double sens assisté EMDSA

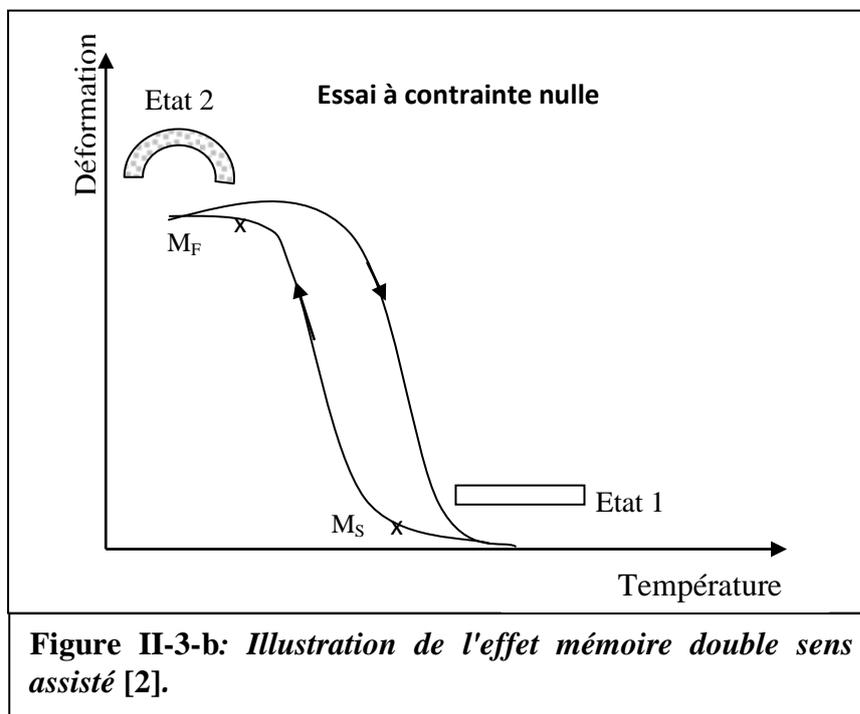
A l'état austénitique ( $T > A_F$ ), on applique une contrainte constante qui produit une déformation purement élastique. Au refroidissement, il apparaît des variantes orientées par la contrainte appliquée. Ces variantes provoquent une déformation importante (jusqu'à quelques %) dans le même sens que la contrainte [2]. Au réchauffage, en phase austénitique, cette déformation disparaît. Au refroidissement, la martensite apparaît à la température  $M_s$  croissante avec la contrainte. Ce comportement est appelé **effet mémoire double sens assisté** ou **superthermoélasticité** (Figure II-3-a).



### II-3.2 Effet mémoire double sens non assisté

L'effet mémoire double sens non assisté (Figure II-3-b) n'est observé que lorsque le matériau a subi un traitement appelé **éducation**, qui consiste en la répétition d'un certain nombre de cycles thermomécaniques. Ce traitement crée dans le matériau une structure orientée associée aux variantes qui ont été activées. Cela a pour conséquence de faire apparaître un champ de contraintes internes qui orientera les variantes de martensite lors d'un refroidissement sans contrainte.

On aura donc le passage réversible d'une forme haute température à une forme basse température par simple cyclage thermique, en l'absence de toute contrainte appliquée.

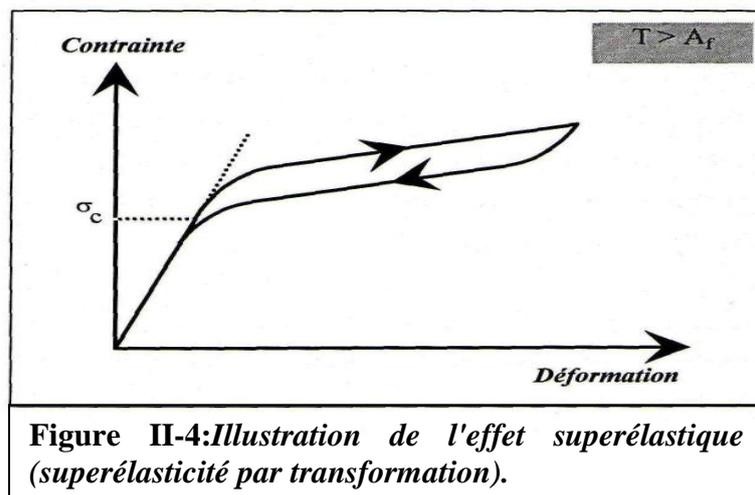


## II-4. Effet superélastique

L'effet superélastique dans les AMF, se caractérise par la récupération complète de la forme de l'échantillon lorsque la contrainte cesse. Cette propriété est observée, pour la première fois, sur un alliage Cu-Zn en 1952 [56]. Elle est de nature mécanique et dépend également de la transformation martensitique.

Dans un domaine de température où le matériau est austénitique ( $T > A_f$ ), la transformation martensitique va être induite par l'application d'une contrainte provoquant une déformation. La courbe des propriétés mécaniques présente un allongement élastique normal jusqu'à une valeur critique de la contrainte. A partir de cette contrainte, des plaquettes de martensite commencent à se former et la déformation continue comme s'il s'agissait d'un allongement plastique. Quand la contrainte est relâchée, la martensite formée disparaît et l'alliage revient à sa forme austénitique, en reprenant sa dimension première (Figure II-4). Le retour se fait avec une hystérésis due aux frictions des mouvements des interfaces.

L'effet est moins important dans un polycristal que dans un monocristal. Ceci est dû aux problèmes d'accommodation aux joints de grain de la phase austénitique.

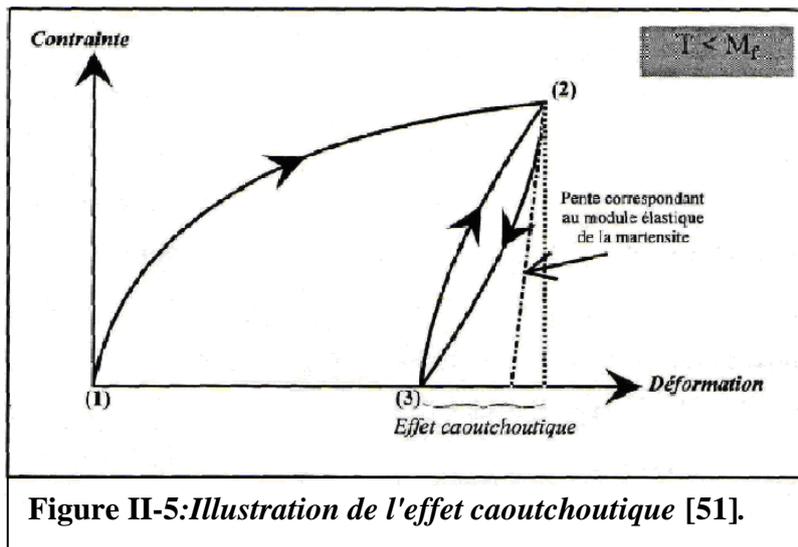


## II-5. Effet caoutchoutique

Pour une température  $T < M_f$  (Figure II-5), l'effet d'une contrainte sur un échantillon entièrement martensitique donne lieu à une réorientation de variantes de martensite, initialement auto-accommodantes (phase 1) par déplacement des interfaces Martensite-Martensite. La croissance de certaines variantes, favorablement orientées par rapport à la contrainte appliquée, s'effectue au détriment des autres variantes et donne lieu à une déformation macroscopique (phase 2). La réorientation des variantes entraîne des énergies

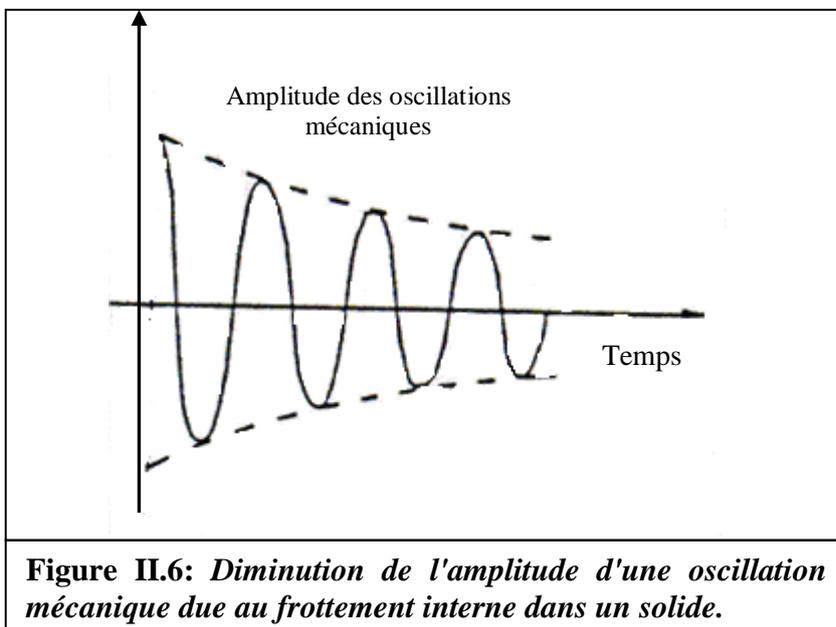
de frottement élevées du fait de la présence d'obstacles (défauts ou autres variantes de martensite). Au retrait de la contrainte à la température d'essai ( $T < M_f$ ), une partie de la déformation est réversible par retour partiel des interfaces tandis qu'une autre partie de la déformation va subsister (phase 3).

En cyclant l'échantillon entre  $\sigma$  et 0 (phase 2-3), on décrit alors un fuseau dans le plan  $(\sigma, \epsilon)$  dont la pente est beaucoup plus faible que celle correspondant à un comportement élastique habituel. La partie réversible de la déformation est donc supérieure à un retour purement élastique et ce comportement est appelé "*effet caoutchoutique*" [51]

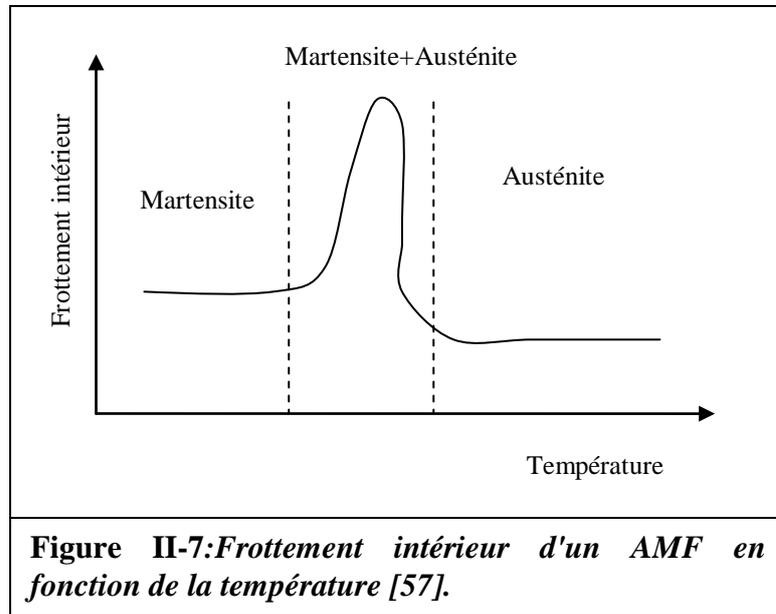


## II-6. Effet d'amortissement

L'amortissement mécanique des matériaux, encore appelé **frottement interne**, est le résultat d'une transformation irréversible d'énergie mécanique en énergie thermique dissipée. On observe, par exemple, lors d'oscillations mécaniques, une diminution d'amplitude de ces oscillations en fonction du temps (Figure II-6).



Le frottement intérieur dépend de la température, de la fréquence, du niveau de déformation et bien sûr, du matériau et de son état interne. Dans le cas des alliages à mémoire de forme, on constate, en fonction de la température, trois domaines dans lesquels le frottement intérieur prend des valeurs très différentes (Figure II-7).



**Figure II-7: Frottement intérieur d'un AMF en fonction de la température [57].**

L'utilisation des AMF pour résoudre des problèmes d'amortissement mécanique présente plusieurs avantages: par rapport aux autres matériaux (métaux ou polymères). Les AMF présentent simultanément un frottement intérieur élevé (comparable à celui de certains polymères) et une rigidité importante (comparable à certains métaux). Par ailleurs, le frottement interne dépendant de l'état structural du matériau, on peut, par une simple variation de température, obtenir pour une même structure mécanique un fort amortissement dans l'état martensitique et un faible amortissement dans l'état austénitique.

# CHAPITRE III

## **Principaux alliages à mémoire de forme**

## CHAPITRE III: Principaux alliages a mémoire de forme

### III-1. Introduction

Différents types d'alliages à mémoire de forme (AMF), couvrant un large domaine de températures (-200 à + 200°C), ont été développés afin de répondre aux exigences des industriels. On peut citer les alliages à base cuivre (Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Be, ...), ceux à base fer (Fe-Pt, Fe-Mn-Si, ...), les alliages base Ti-Ni, ... etc. Nous présentons dans les paragraphes suivants, les principales familles des alliages à mémoire de forme utilisés à l'échelle industrielle: la famille des alliages base cuivre, base fer et celle à base Ti-Ni.

### III-2. 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 (figure III.1.)

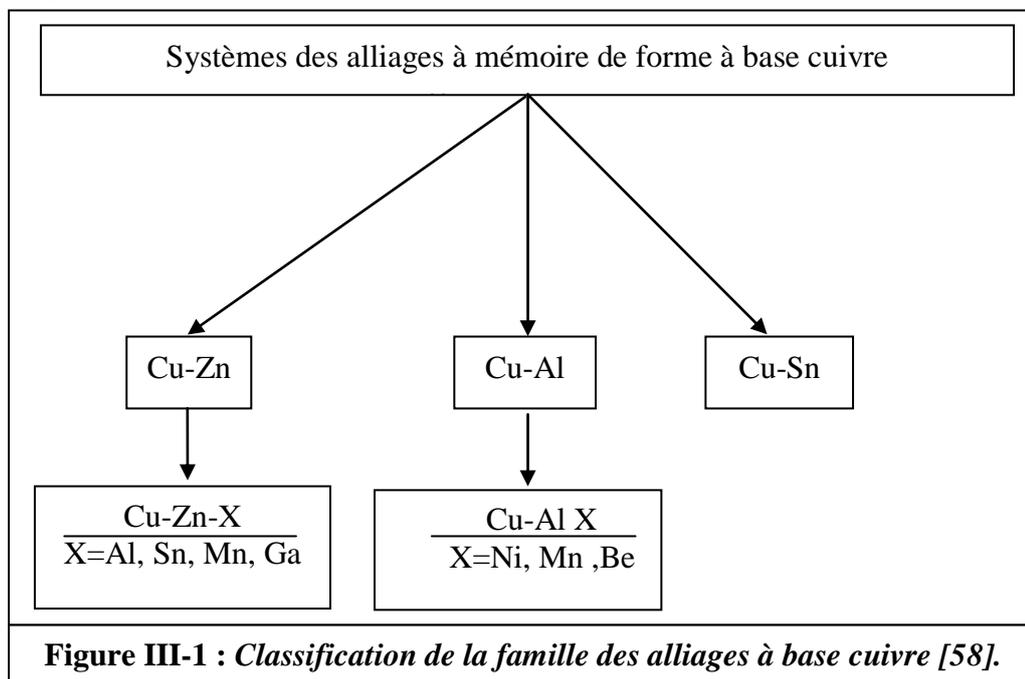


Figure III-1 : Classification de la famille des alliages à base cuivre [58].

#### III-2.1. Alliage Cu-Zn-Al

Les alliages Cu-Zn-Al peuvent être considérés comme dérivés des alliages binaires Cu-Zn qui présentent une transformation martensitique à partir de la phase  $\beta$ . Cependant, la transformation martensitique n'intervient dans les laitons  $\beta$  que pour des températures inférieures à l'ambiante et l'obtention de la phase  $\beta$  métastable dans le domaine de composition correspondant nécessite une trempe sévère, difficile à mettre en œuvre. L'adjonction de l'aluminium à l'alliage binaire Cu-Zn, permet l'obtention d'une

transformation martensitique, dans une gamme de température beaucoup plus large tout en lui conférant des conditions métallurgiques plus aisées. Cependant, ces alliages sont très sensibles au vieillissement et au phénomène de stabilisation, ce qui les rend difficilement utilisables au dessus de 100°C.

### III-2.1.1. Présentation de l'alliage Cu-Zn-Al

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à la caractérisation d'un alliage de type Cu Zn-Al. C'est un alliage facile à mettre en œuvre et au coût modéré. Un problème se pose lors de l'utilisation à température plus élevée, une stabilisation de la martensite occasionne une augmentation de la température  $A_s$ , voire même l'inhibition de la transformation.

Les alliages couramment utilisés comprennent 20 à 36% en poids de Zn et de 2 à 8% en poids d'Al (figure III-2). Les températures de transformation pour ces alliages dépendent fortement des concentrations en éléments.

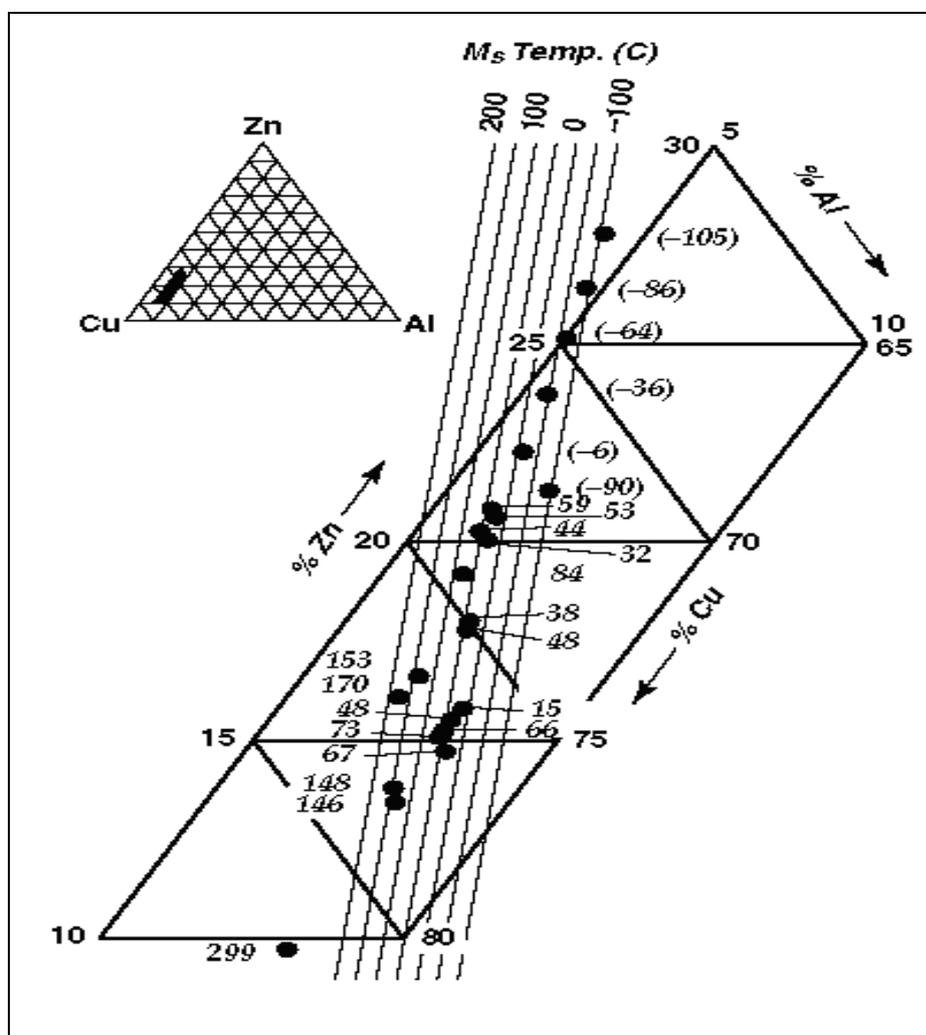


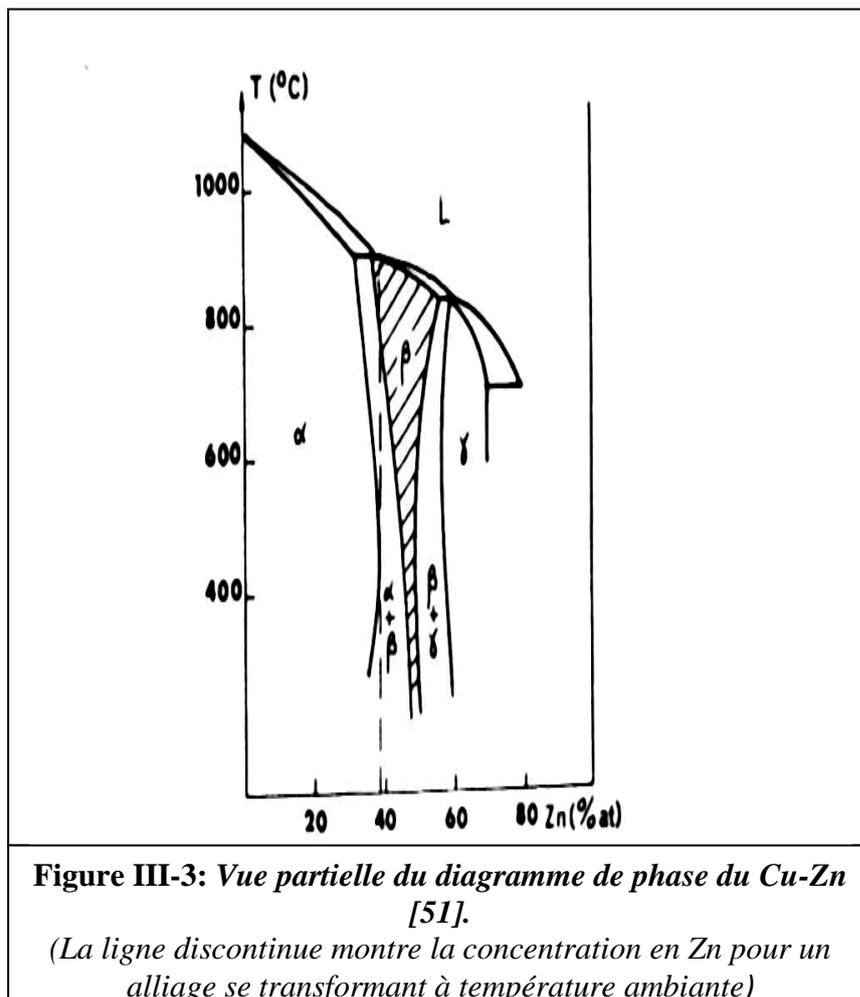
Figure III-2: Composition et température de transformation  $M_s$  des alliages à mémoire de forme de Cu-Zn-Al [58].

### III-2.1.2. Métallurgie de Cu-Zn-Al

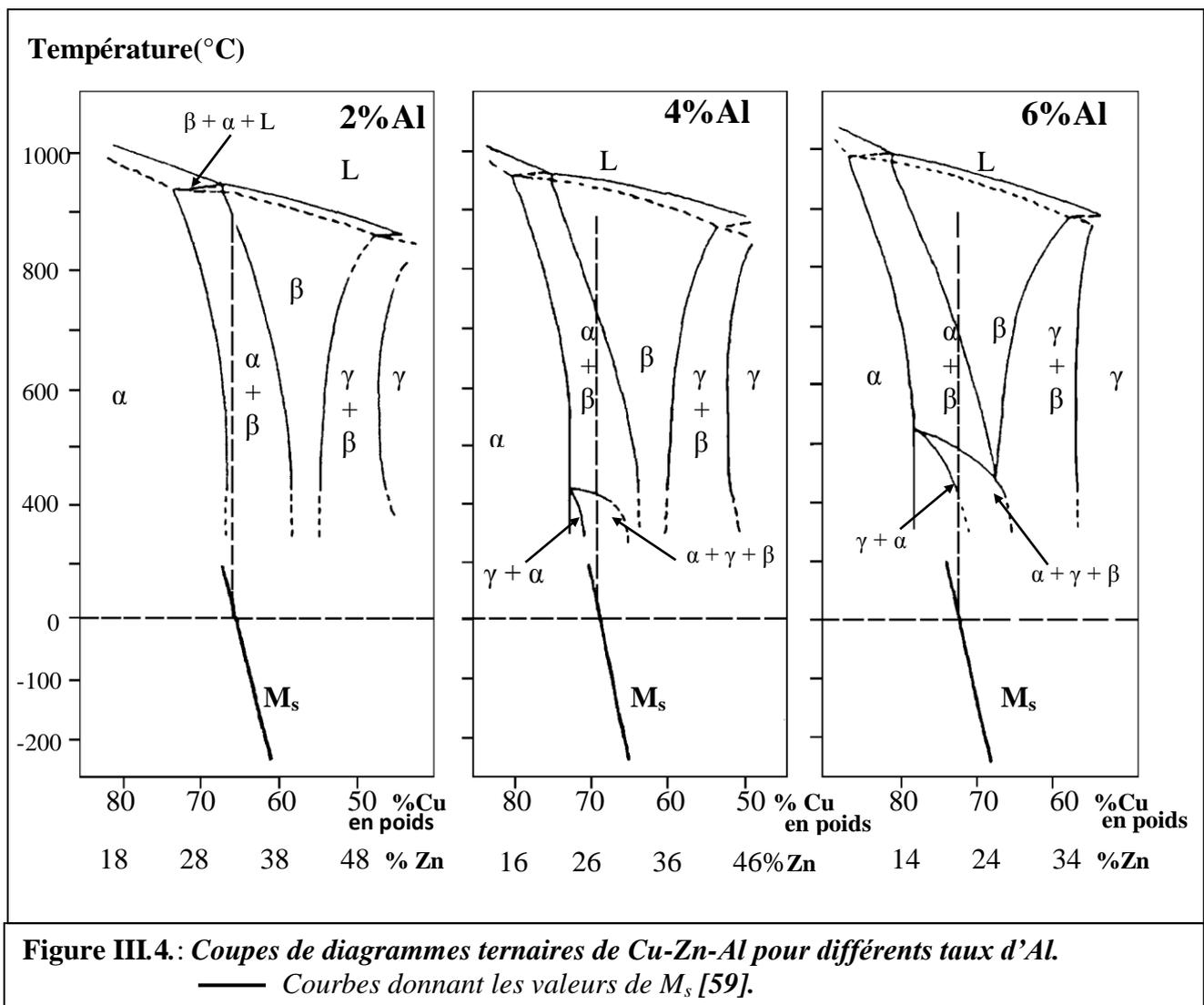
L'alliage de type Cu-Zn-Al est un dérivé de l'alliage binaire Cu-Zn par l'adjonction de l'aluminium. La figure III-3 présente le diagramme d'équilibre du système binaire Cu-Zn; la phase  $\beta$  susceptible de donner naissance à la transformation martensitique peut apparaître mais dans des conditions de trempe difficiles à maîtriser et dans un domaine très restreint de concentration (entre 38 et 42% de Zn). La mise en œuvre de ces alliages est donc difficile.

L'adjonction en faible pourcentage d'aluminium rend la situation plus favorable comme l'indique la figure (III-4) représentant les coupes des diagrammes ternaires Cu-Zn-Al avec les températures  $M_s$  de la phase  $\beta$ .

Si l'on considère, par exemple, un alliage devant se transformer à  $0^\circ\text{C}$  (fig.III-4.), on constate que la frontière  $\beta/\alpha + \beta$  se situe à  $870^\circ\text{C}$  pour 2% masse Al, à  $700^\circ\text{C}$  pour 4% Al et  $650^\circ\text{C}$  pour 6% Al. La trempe devient donc plus facile lorsque le pourcentage massique d'aluminium augmente, le taux d'aluminium améliore ainsi la trempabilité de la phase  $\beta$ . La figure montre également comment varie la température  $M_s$  avec la composition (les températures  $M_F$ ,  $A_s$ ,  $A_F$  varient de façon parallèle)



La phase  $\beta$  est peut malléable vers la température ambiante ou bien se transforme de façon réversible en martensite (effet superélastique), donc la mise en forme est difficile. Il faut donc mettre en forme cette phase  $\beta$  à haute température (de l'ordre 600-700 °C) [59]. Cependant, on peut aussi mettre en forme à température ambiante certains alliages après un traitement thermique judicieusement choisi. Par exemple, si l'on prend un alliage Cu-Zn-Al à 4%Al ayant un  $M_s$  de 0C°, un recuit à 500C° produira un mélange de phase  $\alpha + \beta$  (environ 50%-50%). La phase  $\alpha$  est malléable et la phase  $\beta$  a changé de composition, de telle sorte qu'elle ne se transforme plus en martensite. Ce mélange est suffisamment ductile pour servir à la fabrication d'objet



### III-2.1.3. Les phases de l'alliage à mémoire de forme Cu-Zn-Al

#### a- Les différents états d'ordre de la phase mère (austénitique)

La phase mère est la phase  $\beta$  des laitons. Elle est couramment appelée phase austénitique ou austénite par analogie avec la transformation martensitique des aciers. Elle est cubique centrée et présente deux transitions d'ordre successives en fonction de la température. Les différentes configurations atomiques observées sont (voir figure III-5) :

##### Domaine $A_2$ :

A haute température, la phase  $\beta$  est désordonnée, c'est à dire que les atomes de cuivre, de zinc ou d'aluminium se placent aléatoirement aux nœuds du réseau cubique centré.

##### Domaine $B_2$ :

La phase  $\beta$  présente une transition ordre – désordre entre 500 et 600°C environ. On voit alors apparaître deux sous-réseaux d'atomes. Les atomes de cuivre se placent sur le sous-réseau I, alors que les atomes de zinc ou d'aluminium occupent le sous-réseau II. Le cristal  $\beta_2$  du Cu-Zn-Al est représenté par du réseau cubique centré de la phase  $\beta$  désordonnée.

Le motif élémentaire peut être représenté par :

-1 atome de Cu sur les sites (0,0,0) (sous-réseau I)

-1 atome de Zn ou d'Al sur les sites ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ) (sous-réseau II).

La maille est de type CsCl, cubique simple. Cela est vrai pour un alliage constitué à 50% d'atome de Cu. Dans le cas d'autres compositions, la tendance à l'ordre existe également. La formation de ces différentes structures dépend de la composition chimique de l'alliage, les probabilités d'occupation des sous-réseaux vont varier [51]. La température critique de mise en ordre  $\beta_2$  dépend assez peu de la composition de l'alliage [51].

##### Domaine $L2_1$ ou $DO_3$

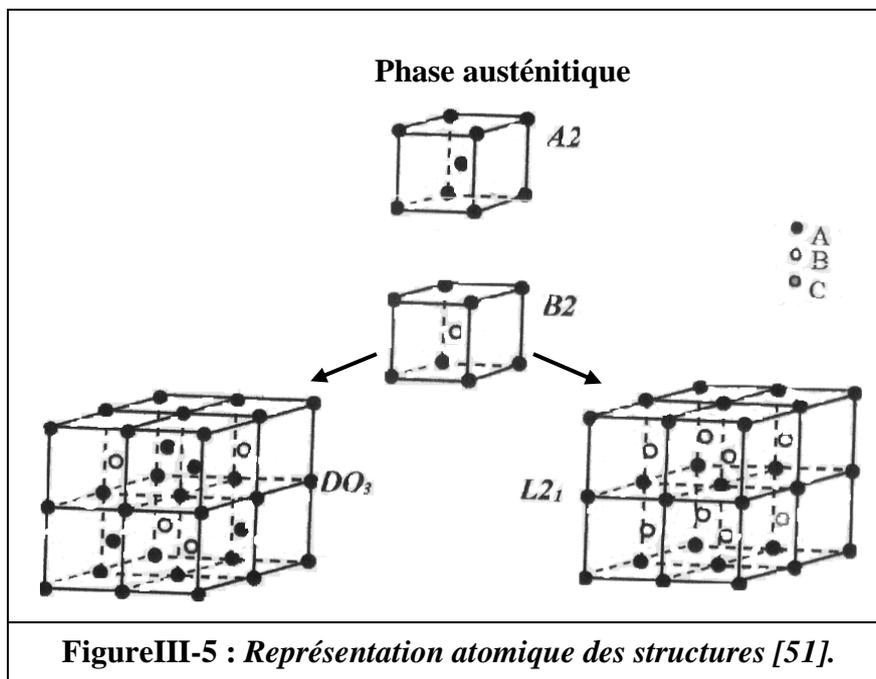
Entre 200 et 400°C se produit une deuxième transition. Les atomes de Zn et de Al ne vont plus se placer aléatoirement. On doit alors considérer 4 sous-réseaux

-sous-réseau I : site (0,0,0) : Cu

-sous-réseau II : site ( $\frac{1}{2}$ , 0,0) : Cu

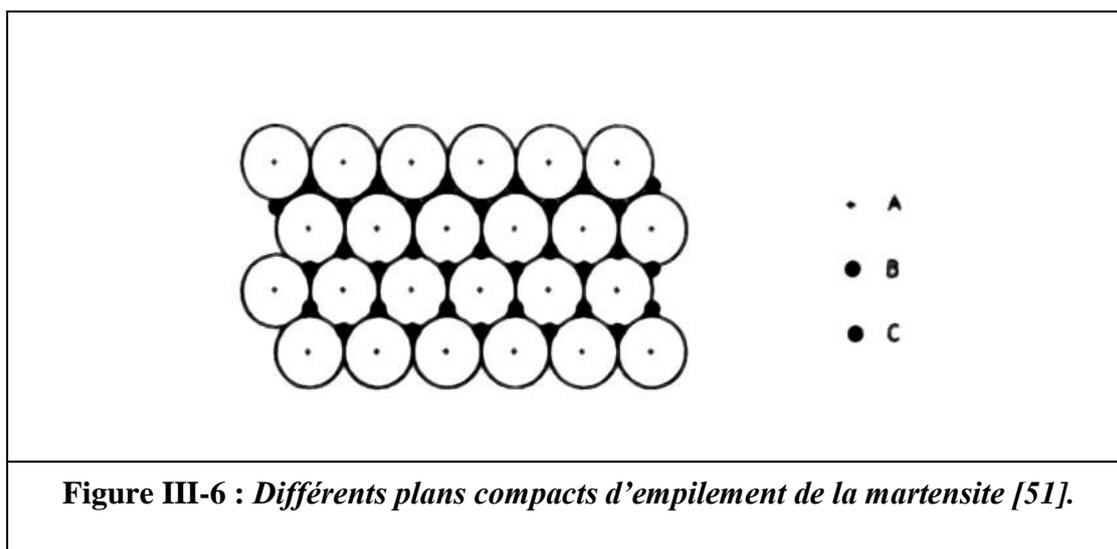
-sous-réseau III : site ( $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ) : Zn

-sous-réseau IV : site ( $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ) : Al



**b-Phase martensitique (basse température)**

Toutes les structures de martensite des alliages à base cuivre peuvent être représentées par un empilement de plans compacts de type cubique à face centrée.



La phase martensitique des alliages à base cuivre peut se présenter sous des formes structurales variées selon la composition chimique et l'état ordonné hérité de la phase austénitique.

Suivant la composition de l'alliage, il peut exister trois types de martensites différentes (figure III-7):

-la martensite  $\gamma'_2$  notée 2H qui correspond à un empilement de type AB AB AB de structure hexagonale compacte. Elle se produit généralement pour des compositions riches en Al.

- La martensite  $\beta'$  qui correspond à un empilement ABC BCA CAB. Selon l'ordre de l'austénite différents symboles sont utilisés:

Austénite désordonnée: martensite  $\beta'$  de séquence ABC BCA CAB notée 9R

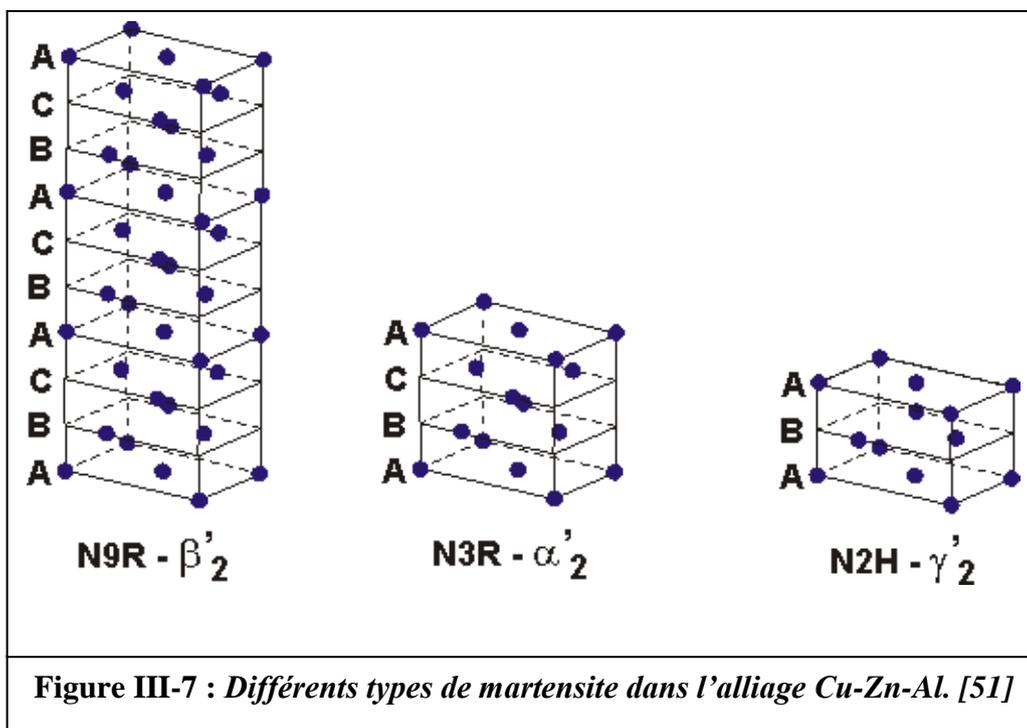
Austénite ordonnée  $B_2$ : martensite  $\beta'_2$

Austénite ordonnée  $DO_3$ : martensite  $\beta'_1$  de séquence AB'C B'CA' CA'B

A'BC' BC'A C'AB'

- La martensite  $\alpha'_2$ , notée 3R, de séquence d'empilement ABC ABC ABC Elle est peu rencontrée, elle se produit quelquefois sous contrainte.

Les alliages usuels ont une composition en Al comprise entre 4 et 8 %, la martensite est alors de type 9R ce qui donne une bonne réversibilité de la transformation (hystérésis de l'ordre de 5 à 15°C). Pour des compositions plus importantes en Al, la martensite devient 2H et la réversibilité est moins bonne. Au-delà de 5 à 6% en Al, il n'est plus possible de mettre en forme à la température ambiante.



### III-2.2 Alliage Cu-Al-Ni

Les alliages à mémoire de forme haute température ( $60^{\circ}\text{C} < M_S < 200^{\circ}\text{C}$ ) type Cu-Al-Ni peuvent être considérés comme un dérivé de l'alliage binaire Cu-Al. Les alliages, proches de la composition eutectoïde, présentent une bonne stabilité thermique dans le domaine d'utilisation. Cependant, ils ne se mettent en forme qu'à haute température ( $> 700^{\circ}\text{C}$ ) et leur température de transformation est limitée vers le bas ( $\approx 60^{\circ}\text{C}$ ). Les alliages se transformant à plus basse température, donc avec une plus forte teneur en aluminium, voient leur transformation changer de nature pour devenir moins réversible; de plus ces alliages deviennent fragiles. L'addition de Nickel au système binaire modifie très peu la température de transformation [60, 61].

### III-2.3 Alliage Cu-Al-Be

Une autre possibilité de modification de l'alliage binaire Cu-Al consiste en l'addition d'une faible quantité de béryllium. L'étude effectuée par Belkahla [62] sur l'alliage ternaire Cu-Al-Be a permis de dégager les caractéristiques suivantes: l'adjonction de faibles pourcentages de Be à l'alliage binaire Cu-Al proche de la composition eutectoïde provoque une baisse importante des températures de transformation. Le palier eutectoïde est également abaissé en température, mais la température de mise en solution  $\beta$  reste la même et la composition correspondant au maximum de stabilité de la phase  $\beta$  n'évolue pratiquement pas. De plus, la nature de la transformation martensitique  $\beta' \leftrightarrow \beta'_1$  ne change pas. Ces nouveaux alliages ont des points de transformation qui peuvent couvrir un large domaine de température ( $-200^{\circ}\text{C} < M_S < 100^{\circ}\text{C}$ ) tout en conservant une remarquable résistance à haute température et une bonne aptitude à l'effet mémoire de forme double sens.

### III-3. Les alliages base fer

Des alliages à base fer sont susceptibles de présenter l'effet mémoire de forme grâce à différentes transformations martensitiques: [63]

- transformation de structure cubique à faces centrées en cubique ou quadratique centrée comme dans le  $\text{Fe}_3\text{Pt}$  ordonné ou dans le Fe-Ni-Co-Ti vieilli en austénite.

- transformation de structure CFC en hexagonale compacte (phase  $\varepsilon$ ) comme dans l'alliage Fe-Mn-Si.

Les deux premiers alliages mettent en jeu des éléments au coût prohibitif (Pt) et ne présentent pas de propriétés mémoire intéressantes. La dernière catégorie a suscité beaucoup

d'intérêt ces dernières années grâce à de relatives bonnes propriétés de mémoire de forme associées à un prix d'alliage assez bas et une possibilité de bonne résistance à la corrosion par adjonction d'autres éléments mais qui donnent un étalement et une hystérésis en température assez importants. [17]

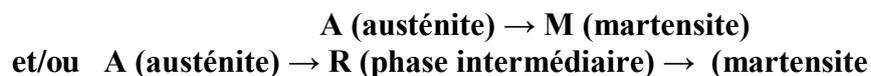
### III-4. les alliages base Ti-Ni

Ces matériaux sont, historiquement, les premiers alliages à mémoire de forme développés industriellement. Ils ont été découverts aux USA au début des années soixante par le "Naval Ordnance Laboratory" et furent désignés sous le nom de Nitinol. Ce sont tout naturellement les premiers alliages pour lesquels a lieu la première application industrielle développée par la société Raychem dans le domaine de l'aéronautique militaire. Compte tenu de leurs remarquables propriétés, les alliages base TiNi peuvent être considérés comme les plus importants commercialisés à l'heure actuelle. Dans ce qui suit, nous présentons succinctement les principales caractéristiques du Ti-Ni:

- \* une bonne tenue mécanique ( $R_m = 800$  à  $1000$  MPa).
- \* des propriétés thermomécaniques intéressantes: une force de recouvrement récupérable non négligeable lors de changement de phase.
- \* une faible conductivité thermique.
- \* un comportement en fatigue nettement supérieur à celui de ses principaux concurrents (AMF cuivreux), ce qui le rend apte aux fonctionnements répétitifs.
- \* des propriétés chimiques satisfaisantes, en particulier une bonne résistance à l'oxydation ou à la corrosion (car ils sont recouverts d'une couche mince d'oxyde agissant comme une couche de passivation). [64]

Cependant, l'inconvénient majeur que présente ces alliages est lié à leur mise en œuvre délicate et donc à leur coût de revient élevé.

Une comparaison entre les caractéristiques des alliages à mémoire de forme (base cuivre et base Ti-Ni) peut être déduite des travaux de Melton et Wu. Les propriétés des différentes catégories d'alliages à mémoire de forme sont résumées dans le tableau 1 ci-après. L'alliage Ti-Ni présente une transformation martensitique qui peut s'effectuer selon deux chemins différents :



La phase R est une phase intermédiaire qui apparaît au refroidissement sous certaines conditions telles que : [65, 66, 67]

- addition d'un troisième élément: Fer, cuivre ,aluminium,..etc.
- écrouissage à froid suivi d'un recuit à des températures inférieures à la température de recristallisation (650C°)
- Cyclage thermique

### III-5. Propriétés des trois principales familles

Actuellement, les applications industrielles n'ont été développées qu'à partir de trois familles d'alliages : les nickel – titane (NiTi), les cuivre – zinc – aluminium (CuZnAl) et les cuivre – aluminium – nickel (CuAlNi). Ce choix s'est effectué en fonction des propriétés mécaniques, thermiques et électriques des matériaux, de leur aptitude à la mise en forme, de leur élaboration, de leur coût et de l'existence d'une industrie élaboratrice.

Historiquement, c'est le Nickel – Titane proche de la composition équiatomique appelé **nitinol** qui a donné lieu aux premiers développements. Des éléments d'addition ont été envisagés et des brevets ont été déposés sur les nouvelles compositions. Par exemple, l'ajout du cuivre permet de jouer sur la largeur de l'hystérésis. L'addition de fer, de chrome, de manganèse ou d'aluminium donne lieu à une diminution des températures de transformation alors que les additions d'or ou de palladium permettent de les augmenter.

A titre indicatif le tableau III.1 récapitule quelques propriétés importantes de ces trois familles. On peut ainsi voir que les nickel – titane se caractérisent par un excellent effet mémoire (10 % de déformation réversible) et par la possibilité de développer des forces importantes ( $\Delta\sigma/\Delta T \sim 10 \text{ MPa.K}^{-1}$ ). Ils possèdent une bonne résistance à la fatigue et à la corrosion et peuvent subir sans dommage des températures élevées (400 °C) pendant des temps relativement longs.

Les alliages cuivreux ont été envisagés industriellement du fait de leur coût inférieur à celui du nickel – titane et de leur mise en œuvre plus aisée. Des ajouts permettent aujourd'hui de limiter le grossissement des grains lors du traitement de bétatisation (zirconium) ou de limiter la diffusion en phase  $\beta$  et ainsi stabiliser les phénomènes de vieillissement (nickel) [68,40].

Les alliages de CuZnAl sont moins chers mais leur effet mémoire est plus petit (4 %), moins stable et ils sont très sensibles au vieillissement (perte de mémoire). Par contre, ces matériaux ont une excellente conductivité électrique et thermique, leur hystérésis est plus faible que celle des NiTi et leur mise en forme plus aisée. Ils ont aussi l'avantage d'être facilement élaborés sous forme monocristalline ; leurs propriétés sont alors comparables à celles des NiTi (10 % d'effet de mémoire, augmentation d'un facteur compris entre 10 et

100 de leur durée de vie en fatigue). Les alliages de CuAlNi permettent des applications à des températures plus élevées (jusqu'à 250 °C) que les CuZnAl et les NiTi, dont la limite est aux alentours de 100 °C. Le développement de cette famille d'alliage est plus récent, du fait de sa fragilité qui rend délicate sa mise en forme et de ses performances en fatigue moindres. Des études ont cependant permis d'améliorer de façon sensible les caractéristiques mécaniques de ces matériaux en réduisant la taille des grains, limitant ainsi les effets d'anisotropie du matériau, au prix d'une très légère diminution des propriétés de mémoire. L'utilisation de ces alliages sous forme monocristalline, semble être une autre voie d'amélioration possible. Le développement de ces trois types de matériaux permet aux AMF de couvrir une large gamme d'applications. Lorsqu'on se propose de développer une application employant des alliages à mémoire de forme, il faut systématiquement se reporter aux abaques physicochimiques et thermomécaniques, afin de choisir le matériau le mieux adapté. Les abaques physico-chimiques précisent, pour une famille d'alliage donnée, les grandeurs définies par la norme AFNOR: températures caractéristiques, étalement de la transformation, largeur de l'hystérésis ou encore enthalpie de changement de phase. Il convient aussi de connaître des paramètres tels que la résistivité électrique ou la conductibilité thermique dans chacune des phases. Les abaques thermomécaniques informent sur la variation des modules mécaniques lors du changement de phase, l'effort de recouvrance que peut générer le matériau, les déformations que l'on peut attendre par effet superélastique et effet mémoire ou encore l'évolution des températures de transformation avec la contrainte mécanique, lorsque le matériau est soumis à une contrainte.

PROPRIÉTÉS	Ti-Ni	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni	Cu-Al-Be
Masse volumique ( $10^3 \text{ Kg/m}^3$ )	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 ( $10^4 \text{ MPa}$ )	9	7	7	7
Module d'élasticité en cisaillement de l'austénite ( $10^4 \text{ MPa}$ )	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 (°C)	300	130	250	250
Température de transformation $M_s$ (°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 I-1: Comparaison des différentes propriétés des alliages à mémoire de forme [69].**

## III-6. Applications

### III-6.1. Introduction

Les AMF ont principalement quatre grands domaines d'application qui reposent sur leurs propriétés spécifiques : [70, 71]

- ❖ Connecteurs
- ❖ Actuateurs
- ❖ Superélastiques
- ❖ Amortisseurs

Ces quatre domaines d'application trouvent des débouchés dans de très nombreux secteurs industriels tels que:

- **Electrotechnique**
  - ✓ Contrôle du déglacement des lignes de haute tension
  - ✓ Contrôle du fléchissement des lignes de haute tension
  - ✓ Disjoncteurs
  - ✓ Fusibles réarmables pour transformateurs
- **Automobile, Transport**
  - ✓ Nombreuses applications possibles d'actuateurs dans l'automobile
  - ✓ Embouts pour cadres de vélo
  - ✓ Casques de vélos
- **Biomédical**
  - ✓ Fils dentaires superélastiques
  - ✓ Prothèses dentaires
- **Aérospatial**
  - ✓ Manchons d'accouplement
- **Electronique**
  - ✓ Connecteurs à grand nombre d'entrées-sorties
  - ✓ Relais de sécurité
- **Agroalimentaire**
  - ✓ Thermomarqueurs
- **Bâtiment**
  - ✓ Valve anti-feu
  - ✓ Système de détection d'incendie
  - ✓ Systèmes de domotique

- **Lunetterie**
  - ✓ Branches de verre superélastiques
- **Vêtements**
  - ✓ Fils superélastiques
- **Mécanique, Divers**
  - ✓ Revêtement anti-cavitation
  - ✓ Amortisseur mécanique
  - ✓ Rondelles
  - ✓ Embouts de tuyauterie industrielle

Quelques exemples concrets d'utilisation sont décrits ci-après.

### III-6.2. Connecteur électrique à mémoire de forme, éduqué double effet

Dans une connexion, le couple de contact mâle et femelle est étudié pour assurer un compromis entre les deux exigences suivantes :

- Une force d'insertion et d'extraction la plus faible possible. La multiplication du nombre de contacts dans un connecteur conduit, en effet, à des forces globales prohibitives. Ces forces correspondent, par ailleurs, à des frottements qui détruisent les couches de protection déposées sur le contact.

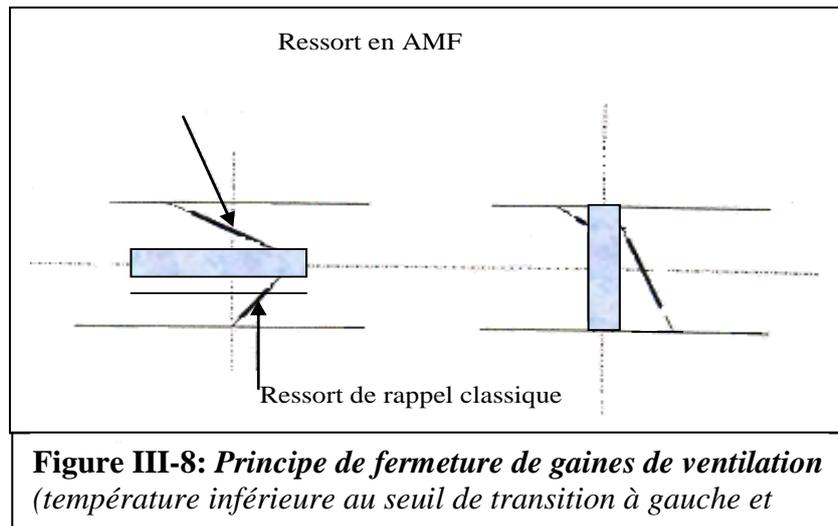
- Une pression de contact la plus grande possible. Il faut en effet assurer une résistance électrique minimale et conserver un bon comportement, en particulier lors des expositions aux vibrations. Le cas échéant, cette force peut devoir assurer le maintien sans verrouillage des deux parties. L'emploi des AMF permet de sortir de cette contradiction en utilisant des contacts possédant une pression en utilisation normale, supérieure à celle des contacts traditionnels et présentant, grâce à un changement de forme, une force d'insertion ou d'extraction faible voire nulle. Il est sûr que les opérations de connexion et de déconnexion nécessiteront un outillage spécifique, mais le gain de performance obtenu devrait dans les cas où l'emploi des AMF est justifié, vite faire oublier ce léger changement dans les habitudes. SOURIAU a développé une conception originale, mettant en oeuvre le double effet mémoire, basée sur l'utilisation d'un contact femelle éduqué, réalisé en CuZnAl. Ce dispositif assure à lui seul les fonctions de conduction et de contact électrique ainsi que celle de verrouillage et de déverrouillage selon la température.

Le principe de mise en oeuvre est facile: une bague en CuZnAl (AMF) est mise en forme dans l'état austénitique à un diamètre légèrement inférieur au diamètre des tubes à joindre.

En phase martensitique, on provoque une expansion de la bague à un diamètre supérieur au diamètre des tubes à assembler ; on glisse ensuite la bague sur les tubes et on chauffe à température ambiante. Le raccord se restreint en exerçant une pression élevée rendant le système étanche.

### III-6.3. Fermeture de gaines de ventilation

Ce système est basé sur l'utilisation d'un ressort classique opposé à un ressort en AMF (Figure III-8).



Quand le ressort en AMF est à une température inférieure à  $A_s$ , la force exercée par le ressort de rappel est supérieure.

Du fait d'une augmentation de température dans la gaine, le ressort AMF passe en phase austénitique et son module augmente ainsi que la force qu'il exerce. Il fait alors pivoter la plaque d'obturation en position fermée.

Quand la température baisse à nouveau, le module du ressort AMF diminue ainsi que sa force et donc le ressort de rappel devient plus « fort » et fait pivoter la plaque en position ouverte.

### III-6.4. Applications médicales

L'originalité des propriétés des AMF a permis d'envisager de multiples applications en implantologie dont une liste assez exhaustive a été dressée par Mantovani et al. Certaines études n'ont pas franchi la phase de recherche (prothèse de hanche), mais d'autres ont été développées jusqu'à l'obtention de produits finis (plaques d'ostéosynthèse, clous pour la cavité médullaire, implants dentaires, filtres caves, endoprothèses, ...). Elles ont connu des carrières diverses: succès clinique (endoprothèses, agrafes, arcs dentaires), curiosité de

laboratoire (espacements médullaires, agrafes intracrâniennes), développement sans issue (ligaments croisés antérieurs), intérêt historique (activation d'un cœur artificiel), etc. ....

#### III-6.4.1. Plaques d'ostéosynthèse

Les plaques d'ostéosynthèse sont utilisées dans le traitement chirurgical de la fracture osseuse. Elles sont fixées par l'intermédiaire de vis et permettent de réduire les fractures, d'orienter la cicatrisation et de préserver l'alignement original de l'os. Les plaques exploitant l'effet mémoire de forme permettent de maintenir une force constante et uniforme sur les deux segments d'un os fracturé.

#### III-6.4.2. Implants dentaires

Dés 1985, Fukuyo [72] proposait d'utiliser les AMF pour la réalisation d'implants dentaires. L'utilisation des AMF dans ce type d'intervention assure une meilleure fixation de l'implant dans la mâchoire grâce à l'exploitation de la mémoire de forme. Parmi les autres avantages, il faut citer la fiabilité de la fixation dès l'implantation, la simplicité technique de l'intervention et une plus grande homogénéité dans la répartition des contraintes liées à la mastication sur le parodonte.

#### III-6.4.3. Agrafes

Les agrafes de compression sont employées pour immobiliser les fractures et promouvoir l'ostéosynthèse (figure III-9). Elles sont implantées directement dans la zone fracturée afin de maintenir l'état de compression des deux segments osseux. L'utilisation des AMF apparaît très judicieuse pour de telles applications car elle permet d'exercer un moment de torsion constant entre les deux extrémités de l'agrafe.

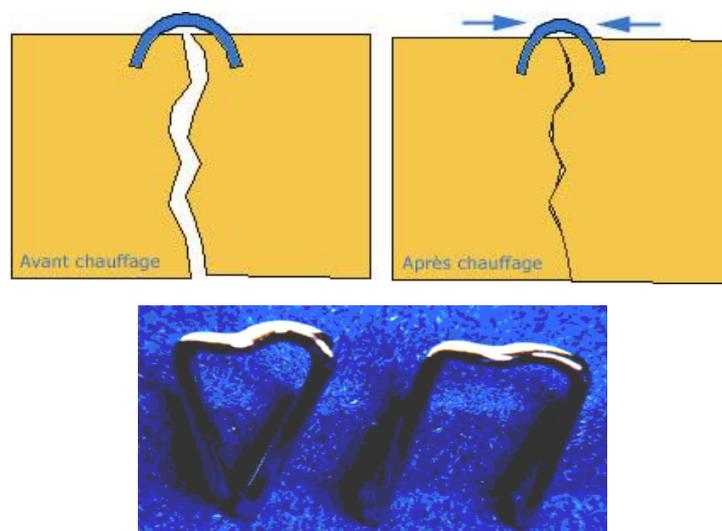
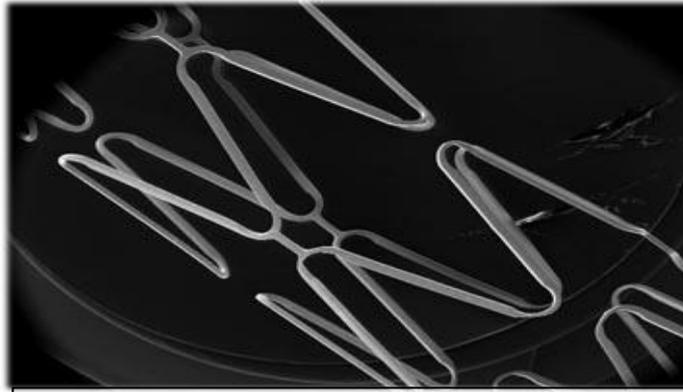


Figure III-9: Exemple de fonctionnement d'une agrafe à basse et haute température.

#### III-6.4.4. Stent

Ce composant, en Ni-Ti, utilise également l'effet superélastique, il se déploie à la température du corps humain pour permettre aux personnes ayant des problèmes vasculaires d'éviter l'obstruction d'un vaisseau ou d'une artère (figure III-10).

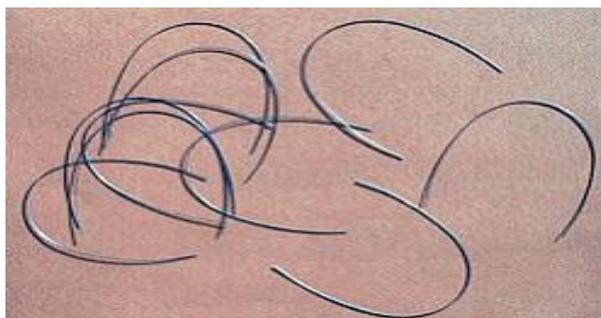


**Figure III-10: Photo illustrant un Stent.**

#### III-6.4.5. Arcs dentaires

Les ajustements auxquels les dents sont soumises pendant un traitement orthodontique sont dus au remodelage des os soumis aux forces exercées par l'arc dentaire. Les arcs dentaires en acier inoxydable, introduits dans les années 40, ont permis une évolution importante des traitements orthodontiques [73] (figure III-11.). Puis, le développement des AMF a permis d'obtenir une distribution des contraintes beaucoup plus homogènes et constantes dans le temps. L'introduction, en 1971, des arcs dentaires en nickel-titane représente un progrès considérable pour les traitements orthodontiques dont les principaux avantages sont:

- réduction de la durée du traitement
- pose facile et immédiate
- réduction des visites de contrôle et d'ajustement
- meilleure tolérance par les patients.



**Figure III-11: Fil dentaire**

### **III-6.4.6. La réalisation d'implants temporaires en AMF**

#### **a. Réduction de fracture**

La réduction d'une fracture est accélérée si un effort de compression est exercé sur la surface de réduction pendant la reconstitution du tissu osseux. L'emploi d'agrafes à mémoire de forme permet de réaliser simplement cette condition.

Les parties fracturées sont assemblées au moyen d'agrafes en nickel – titane enfoncées dans l'os. Une fois mises en place, la température du corps humain sert de température de déclenchement à un effet de mémoire de forme qui, par modification de la géométrie des agrafes, assure la mise en compression de la surface à réduire.

#### **b. Filtre à caillots sanguins**

Des caillots sanguins peuvent se former dans certaines régions du corps humain et provoquer ainsi des embolies. Un filtre à caillots implanté dans la veine cave permet d'éviter ce risque. Cette solution implique une intervention chirurgicale délicate qui peut être supprimée par l'utilisation des matériaux à mémoire de forme. Un filtre est réalisé au moyen d'un fil en nickel – titane en austénite. Ce fil est refroidi en phase martensitique puis déformé pour être placé dans un cathéter. L'ensemble est alors introduit dans le circuit veineux. Pendant cette opération, la circulation d'un fluide réfrigérant maintient l'alliage en phase basse température. Une fois arrivé dans la veine cave, le fil est expulsé du cathéter. Il se réchauffe alors au contact du sang et par mémoire simple retrouve sa forme de filtre. D'autres applications médicales des propriétés des matériaux à mémoire de forme existent, par exemple le redressement de scoliose par l'implantation d'une barre en NiTi exerçant un effort de rappel sur la colonne vertébrale, ou l'emploi de rivets à mémoire de forme en chirurgie crânienne.

### **III-6.5. Applications aéronautiques**

L'exploitation des AMF dans les domaines que sont l'aéronautique et l'aérospatial ne cesse de se développer. Nous donnons ci-dessous un bref aperçu des applications développées:

#### **III-6.5.1. Manchon d'accouplement**

Le réel succès des manchons s'explique par le fait que la mémoire de forme était, pour le raccordement de tubes en titane, la seule solution envisageable. 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 Ni-

Ti ont permis de contourner cette difficulté de façon simple et efficace. Au refroidissement, le composant AMF acquière sa forme basse température (augmentation du diamètre de passage) et au retour à température ambiante, l'AMF retrouve sa forme initiale. Il en résulte alors une force de contact importante responsable du maintien des tubes avec une parfaite étanchéité.

#### **III-6.5.2. Dispositif Frangibolt**

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

#### **III-6.5.3. Panneaux solaires**

Certains panneaux solaires de satellites utilisent des composants en AMF simple sens. Une fois dans l'espace et sous l'action de la chaleur du rayonnement solaire, le panneau se déploie et alimente ainsi le satellite.

#### **III-6.5.4. Ouverture d'une trappe**

Le premier robot envoyé sur Mars possédait un activateur électrique à mémoire de forme double sens (en Nitinol) qui permettait d'ouvrir une trappe derrière laquelle se trouvait un panneau solaire.

#### **III-6.6. Applications diverses**

On peut citer quelques avantages de composants en 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). D'autres applications, utilisant les propriétés des AMF, dont voici quelques exemples:

- Chapeau: l'utilisation d'un alliage superélastique permet d'avoir un meilleur maintien du chapeau: il ne se déforme pas, reprend plus facilement sa forme et améliore ainsi le confort de l'utilisateur.

- Lunetterie: l'utilisation des AMF dans la lunetterie a connu également un grand succès. Exploitant la superélasticité des AMF, les branches des lunettes sont beaucoup résistantes et possèdent une plus grande flexibilité.

- Architecture: l'application majeure dans ce domaine est l'utilisation d'AMF pour concevoir des structures antisismiques. On l'utilise principalement dans la réfection de monuments historiques (églises,..) et dans les nouvelles constructions (grattes ciel, ponts,..) se trouvant dans une zone à risque.

- Sécurité: plusieurs systèmes ont vu le jour dans ce domaine tels que :

- ✓ *Trappes d'évacuation de fumée* : pour des locaux (immeuble, usine, ...); un actionneur en AMF double sens 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.
- ✓ *Sprinklers d'extinction d'incendie*: un ressort en AMF se déclenche dès que la température critique est atteinte (65°C) permettant le passage de l'eau.
- ✓ *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.

# CHAPITRE IV

# **Techniques expérimentales**

## CHAPITRE IV: Techniques expérimentales

### IV-1. Présentation des alliages

Les alliages étudiés ont été fournis gracieusement par le laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon avec lequel le laboratoire LEAM est en collaboration étroite sur le thème des alliages à mémoire de forme. Les alliages se présentent sous la forme de fils de différents diamètres et de composition proches (4% d'al) et doivent avant toute utilisation subir un traitement thermique standard que l'on explicitera au paragraphe suivant. Ce dernier est nécessaire pour faire apparaître la phase martensitique. Les caractéristiques de ces échantillons sont regroupées dans le tableau IV-1.

Références des échantillons	Diamètre des échantillons (mm)	Composition en % at			Composition en % en poids		
		Cu	Zn	Al	Cu	Zn	Al
A <sub>1</sub>	0,8	77,15	23,68	9,17	70,38	25,54	4,08
A <sub>2</sub>	1						

**Tableau IV-1.: Caractéristiques des alliages utilisés.**

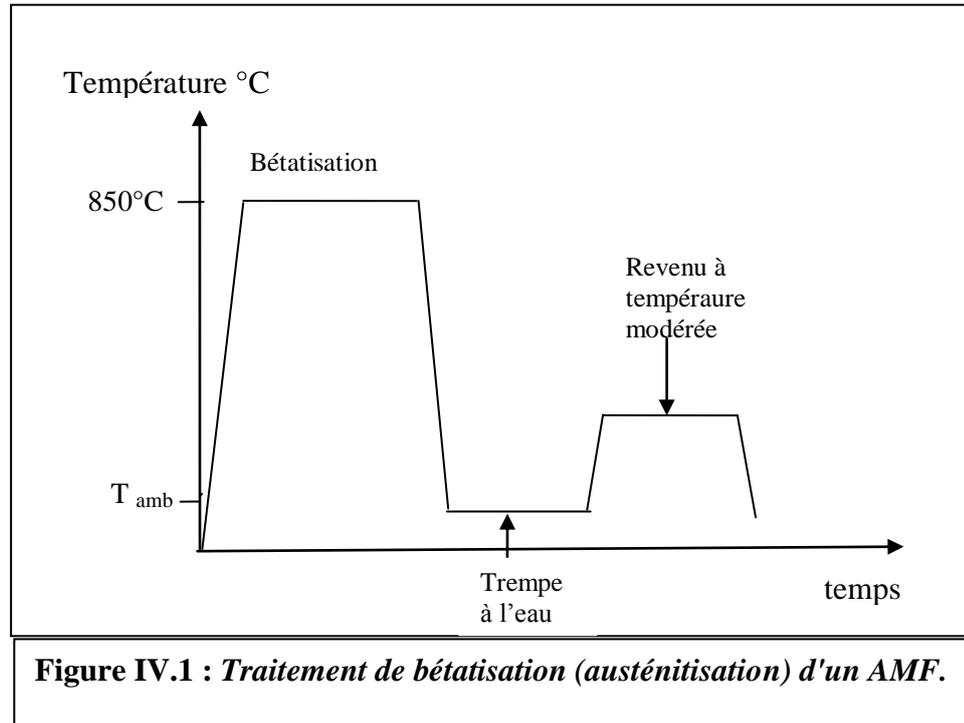
Selon leur utilisation les échantillons ont des dimensions bien définies. Nous donnons à titre indicatif les différentes dimensions des échantillons utilisés qui sont regroupées dans le tableau IV-2. selon la caractérisation effectuée.

Type de caractérisation	Diamètre des échantillons (mm)	Longueur des échantillons (mm)	Masse des échantillons (mg)
Mesure de résistance électrique	0,8 1	40	-
Mesure par essai de traction		30	-
Mesure par calorimétrie différentielle(DSC)		-	5 à 10

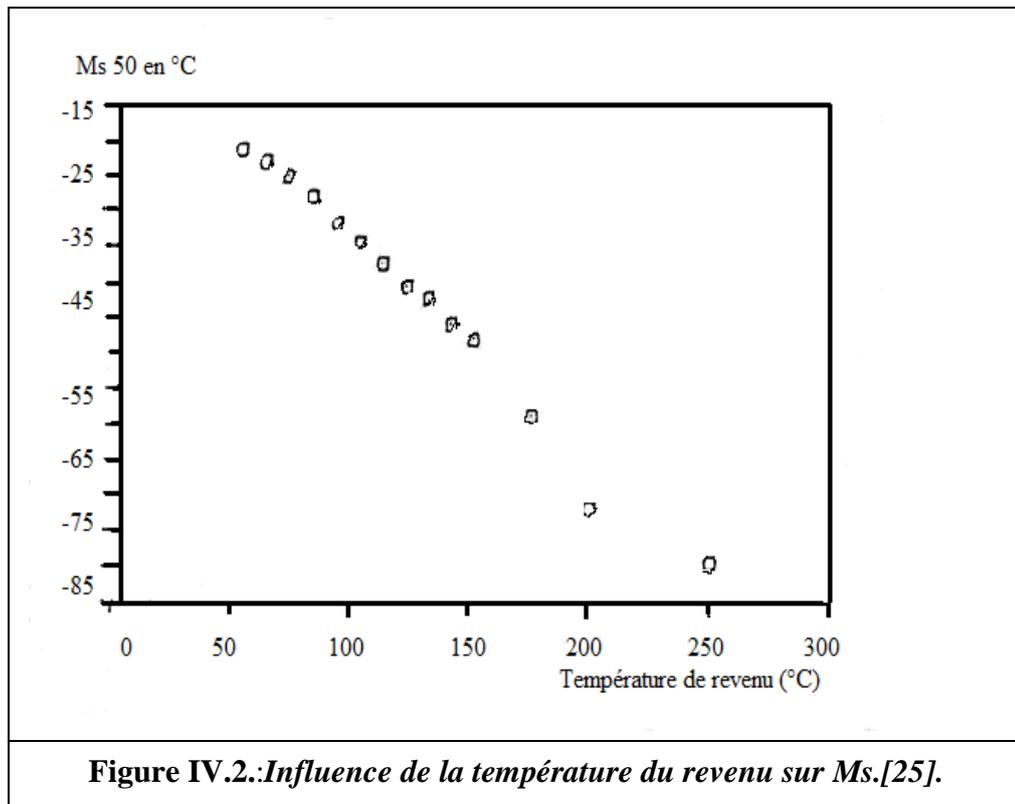
**Tableau IV-2.: Dimensions des échantillons utilisés.**

## IV-2. Traitement de bétatisation (austénitisation)

Pour conférer aux produits obtenus les propriétés mémoire de forme, les AMF doivent subir la séquence suivante de traitements thermiques (Figure IV-1.).



Celle-ci est composée d'une bétatisation (chauffage à haute température dans le domaine austénitique), d'une trempe qui permet de figer la martensite à température ambiante puis d'un revenu destiné à éliminer les lacunes en sursaturation et enfin une dernière trempe à l'air libre. Les étapes du traitement thermique mis en œuvre, permettent d'obtenir la transformation martensitique. De plus, d'autres facteurs régissant le traitement ont une influence sur les propriétés obtenues de l'AMF. Ainsi, la durée et la température du traitement de bétatisation influencent les réponses des échantillons. De même que certains phénomènes d'oxydation superficielle conduisent à des variations importantes des températures de transformation. Les conditions de la trempe (eau, huile) et du revenu ont une influence importante sur la mise en ordre du matériau et donc sur les températures de transition de l'alliage. Un exemple est reporté sur la figure IV-2. qui montre l'influence de la température du revenu sur  $M_s$  pour un alliage CuZnAlNi [25].



Dans notre travail, nous avons choisi le traitement thermique qui se résume comme suit :

- Bétatisation (homogénéisation) à 850 °C pendant 10 minutes
- puis une trempe à l'eau à température ambiante (25°C)
- suivie d'un recuit à 100°C pendant 30 minutes
- refroidissement à l'air libre

La température de bétatisation à 850°C dans l'alliage Cu-Zn-Al est élevée mais permet d'obtenir la phase  $\beta$  et d'éliminer les précipités et autres défauts de la phase mère. Après la trempe, la phase retient une condensation de lacunes, le recuit s'avère donc nécessaire afin d'éliminer ces lacunes.

### IV-3. Techniques de caractérisation

Dans cette partie, nous décrivons les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de la transformation martensitique de l'alliage à mémoire de forme Cu-Zn-Al.

#### IV-3.1. Caractérisation thermique

Toutes les transformations du type martensitique ont des températures caractéristiques qui définissent les points de début et de fin de la transformation. Les températures  $M_S$  (martensite start) et  $M_F$  (martensite finish) qui correspondent au début et à la fin de la transformation martensitique directe au refroidissement. De manière similaire,  $A_S$  (austénite start) et  $A_F$  (austénite finish) sont définies comme le début et la fin de la transformation inverse lors du chauffage.

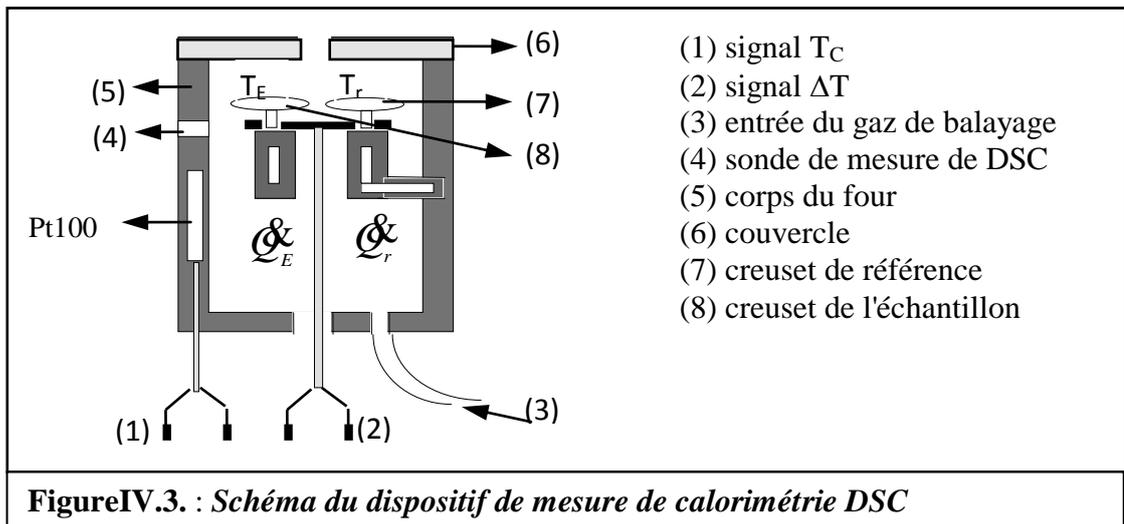
Nous avons déterminé ces points de transformation par deux méthodes : la calorimétrie différentielle à balayage (en Anglais Differential scanning calorimetry: DSC) et la variation de résistance électrique en fonction de la température.

##### IV-3.1.1. Mesure par DSC

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique qui permet de mesurer la chaleur dégagée (ou absorbée) pendant la transformation.

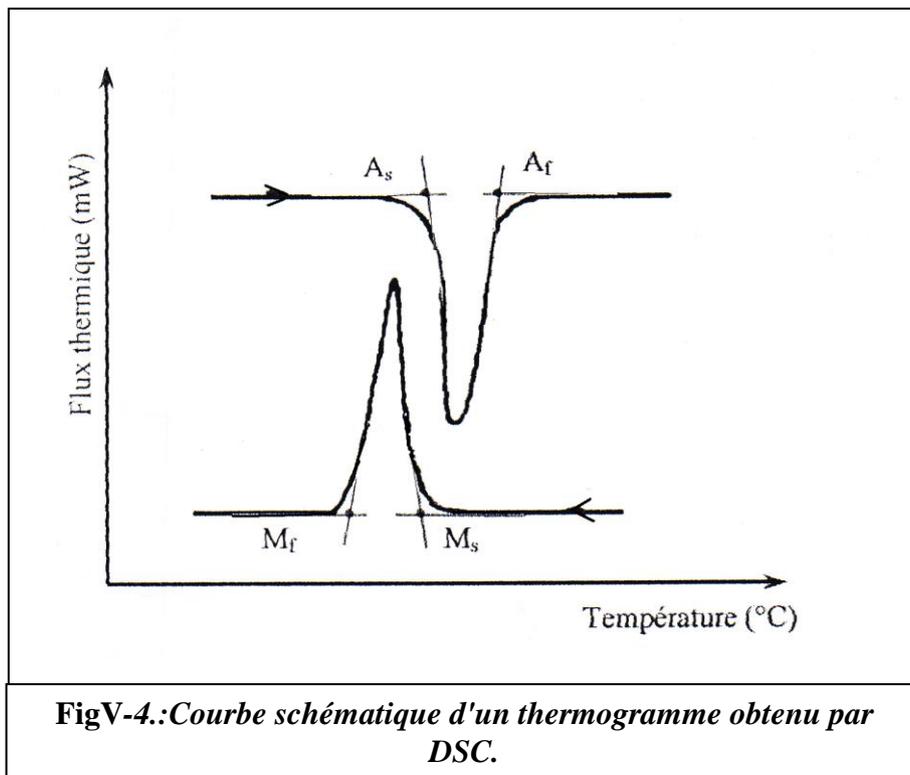
Le dispositif utilisé est un Mettler TA3000 qui permet des balayages en température entre  $-170\text{ °C}$  et  $600\text{ °C}$  à des vitesses inférieures à  $10\text{ °C / min}$ . Dans notre travail, nous avons choisi de travailler sur des échantillons de masse aux environs de  $10\text{ mg}$  avec une cinétique de  $5\text{ °C / min}$ . Cette vitesse est suffisante pour que les transformations directes et inverses apparaissent nettement et elle est assez faible pour avoir un bon équilibre entre la température du creuset et celle de l'échantillon. Le principe de fonctionnement de l'appareil est schématisé sur la figure IV-3. L'échantillon à caractériser ainsi qu'un échantillon de référence (creuset vide) sont introduits dans une enceinte hermétique, balayée par un gaz inerte (Argon) et régulée en température.

La cellule mesure en permanence la différence de température entre l'échantillon testé et le creuset de référence. Lorsque cet échantillon subit une transformation de phase, le dégagement ou l'absorption de chaleur qui résulte va donner une fluctuation de température  $\Delta T$ . et par la mesure de cette fluctuation  $\Delta T$ , on peut estimer le flux de chaleur dégagée (absorbé) par l'échantillon. Cette opération est réalisée par ordinateur en tenant compte des différences d'inerties thermiques.



La connaissance des points de transformation de l'alliage permet ainsi de cerner le domaine de température d'utilisation possible de cet alliage.

Une courbe schématique des résultats de mesure par DSC montre les variations du flux en fonction de la température (thermogramme) qui permet de déterminer les différents points de transformation (figure IV-4.).



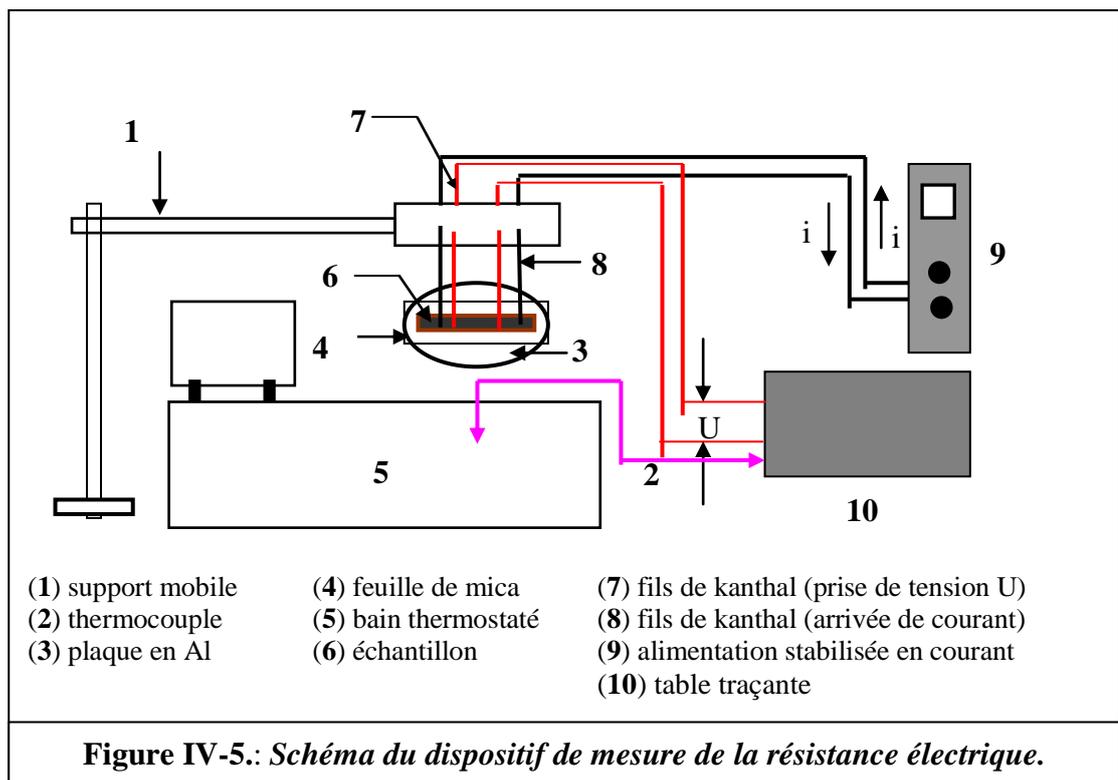
### IV-3.1.2. Mesure par la variation de la résistance électrique

La mesure de la résistance électrique est une autre technique utilisée pour caractériser la transformation martensitique. Nous avons utilisé celle-ci en raison de sa simplicité et de ses résultats très performants.

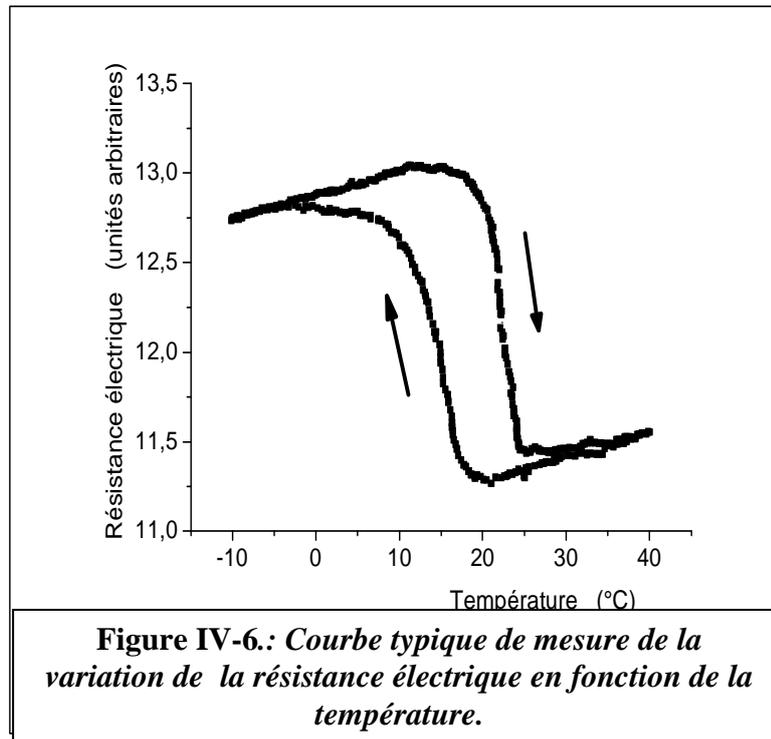
La méthode utilisée est celle des quatre points dont le principe est basé sur la mesure de variation de résistance électrique de l'échantillon pendant la transformation.

Le principe consiste à envoyer un courant constant et de noter la variation de la tension aux bornes de l'échantillon en fonction de la température. Si le courant est fixé à 1 Ampère, la variation de la résistance en fonction de la température est identique à celle de la tension aux bornes de l'échantillon. Une cellule de mesure de la résistance en fonction de la température a été conçue dont le schéma de principe est représenté sur la figure IV-5. Deux fils (8) soudés aux extrémités de l'échantillon (6), permettent de faire circuler un courant constant de 1 Ampère. Deux autres (7), également soudés à l'échantillon et reliés à une table traçante (10), permettent de relever la tension électrique correspondante.

L'ensemble est plongé dans un bain d'huile silicone (5) régulé en température. Le relevé de la température s'effectue à l'aide d'un thermocouple de type K (2) baignant dans l'huile silicone, près de l'échantillon et relié à la même table traçante. Un cycle de refroidissement – chauffage permet ainsi de tracer en temps réel la variation de la résistance électrique en fonction de la température.



Une courbe typique de la mesure de la variation de la résistance électrique en fonction de la température est représentée sur la figure IV-6



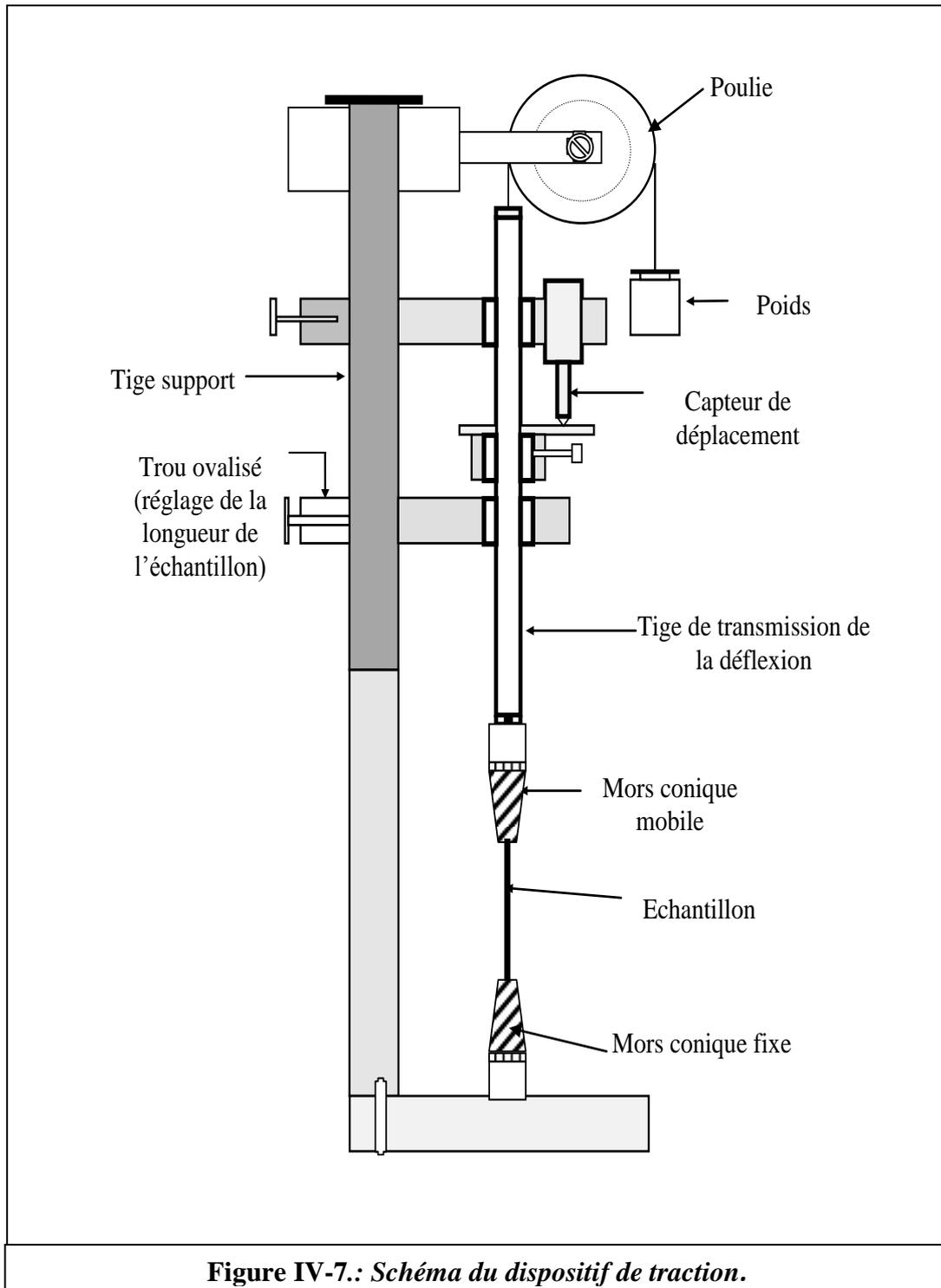
#### IV-3.2. Caractérisation mécanique (par dispositif de traction)

L'essai en traction est réalisé sur une machine mise au point au laboratoire de physique des matériaux LEAM. On peut mesurer les variations de déformation au sein de l'échantillon en fonction de la température sous différentes contraintes ou sous contrainte constante.

Sur la figure IV-7. est représentée une description schématique du dispositif utilisé. Un échantillon, sous forme de fil, est coincé entre deux mors coniques, l'un fixé au bâti et l'autre mobile. Ce dernier, est plongé dans un bain thermostaté qui permet d'effectuer des cycles de refroidissement-chauffage. Grâce à ce dispositif, on peut soumettre un échantillon à une contrainte en traction, tout le long des cycles. Celle-ci peut être réglable entre deux cycles successifs ou demeurant constante lors d'un balayage en température et pendant plusieurs cycles de refroidissement – chauffage.

Un capteur de déplacement, dont le noyau repose sur un plateau solidaire d'une tige de transmission de la contrainte, permet de mesurer la déformation ( $\epsilon$ ) de l'échantillon en fonction de la température lors des cycles thermomécaniques pour une contrainte donnée. Cette déformation est enregistrée sur une table traçante Sefram X-Y.

Des mesures sur des alliages qui ne présentent aucune transformation, ont été effectuées afin de s'affranchir des erreurs dues aux frottements et à la dilatation du dispositif.



# CHAPITRE V

## Résultats et Discussions

## CHAPITRE V: Résultats et Discussions

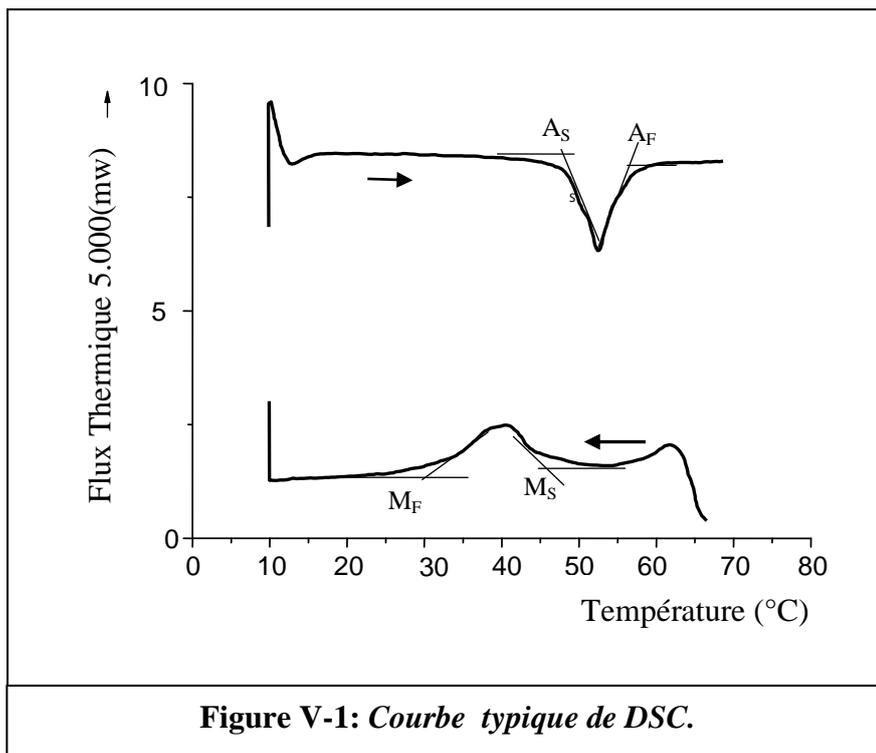
### V-1. Caractérisations préliminaires

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats de la caractérisation physique de nos échantillons qui a été établie à partir des mesures de DSC et des variations de la résistance électrique avant essai de traction. Cette caractérisation permet de déterminer les domaines de transformation  $A \rightarrow M$  et  $M \rightarrow A$ . Avant de faire cette caractérisation, tous les échantillons ont subi un traitement thermique standard présenté dans le chapitre précédent paragraphe IV-2.

#### V-1.1. Caractérisation par DSC

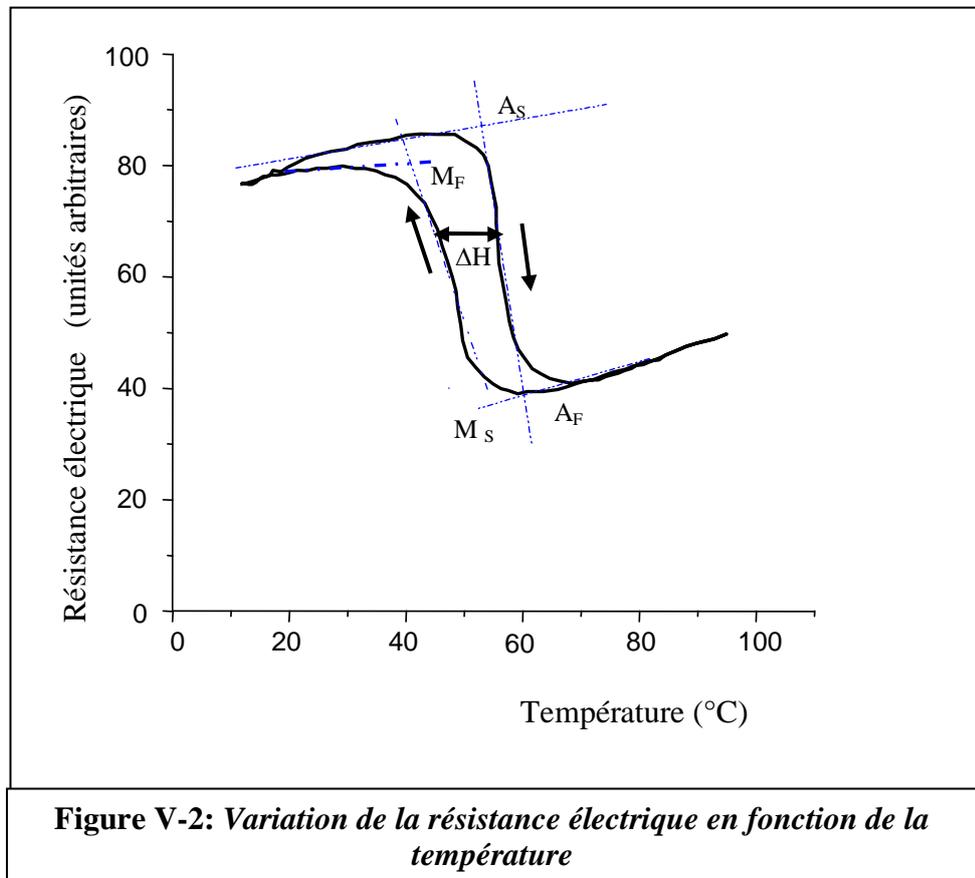
L'appareil de mesure utilisé est un Mettler TA3000 dont une courbe typique d'enregistrement du flux thermique pour nos échantillons est présentée sur la figure V-1. Au refroidissement, on observe un pic exothermique (dégagement de chaleur) attestant de la transformation  $A \rightarrow M$ . Au chauffage, on observe un pic endothermique (absorption de chaleur) qui caractérise la transformation inverse  $M \rightarrow A$ .

Le dépouillement de ces thermogrammes permet de déterminer les points de transformation. La méthode utilisée ici est la méthode des tangentes.



### V-1.2. Caractérisation par mesure de la résistance électrique

Comme pour les mesures de DSC, les mesures de la variation de la résistance électrique permettent de faire ressortir les différentes températures de transformation. Ces températures sont déterminées à partir des changements de pente observés sur la courbe Résistance électrique – Température.



La figure V-2. représente la variation de la résistance électrique en fonction de la température enregistrée en temps réel sur une table traçante de type SEFRAM X-Y. Le principe de la mesure est basé sur la méthode des quatre points dont un schéma est expliqué dans le paragraphe IV-3.1.2 du chapitre précédent. Nous effectuons un cycle de chauffage et refroidissement, à partir d'un état martensitique ( $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

On observe que la résistance électrique augmente linéairement lors du chauffage jusqu'au point de début de transformation austénitique  $A_S$ . La résistance électrique subit alors une importante diminution, due à la transformation de la phase martensitique en phase austénitique, l'apparition du premier germe de l'austénite se fait à la température  $A_S$ . La transformation s'achève au point  $A_F$ , où toute la martensite se transforme en austénite. Au refroidissement, la résistance électrique varie en sens inverse de celui observé au chauffage. Le début de transformation martensitique se fait à  $M_S$ . La résistance électrique augmente

progressivement jusqu'au point de fin de transformation martensitique  $M_F$ , où toute l'austénite se transforme en martensite. La transformation est complète mais ne revient pas exactement sur le même chemin. Elle se fait avec une faible hystérésis notée  $\Delta H$ .

Dans le tableau V-1, nous récapitulons les résultats obtenus à partir des mesures de la résistance électrique et de DSC, donnant les différents points de transformation pour l'ensemble des échantillons qui seront utilisés par la suite.

On notera que les températures obtenues par les deux méthodes de caractérisation sont similaires (Voir Tab.V-1). Il est à noter que les températures des échantillons  $A_1$  et  $A_2$  sont légèrement différentes bien qu'ayant la même composition en poids. La seule différence pour ces échantillons est leur diamètre et donc probablement ne proviennent pas de la même coulée.

	Température échantillons (°C)	$M_S$	$M_F$	$A_S$	$A_F$
DSC	$A_1$	50	39	49	59
	$A_2$	48	36	48	56
RE	$A_1$	52	36	49	59
	$A_2$	47	38	48	55

**Tableau V-1: Résultats de la caractérisation par mesures de DSC et de résistance électrique.**

## V-2. Caractérisation mécanique par des essais de traction

### V-2.1. Introduction

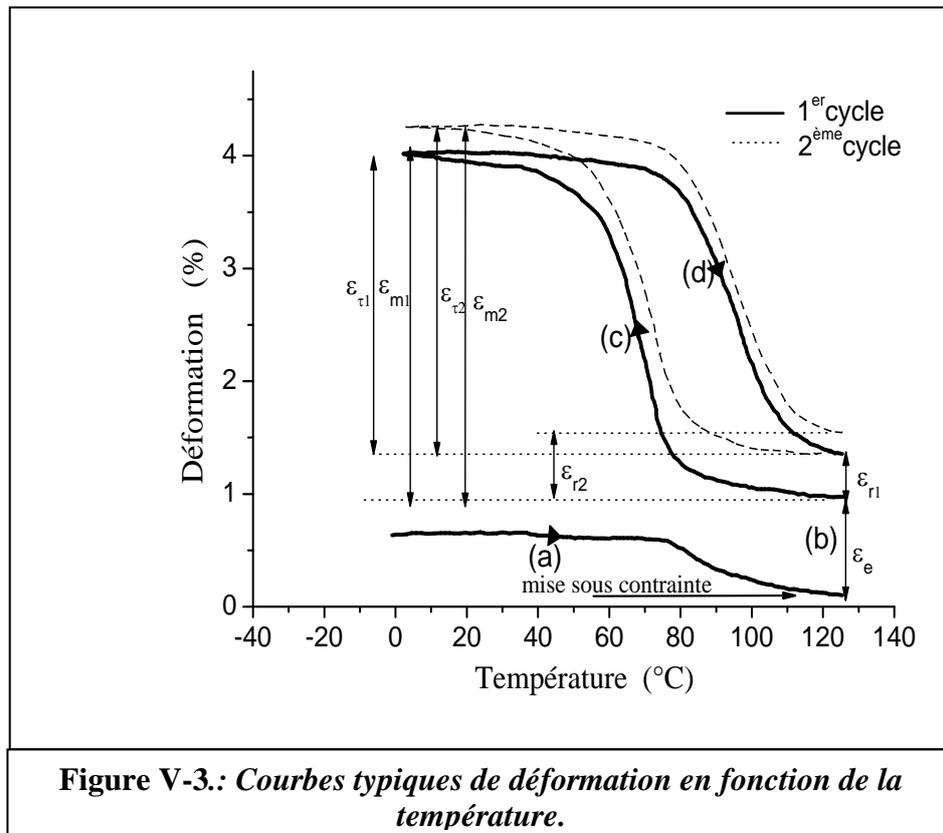
La caractérisation thermomécanique des différents échantillons a été faite sur le dispositif développé au laboratoire dont le schéma de principe est expliqué au paragraphe IV-3.2. du chapitre précédent. D'une manière générale, les essais thermomécaniques consistent à suivre l'évolution de la déformation des échantillons, sous l'effet d'une contrainte combinée à un cyclage en température chauffage –refroidissement.

### V-2.2. Description d'un cycle thermomécanique

La figure V-3. représente une courbe typique de déformation pour un cycle chauffage-refroidissement sous contrainte constante en traction montrant les caractéristiques de la transformation.

Dans notre travail, nous avons appliqué la contrainte de traction à l'état austénitique. L'échantillon est porté à haute température (état austénitique) par un simple chauffage du bain à la température  $T = 130^\circ\text{C}$ . Cette température est supérieure à la température  $A_F$ , fin de transformation de la martensite en austénite à contrainte nulle  $\sigma = 0$  (chemin a). Dans cet état,

nous appliquons une contrainte  $\sigma$  (chemin b), l'austénite subit une déformation élastique ( $\epsilon_e$ ) qui sera prise comme position de référence pour les déformations de transformation ( $\epsilon_t$ ) et déformation martensitique ( $\epsilon_m$ ) qui seront définies ultérieurement. Cette position de référence, ne varie pas pour les cyclages thermiques répétés à contrainte constante; elle change cependant à chaque cycle pour les essais de cyclage avec incrémentation de contrainte.



Au refroidissement (chemin c), la contrainte étant toujours appliquée, la courbe présente une déformation importante. L'échantillon se déforme avec une grande amplitude. Ce sont les variantes de martensite, qui, orientées favorablement par rapport à la contrainte (possédant le facteur de Schmidt le plus grand), produisent cette déformation appelée «déformation en martensite» notée ( $\epsilon_m$ ). La transformation austénite–martensite sous contrainte débute ainsi à une température  $M_s(\sigma)$  supérieure à la température  $M_s$  à contrainte nulle  $M_s(\sigma=0)$ . Cela est dû au fait que la contrainte vient ajouter son effet (apport énergétique) à celui de la température, pour engendrer les variantes de martensite à plus haute température, c'est à dire à une température supérieure à  $M_s(\sigma=0)$ .

Aux alentours de 10°C, température supérieure à  $M_f(\sigma=0)$  la transformation est complètement achevée (état martensitique). Au chauffage (chemin d), la martensite se

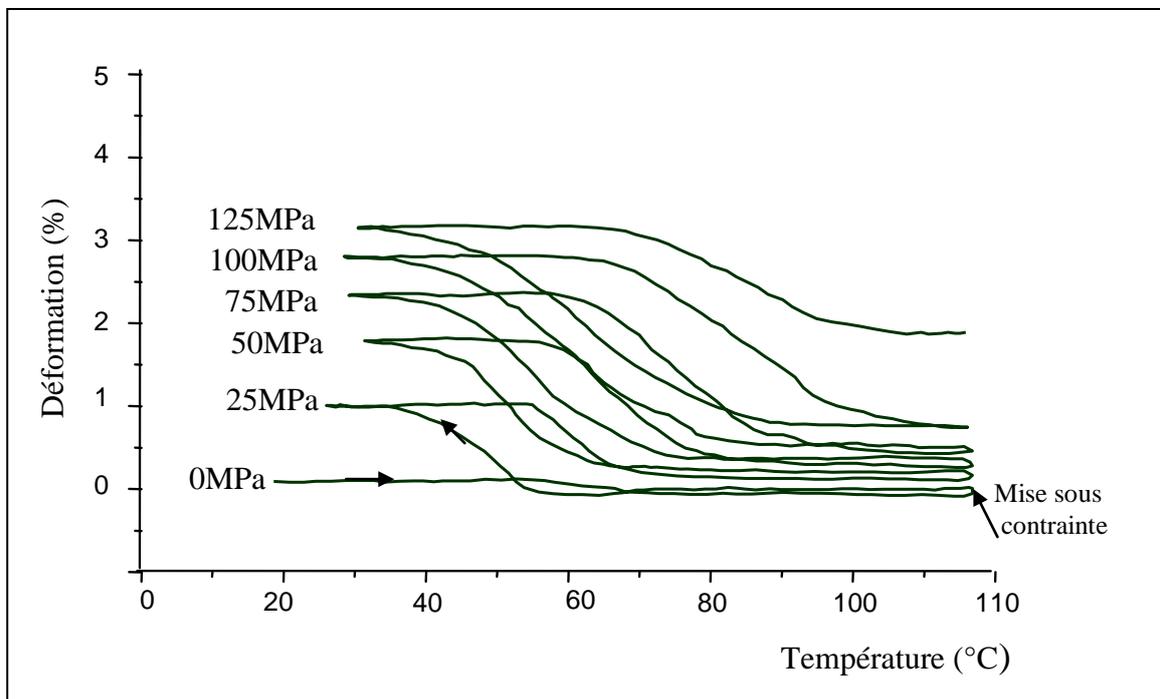
transforme en austénite; la réversion de la martensite est caractérisée par une déformation appelée déformation de transformation notée ( $\epsilon_t$ ). Celle-ci, représente la différence entre l'état basse température et l'état haute température, pour chaque cycle considéré : elle a pour valeur ( $\epsilon_t$ ) = ( $\epsilon_m$ ) - ( $\epsilon_r$ ) .

A la fin de la transformation le cycle ne se ferme pas, il subsiste une déformation résiduelle notée ( $\epsilon_r$ ).

La déformation en martensite ( $\epsilon_m$ ) ou déformation basse température, est définie en référence à  $\epsilon_e$ . Les indices 1 et 2 définissent les valeurs correspondantes  $\epsilon_{m1}$  et  $\epsilon_{m2}$  respectives du premier et second cycle thermique. Sur la même base, on définit la déformation résiduelle  $\epsilon_r$  comme étant la déformation qui subsiste à haute température lorsque l'on effectue un cycle complet en référence à  $\epsilon_e$  (figure V-3.)

### V-2.3. Effet des contraintes croissantes sur la transformation

Après un premier chauffage, à  $T=120^\circ\text{C}$  (état austénitique), nous appliquons une contrainte ( $\sigma= 25\text{MPa}$  pour le premier cycle). Nous effectuons ensuite, un cycle de refroidissement – chauffage sous contrainte. La contrainte est augmentée progressivement par incrément de  $25\text{MPa}$  à chaque fin de cycle (à la fin du chauffage). Les courbes donnant la variation de la déformation en fonction de la température, pour des contraintes variant de  $25\text{MPa}$  à  $120\text{MPa}$ , sont représentées sur la figure (V-4). Ces courbes sont similaires pour les échantillons  $A_1$  et  $A_2$ . Nous avons présenté ici uniquement les courbes relatives aux échantillons  $A_2$  ayant un diamètre de  $1\text{mm}$ .



**Figure V-4 : Courbes enregistrées de déformation en fonction de la température pour différentes contraintes.**

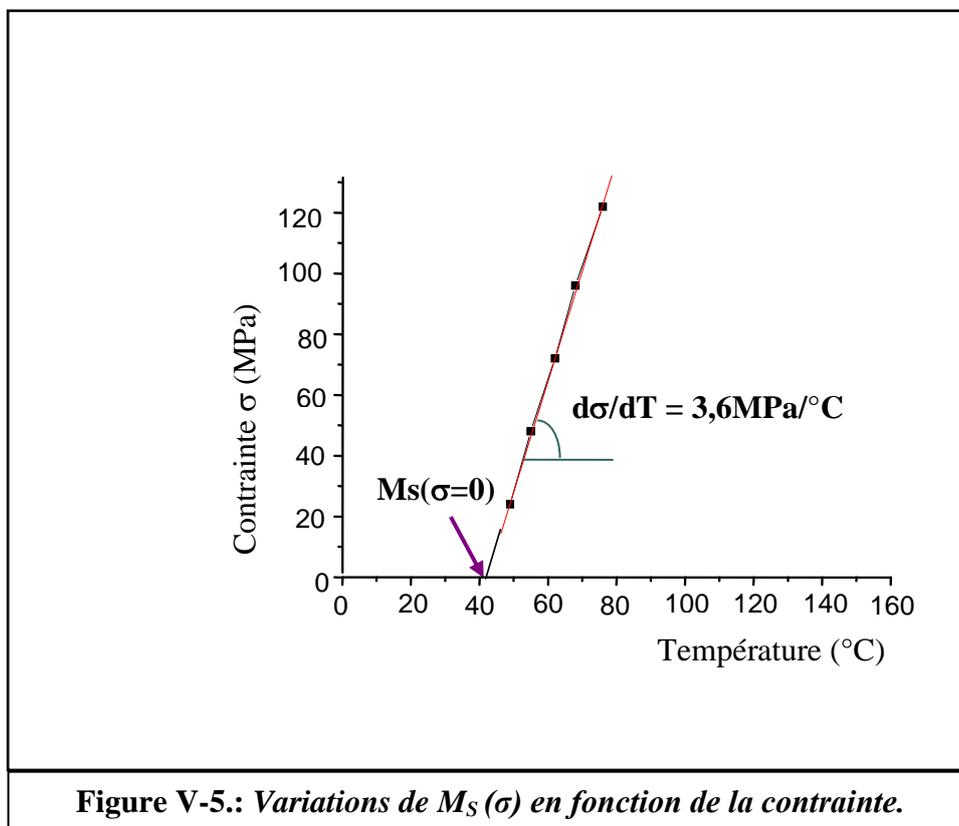
### V-2.3.1. Effet de la contrainte sur la température de début de la transformation

#### $M_S(\sigma)$

Nous avons alors déduit les différentes températures de début de transformation  $M_S(\sigma)$ , pour chaque cycle de refroidissement – chauffage correspondant à chaque contrainte appliquée.

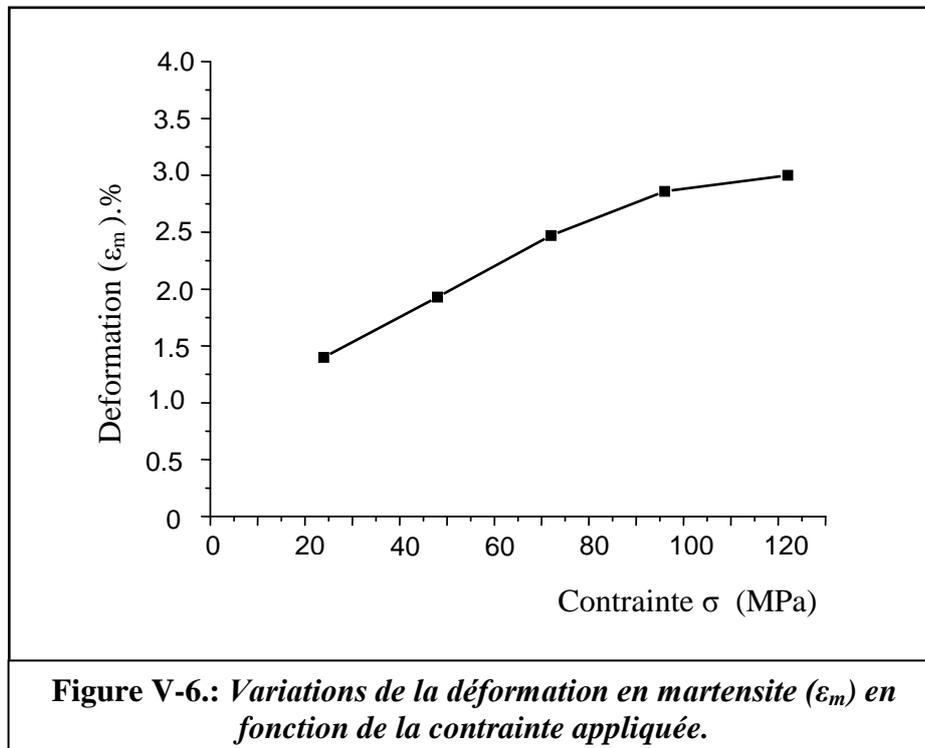
La figure (V-5) représente l'évolution de la contrainte en fonction de la température, cette variation est linéaire et correspond bien à la variation théoriquement linéaire de type Clausius – Clapeyron. On en déduit une pente de l'ordre de  $3,6\text{MPa}/^\circ\text{C}$ . Cette valeur est très proche des valeurs rapportées dans la littérature.

L'extrapolation de la droite obtenue, permet de donner approximativement une bonne valeur de la température de début de transformation à contrainte nulle, qui est ici de l'ordre de  $42^\circ\text{C}$  valeur très proche de celles données par caractérisation thermique précédemment qui est de l'ordre de  $48^\circ\text{C}$  pour les échantillons  $A_2$ .



### V-2.3.2. Effet de la contrainte appliquée sur la déformation en martensite ( $\epsilon_m$ )

Les variations de la déformation en martensite lorsque des contraintes croissantes sont appliquées à l'échantillon sont représentées sur la figure (V-6) représente la courbe de déformation en fonction de la contrainte appliquée. A partir de la valeur minimale  $\sigma = 25$  MPa, on observe que la déformation en martensite augmente de façon quasi linéaire jusqu'à la valeur de la contrainte  $\sigma = 75$  MPa. Au-delà de celle-ci, on observe une saturation de la déformation en martensite ( $\epsilon_m$ ).



On peut expliquer ce comportement de l'échantillon comme suit :

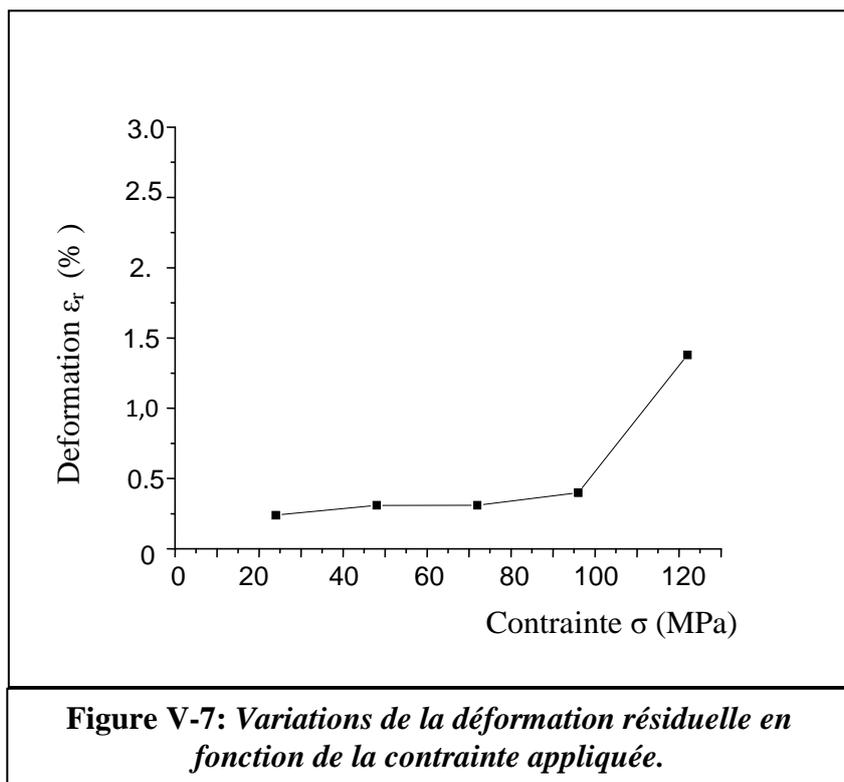
L'application d'une contrainte, pendant le refroidissement, sur un échantillon provoque l'apparition de certaines variantes de martensite ayant le plus grand facteur de Schmidt, favorisant la déformation dans le sens de la contrainte appliquée. Les déformations ainsi engendrées, vont ainsi créer des distorsions au niveau des joints de grains. Les variantes de martensite réparties aléatoirement et de manière compatible au niveau des joints de grains vont essayer de conserver cette compatibilité en accommodant la tension des joints de grains.

Pour les faibles contraintes la proportion de martensite orientée vis-à-vis de la martensite non orientée (accommodée) est faible. L'augmentation, au fur et à mesure, de la contrainte lors des cycles suivants pour des valeurs de  $\sigma \leq 75$  MPa provoque une augmentation du nombre de variantes orientées directement lié à la valeur de la contrainte appliquée. La déformation engendrée à ce stade est réversible, et se fait de manière relativement aisée.

Cette proportion de variantes augmente avec la contrainte appliquée pour arriver à un niveau de saturation qui est observé dans ce cas au –delà de  $\sigma = 75\text{MPa}$ . Cette saturation observée pour les fortes contraintes ( $\sigma > 75\text{MPa}$ ) est à corrélérer avec l'augmentation de la déformation résiduelle observée pour ce niveau de contraintes.

### V-2.3.3. Effet de la contrainte sur la déformation résiduelle ( $\epsilon_r$ )

La figure (V-7.) représente les variations de la déformation résiduelle en fonction de la contrainte appliquée. On observe, pour les contraintes.  $\sigma < 75\text{MPa}$ , que la déformation ( $\epsilon_r$ ) est relativement faible et pratiquement constante, elle augmente nettement plus au–delà de  $\sigma = 75\text{MPa}$ .



La déformation résiduelle est connue dans les alliages de type CuZnAl. Son origine a été attribuée par certains travaux (52-54 et 74-75) à deux contributions qui peuvent coexister simultanément, à savoir :

- une composante due à une déformation plastique vraie, induite par des dislocations, qui ne disparaît pas même après chauffage. Les dislocations à l'origine de cette déformation sont formées lors de cycles de transformation A-M.

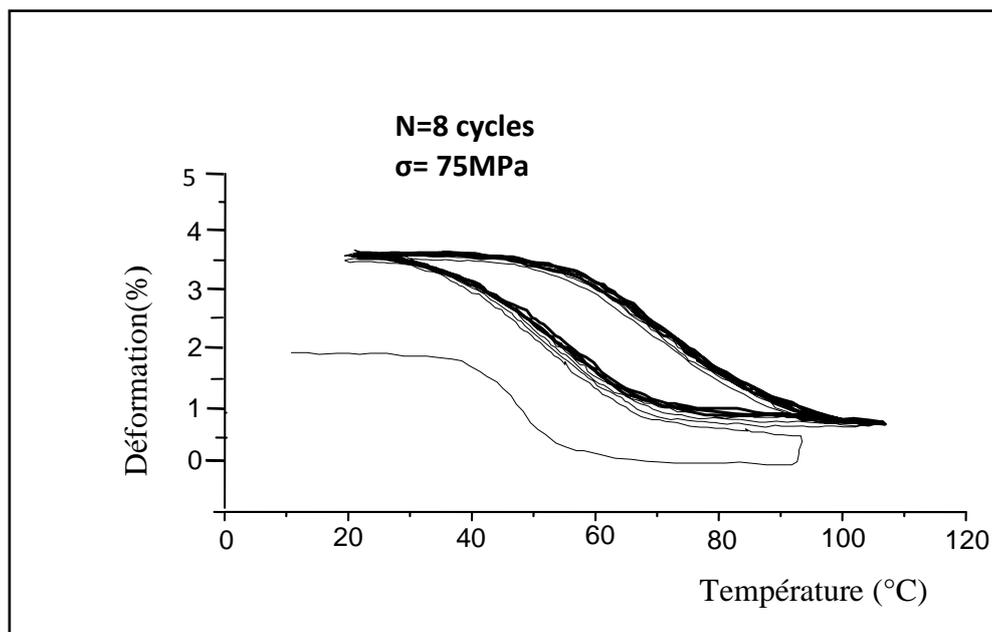
- une composante due à de la martensite stabilisée qui disparaîtrait au chauffage à plus haute température.

Le comportement observé de la déformation résiduelle pour les contraintes  $\sigma < 75 \text{ MPa}$  est à corréler avec le comportement observé, pour le même stade, en ce qui concerne la déformation en martensite ( $\epsilon_m$ ). En effet, Si l'on admet que des défauts (de type dislocations) sont créés par l'application de contraintes de plus en plus croissantes et un cyclage thermique combiné, la déformation résiduelle est due essentiellement à une déformation plastique.

Par contre, pour les contraintes  $\sigma > 75 \text{ MPa}$ , si l'évolution est plus importante donc le taux de défauts engendrés n'est plus proportionnel, cela pourrait être du à de la martensite stabilisée en plus de la déformation plastique.

#### V-2.4. Effet du cyclage sur la transformation

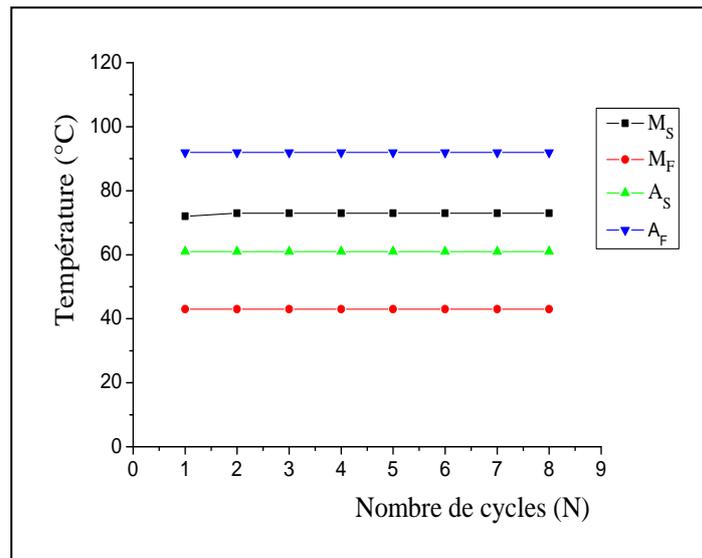
L'évolution des paramètres tels que ( $\epsilon_m$ ) et ( $\epsilon_r$ ) sous l'effet de la contrainte sont probablement affectés en subissant plusieurs cycles thermiques consécutifs sous contrainte constante. Afin de voir l'influence du cyclage thermique (chauffage - refroidissement), nous avons testé nos échantillons avec une contrainte moyenne de  $\sigma = 75 \text{ MPa}$ . Cette valeur a été choisie car se trouvant à la limite du stade de linéarité observé pour la variation de la déformation quand les contraintes augmentent (v.figV-6 et V-7.). L'évolution des déformations en fonction de la température enregistrée est représentée sur la figure V-8. Ces courbes permettent, comme précédemment, de visualiser l'effet du cyclage sur les mêmes paramètres étudiés. Elles sont identiques pour les échantillons  $A_1$  et  $A_2$ .



**Figure V-8:** Courbes enregistrées de déformation sous contrainte ( $\sigma = 75 \text{ MPa}$ ) en fonction de la température lors d'un cyclage ( $N = 8$  cycles).

### V-2-4.1. Effet du cyclage sur les températures de transformation

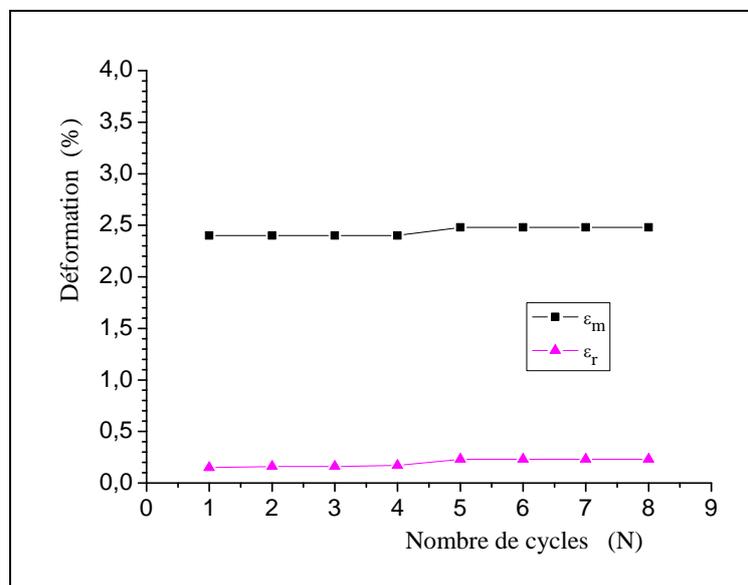
La figure V-9. représente les variations des températures de transformation ( $M_S$ ,  $M_F$ ,  $A_S$  et  $A_F$ ) en fonction du nombre de cycles. Il semble que le cyclage thermique n'a pas d'effet sur les points de transformation, bien que la contrainte soit une contrainte relativement importante ( $\sigma = 75\text{MPa}$ ).



**Figure V-9: Variations des températures de transformation ( $M_S$ ,  $M_F$ ,  $A_S$ , et  $A_F$ ) en fonction du nombre de cycles.**

### V-2.4.2. Effet du cyclage sur les déformations martensitique et résiduelle

Les figures (V-10) représentent respectivement l'évolution de ( $\epsilon_m$ ) et ( $\epsilon_r$ ) en fonction de nombre de cycles. On observe, pour les tous premiers cycles, que la déformation en martensite ( $\epsilon_m$ ) est stable, voire légèrement croissante, pendant ces premiers cycles.



**Figure V-10: Variation de la déformation en martensite  $\epsilon_m$  et de la déformation résiduelle,  $\epsilon_r$  en fonction du nombre de cycles ( $\sigma = 75\text{MPa}$ )**

En parallèle, on observe que la déformation résiduelle ( $\epsilon_r$ ) suit la même évolution c-a-d la même stabilité au cours du cyclage..

On peut corrélérer, cette évolution avec celle de la déformation ( $\epsilon_m$ ) où le taux de défauts créés lors des premiers cycles de transformation est le plus important et agit directement sur la transformation inverse. Celle-ci n'est pas complète lors du chauffage, il subsiste à la fin du chauffage, de la martensite qui ne se retransforme plus en raison de son blocage par les défauts engendrés. On peut ainsi voir que pour la contrainte appliquée ( $\sigma = 75$  MPa) la limite du stade I observé précédemment (dans le paragraphe V-2.3.2. et V-2.3.3.) la déformation résiduelle semble conforter son origine comme étant due à une déformation plastique vraie principalement due aux dislocations créées au cours du cyclage.

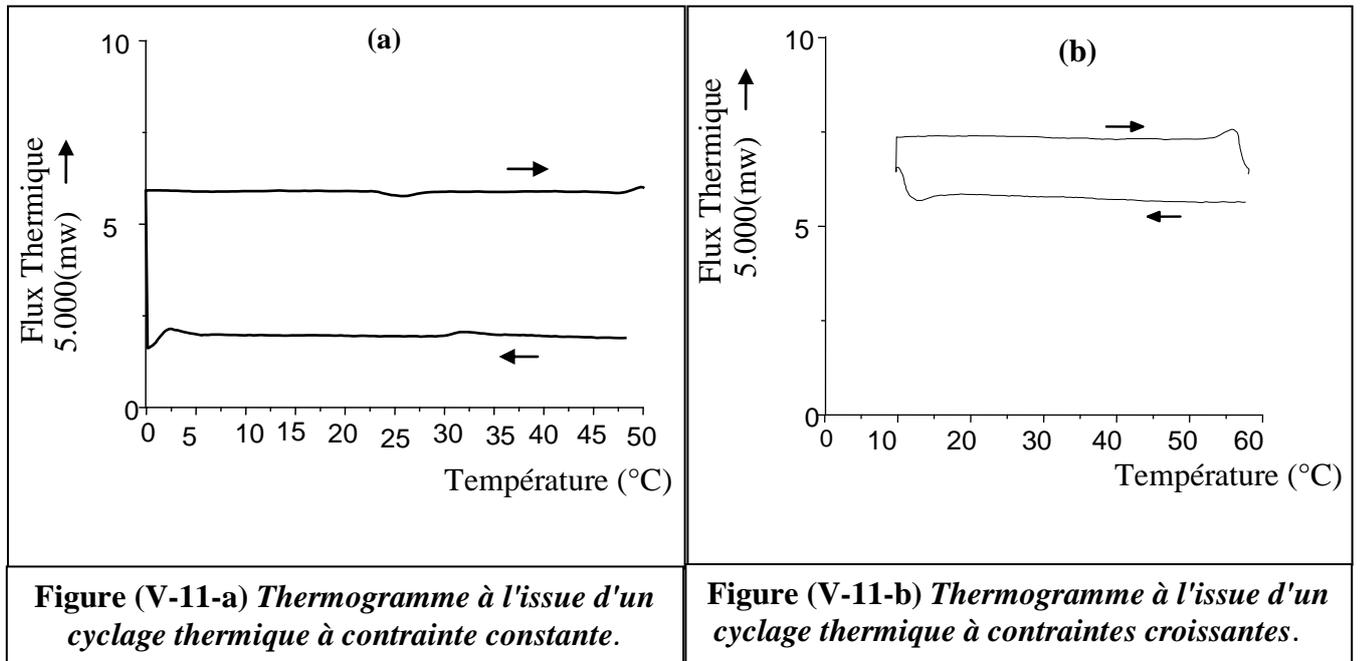
### **V-3. Effet des essais thermomécaniques sur la Transformation**

On s'est intéressé à l'effet sur la transformation martensitique pour des échantillons ayant subis les deux types d'essais thermomécaniques à savoir le cyclage refroidissement – chauffage sous une même contrainte et le cyclage avec incrémentation des contraintes à chaque nouveau cycle . Nous avons relevé les mesures du flux thermique par DSC et de la résistance électrique des échantillons ayant subi un cyclage thermique sous une contrainte fixe et ceux ayant subi l'action de contraintes croissantes lors des cycles thermiques.

#### **V-3.1. Mesure par DSC**

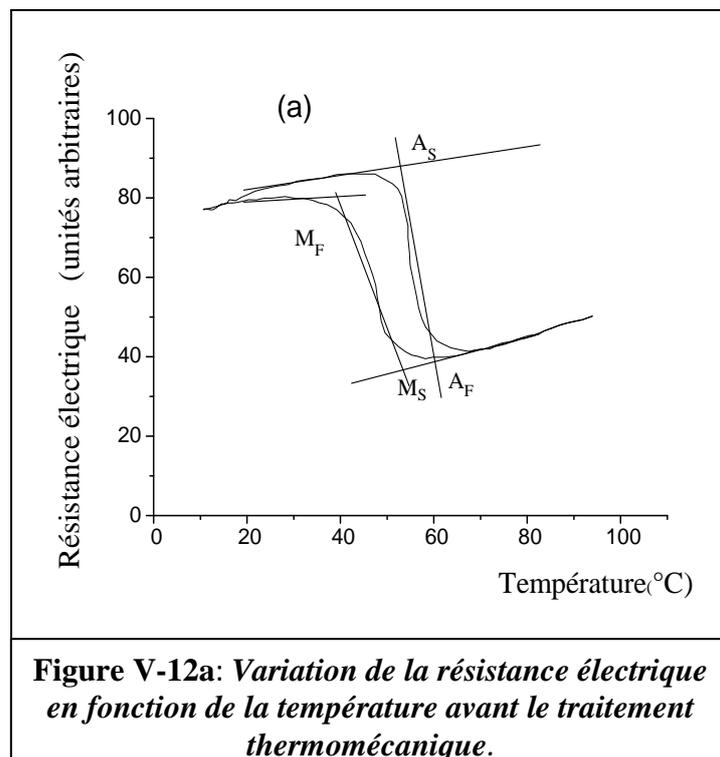
Les figures (V-11-a) et (V-11-b) représentent les thermogrammes respectifs pour les deux types d'essais thermomécaniques.

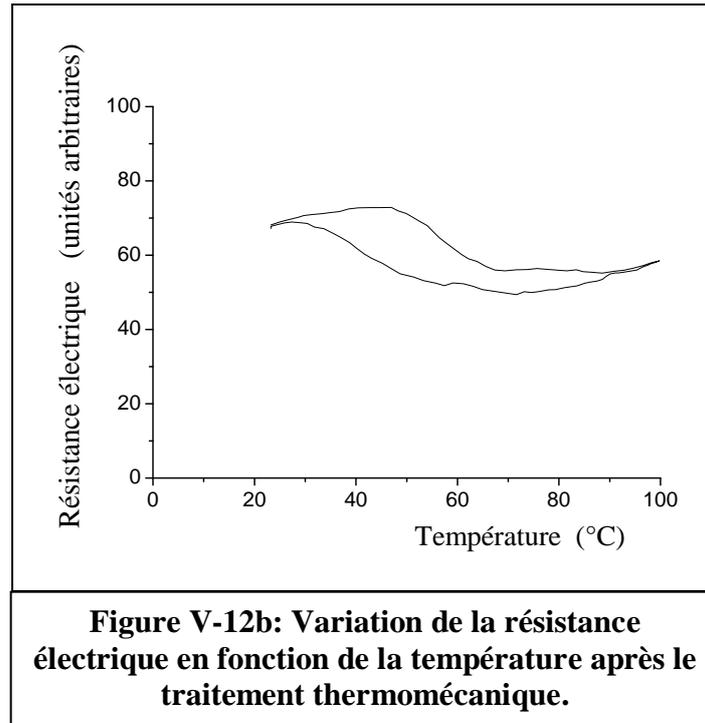
Dans les deux cas, on observe la disparition des pics synonymes de la transformation martensitique, aussi bien au chauffage qu'au refroidissement-la transformation est donc bloquée dans les deux cas suite aux essais thermomécaniques subis pour les échantillons.



### V-3.2. Mesures de la résistance électrique

Les figures (V-12a-et V-12b) représentent la variation de la résistance électrique en fonction de la température avant et après le traitement thermomécanique





On observe sur la figure V-12b, un étalement très important de la transformation directe et inverse, ce qui montre la difficulté de la martensite à se transformer. Ce blocage est dû essentiellement aux essais subis par les échantillons (cyclage sous contrainte constante  $\sigma = 75\text{MPa}$ )

Ce qui confirme les résultats obtenus par DSC, montrant le blocage de la transformation.

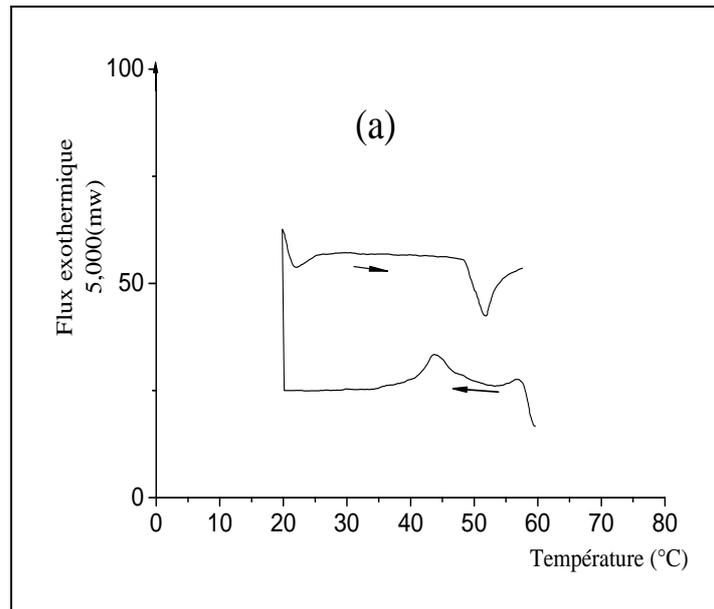
#### V-4. Effet d'un traitement de bétatisation

Les échantillons qui ont subis les essais thermomécaniques sont des échantillons dont la transformation a été bloquée (inhibée).

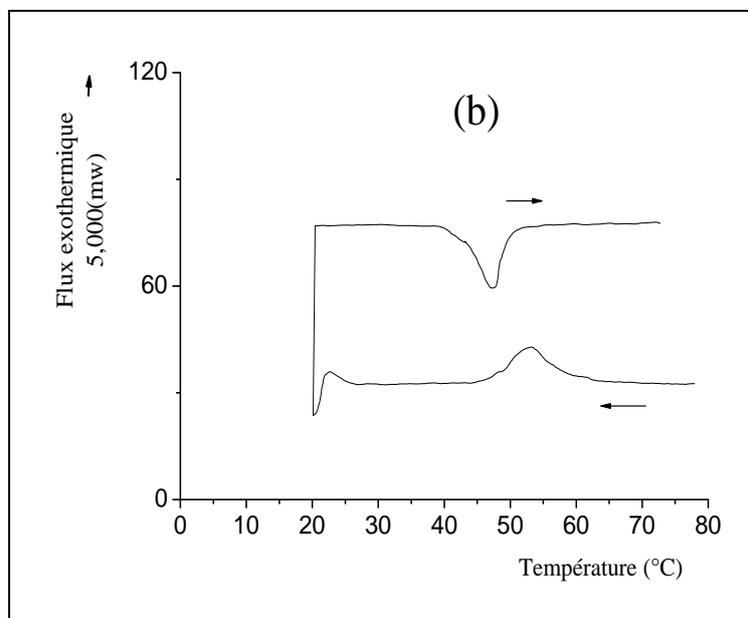
Nous avons fait subir à ces échantillons un traitement standard de bétatisation à  $850^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes suivi d'une trempe à l'eau puis d'un revenu à  $100^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes. Nous avons alors relevé, à la suite de ce traitement thermique, les thermogrammes par DSC pour les échantillons ayant subis des essais thermomécaniques sous contrainte croissante et ceux ayant subis des essais thermomécaniques sous contrainte constante ( $\sigma = 75\text{MPa}$ )

Ces thermogrammes sont respectivement représentés sur la figure (V-13a et V-13b).

On observe un déblocage de la transformation martensitique. En effet, on observe au refroidissement un pic exothermique, et un pic endothermique au chauffage. L'effet du traitement de bétatisation favorise le déblocage de la transformation des échantillons.



**Figure V-13a:** *Thermogrammes de DSC après traitement de bétatisation pour un échantillon ayant subi un essai de traction à contraintes croissantes.*



**Figure V-13b :** *Thermogrammes de DSC après traitement de bétatisation pour un échantillon ayant subi un essai de traction à contrainte constante (nombre de cycles =8).*

Les résultats du dépouillement de ces thermogrammes inscrits sur le tableau V-2, récapitulent les valeurs obtenues à partir des mesures de DSC donnant les différentes températures de transformation.

		M <sub>S</sub>	M <sub>F</sub>	A <sub>S</sub>	A <sub>F</sub>
Echantillons	Après traitement thermique à l'issue des essais thermomécaniques à contraintes croissantes	53	41	52	57
	Avant essais thermomécaniques	48	36	48	56

**Tableau V-2: Points de transformations des échantillons après traitement thermique de bétatisation.**

Les points de transformation obtenus à partir des thermogrammes sont proches de ceux obtenus avant que les échantillons ne subissent des essais thermomécaniques. Cette légère différence serait probablement due à l'effet du temps de bétatisation à 850°C qui, vu les dimensions relativement petites des échantillons, perdent par évaporation les éléments d'alliages, ce qui se traduit par une variation légère des points de transformation.

# Conclusion

## Conclusion

L'objectif de ce travail a été de montrer la sensibilité des alliages à mémoire de forme base cuivre aux effets des contraintes associées à la température sur la transformation martensitique qui est la base des applications pour ces types d'alliages. A cet effet, nous avons utilisé un alliage ternaire CuZnAl dont la composition est proche de 4% que nous avons soumis à des contraintes de traction combinées à un balayage en température chauffage et refroidissement.

Nous avons été amené à développer un appareillage spécifique pour appliquer des contraintes en traction à nos échantillons pouvant être immergé dans un bain d'huile régulé en température afin de suivre l'évolution des différentes caractéristiques de transformation de nos alliages. L'appareillage ainsi conçu a été testé sur des échantillons vierges (ne possédant pas les propriétés de mémoire de forme) afin de s'affranchir des éventuelles erreurs dues à la dilatation, glissement, etc..

Afin d'étudier l'effet des contraintes de traction sur nos échantillons nous avons d'abord déterminé le domaine de transformation de nos échantillons (les températures  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  et  $A_f$ ) par deux techniques différentes à savoir la DSC et la mesure de la résistance électrique en fonction de la température pour une contrainte nulle. Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont sensiblement proches.

Les essais thermomécaniques (contrainte associée à un cyclage thermique) effectués sur nos échantillons nous ont permis de montrer l'influence de la contrainte sur les points de transformation martensitique et sur les déformations engendrées lors de l'application de la contrainte.

Ainsi l'effet de contraintes croissantes lors d'un refroidissement et chauffage a permis de montrer que la variation de la température  $M_s$  en fonction de la contrainte est quasi linéaire. Ceci est en parfaite concordance avec la littérature, pour laquelle la variation linéaire de type Clausius – Clapeyron est de l'ordre de  $3 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$ . ( $3,6 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$  dans notre cas). L'effet des contraintes croissantes sur la déformation en martensite montre une augmentation d'abord linéaire puis une saturation au-delà de la valeur de la contrainte  $\sigma = 75 \text{ MPa}$ . L'augmentation linéaire de la déformation en martensite ( $\sigma < 75 \text{ MPa}$ ) est tout simplement due à la martensite orientée qui se forme de plus en plus avec l'augmentation de la contrainte. La saturation observée au-delà de  $75 \text{ MPa}$  a été attribuée à l'accommodation au niveau des joints de grains. La déformation résiduelle qui représente en gros la quantité de

## *Conclusion*

martensite qui ne se retransforme pas lors du chemin inverse (chauffage) suit également la même tendance. Une légère croissance linéaire en dessous de 75 MPa dont l'origine est une déformation plastique vraie due aux dislocations créées pendant les cycles thermiques sous contrainte. Au – delà de 75 MPa l'augmentation plus franche à ce stade serait due à de la martensite stabilisée, qui pourrait disparaître par un simple chauffage.

Nous nous sommes intéressés à l'évolution de ces mêmes paramètres mais sous une contrainte constante lors de cycles thermiques refroidissement et chauffage. Nous avons testés nos échantillons pour une contrainte intermédiaire  $\sigma = 75$  MPa. L'effet de ce cyclage semble ne pas influencer les différentes températures de transformation qui restent stables lors du cyclage thermique sous contrainte constante.

On observe également pour les déformations en martensite et résiduelle une stabilité pendant le cyclage. Ce comportement semble conforter l'existence d'une déformation plastique vraie due aux dislocations produites lors de ce cyclage, du moins pour les contraintes inférieures à 75 MPa.

Des mesures des flux thermiques par DSC, à la suite de ces essais thermo mécaniques, ont montré que la transformation est bloquée pour les deux types d'essais que nous avons effectués sur nos échantillons, à savoir des essais à contrainte croissante et les essais de cyclage à contrainte fixe. C'est dire l'importance de l'effet de la contrainte associée à un cyclage en température qui réduit considérablement l'utilisation de ces alliages pour leur propriété essentielle qui est la mémoire de forme.

Enfin, la restauration de la transformation a été montrée en faisant subir un traitement thermique standard qui permet de refaire apparaître la transformation martensitique. Ces résultats ont été confirmés par des mesures de DSC à la suite de ce traitement thermique qui montrent la réapparition des pics endo et exo synonymes de transformation dans les alliages. Les points de transformations déterminés dans ce cas sont légèrement plus bas (de quelques degrés). Cette différence a été attribuée à l'effet du temps de maintien cumulé à haute température (850 °C) qui favorise l'évaporation des éléments d'alliages les plus légers ce qui engendre un léger changement de la composition et par suite des points de transformation.

# **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

**[1] M. Cohen, G.B. Olson, P.C. Clapp**

On the classification of displacive phase transformation  
Proceedings of the international conference on martensitic transformation  
Cambridge – Massachusetts (USA), (1979), p1-11

**[2] Rapport des alliages à mémoire de forme, actualisation**

Centre d'animation régional en matériaux avancés C.A.R.M.A, (décembre 2001), (53 P).

**[3] G. Guenin**

Martensitic transformation and thermomechanical properties  
Key engineering materials, Vols. 101-102, (1995), 339-392.

**[4] J. DE VOS, L. DELAEY, E. Aernoudt**

Theoretical analysis and physical transformation model: a self accommodating group of 9R  
martensitic

L. Metallkunde, Band 69, (1978), p511-517

**[5] Wayman C.M., Otsuka K**

Shape memory materials, Cambridge university press, new ed. (1999),  
ISBN-10: 0521663849, ISBN-13: 97805216638

**[6] J. Van Humbeeck.,**

La transformation martensitique, E. Patoor, M. Berveiller, Technologie des alliages à  
mémoire de forme, Editions Hermes (1994), ISBN :2-86601-426-X

**[7] J. Philibert., A. Vignes., Y. Bréchet, P. Combrade,**

Métallurgie, du minerai au matériau, Edition Masson, (1998), 645-673, ISBN : 2-225-  
82978-0

**[8] G.B. Olson, W.S. Owen**

Martensite, ASM International, (février 1992), ISBN: 0-87170-434-X

**[9] G.B. Olson, M. Cohen**

A general mechanism of martensitic transformation Part I.  
Met. Trans. A, 17, (1976), 1887.

**[10] G. Guenin**

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

Thèse d'Etat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon (France), (1979),  
155p.

**[11] L. Manosa, A. Planes, D. Rouby, P. Fleischmann, J.L. Macqueron, M. Morin**

On the origin of acoustic emission during thermoelastic martensitic transformations  
proceedings of the european conference on martensitic transformation in science and  
technology, Bochum (Allemagne), (1989), 313-318.

**[12] K.Otsuka, C.M. Wayman**

pseudoelasticity and stress induced martensitic transformation-  
Review on the deformation behavior of Materials, P. Feltham, (1977), vol. II, n°2, p.81-172.

**[13] J. Van Humbeeck**

La transformation martensitique  
Technologie des alliages à mémoire de forme. Coordonateurs: E. Patoor et M. Berveiller,  
Paris Hermès, (1994) chap. 4, pp 89-101. ISBN2-86601-426-X.

**[14] Norme Française AFNOR NF A51-080,**

Alliages à mémoire de forme (AMF) vocabulaire et mesure, (Avril 1991) ,23p.

**[15] H. Pops, T.B. Massalski**

Thermoelastic and burst type martensites in copper-zinc beta phase alloys  
Trans. of the Met. Soc.of AIME, vol.230, (1964), 1662-1668.

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

Alloys of Iron and irreversibility of martensitic transformation  
Journal de Physique IV, colloque C4, supplément au journal de Physique III, Vol. 1, (1991),  
199-210

**[17] N. Bergeon**

La transformation  $\gamma \rightarrow \epsilon$  d'un alliage FeMnSiCrNi: microstructure du dixième de millimètre au dixième de nanomètre et corrélation à la mémoire de forme.  
Thèse de Doctorat: Institut des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon (France), (1996), 194 p.

**[18] C.M. Friend**

The mechanisms of shape memory.  
Proceedings of the european symposium on martensitic transformation and shape memory  
properties, Aussois (France).  
Journal de physique IV, colloque C4, supplément au journal de physique III, vol. 1, N° 11,  
(1991), 25-34.

**[19] T. Tadaki, K. Otsuka, K. Shimizu**

Shape memory alloys  
Annual reviews material, vol. 18, (1998), 30-40.

**[20] L. Contardo**

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, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon (France),  
(1988), 118 p.

**[21] S. Belkahla**

Dégradation thermique de l'effet mémoire de forme d'un alliage ternaire Cu-Zn-Al.  
Thèse de Magister, Université de Annaba (Algérie), (1985), 86p.

**[22] S. Belkahla**

Elaboration et caractérisation de nouveaux alliages à mémoire de forme basse température type Cu-Al-Be.

Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon (France), (1990), 132 p.

**[23] C. Damiani, M. Sade.**

Composition dependence of surface and bulk defect generated in Cu-Zn-Al single crystal after pseudoelastic cycling.

Materials Science and Engineering, A273-275, (1999), 616-621.

**[24] Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida**

Effect of grain refinement on the mechanical and shape memory properties of CuAlMn based alloys

Proceedings of ESOMAT 2000, Journal de Physique IV, (2001), 185-190

**[25] P. Charbonnier**

Influence des traitements thermiques sur la transformation martensitique d'un alliage à mémoire de forme CuZnAlNi- phénomène d'oxydation et de mise en ordre.

Thèse de Doctorat, Institut National des sciences Appliquées de Lyon, (1992), 156p

**[26] R. Rapacioli, M. Alhers**

Ordering in ternary  $\beta$  phase CuZnAl alloys ,  
Scripta Met. , (1977), vol . 11,P. 1147-1150.

**[27] R. Rapacioli, M. Alhers**

The influence of short range disorder on the martensitic transformation in CuZn and CuZnAl alloys,

Acta Met ., (1978) , vol . 27,P. 777-784.

**[28] A. Planes, J.L. Macqueron, M. Morin, G. Guenin**

Calorimetric study of ordering in a CuZnAl alloy

Mat.Sci. Eng., (1981), Vol.50, p53-57

**[29] J.L. Macqueron, M. Morin, G. Guenin, A. Planes, J. Elgueta, T. Castan**

Atomic ordering and martensitic transition in  $\alpha$  CuZnAl shape memory alloy.

Journal de Physique, (1991), vol.1, C4, p- C4 – 259- C4-263

**[30] R Elston, J Van Humbeeck, L Delaey**

Grain growth in  $\beta$  copper alloys

Z Metallkunde, (1985) ,vol76 n° 10, p704-708

**[31] JP Dennison, EV Tuli**

The application of grain refinement to cast copper- aluminium alloys containing the beta phase.

journal of the institute of Metals, (1952), vol 81,p 513-524

**[32] A. Cibula**

Grain refining addition for cast copper alloys  
Journal of the institute of Metals, (1952), vol 82, p 513-524

**[33] F.C. Lovey, V. Torra, A Isalgue, D. Roqueta, M. Sade**

Interaction of single variants martensitic transformation with small  $\gamma$  type precipitates in CuZnAl.  
Acta Met., (1994), vol.42, p 453-460.

**[34] A Isalgue , FC Lovy, M Sade**

Oriented growth of gamma precipitates and TWSME in CuZnAl .  
Scripta Met., (1993), vol.28 , p 1183-1188

**[35] C.H. Gonzales**

Etude des comportements electro- thermomécaniques et de la stabilisation martensitique d'alliages monocristallins à mémoire de forme base cuivre  
Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon (France), (2002), 178 p.

**[36] E. Lopez-Cu'ellar, G. Guenin, M. Morin**

Behaviour of strain- resistivity coupled measurements of TiNiCu wires during thermal cycling under constant stress  
Materials Science and Engineering A378 (2004) 115-118

**[37] D. Shi, J. Gui, S.S. Tan, R. Wang**

Effect of ageing in the two phase region in a Cu-Zn-Al shape memory alloy  
Materials Science and Engineering, B56, (1998), 31-36

**[38] H. Sakamoto, K. Otsuka, K. Shimuzu**

Rubber like behaviour in Cu-Al-Ni alloy  
Scripta Met., Vol. 11, (1977), 607-611

**[39] M. Mantel**

Influence de l'ordre et des défauts ponctuels sur la stabilisation de la phase martensitique dans un alliage à mémoire de forme Cu-Zn-Al  
Thèse de Docteur-Ingénieur, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon (France), (1985), 144 p.

**[40] M. Perez, M. Morin**

Internal friction measurements during stress induced martensitic transformation of Cu-Zn-Al shape memory crystal  
Journal de Physique IV, Colloque C8, supplément au Journal de Physique III, Vol. 6, (1996), 433-436.

**[41] G. Govarel, V. Pelosin, A. Rivière**

Influence of martensite variant orientation on their mobility in a CuAlNi alloy  
Proceedings of ESOMAT 2000, Journal de Physique IV (2001), 153-158

**[42] D. Segers, J. Van Humbeeck, L. delaey**

Positron annihilation study by defects in the cyclically transformed martensite in a Cu-Zn-Al alloy

Appl. Phys.A, Vol. A36, (1985), 179-182

**[43] P. Rodrigez, G. Guenin**

Thermal and thermomechanical stability of Cu-Al-Ni shape memory effect. Proceedings of the ESOMAT 89, Bochum, Allemagne, Ed. Hornbogen et N. Jost, DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, (1990), 149-156.

**[44] M. Chandrasekaran, E. Cesari, J. Wolska, I. Hutardo, R. Stalmans, J. Dutkiewicz**

Stabilisation of martensite in Copper Based Shape Memory Alloys

Journal of physics IV, Colloque C2, supplement au Journal de Physique III, Vol. 5, (1995), 143-152

**[45] Y. Hashigushi, M. Higuchi, I. Matsiri, T. Nitani,, H. Tocunoh, Y. Ikai**

The crystal stucture and the change in long range order of thermoelastic martensite in a Cu-Zn-Al alloy

ICOMAT 86, Nara (Japon), The Japan Institute of Metals, (1987), 832-837

**[46] P. Sittner, P. Lukas, D. Neov, M.R. Daymond, V. Novak, G.M. Swallove**

Stress induced martensitic transformation in CuZnAlMn polycrystal investigated by two in situ neutron diffraction techniques

Materials Science and Engineering, A324, (2002), 225-234

**[47] G. Scarbrook, J.M. Cook, W.M. Stobbs**

The stabilisation of martensite in Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys

Metal Trans.A, Vol 14A, (1984), 1977-1986

**[48] G. Scarbrook, J.M. Cook, W.M. Stobbs**

Ageing effects in Cu-Zn-Al martensite

ICOMAT 82, Leuven (Belgique), Journal de Physique Colloque, (1982), 703-709

**[49] M. Ahlers,**

Martensite and equilibrium phases in Cu-Zn-Al alloys –Progress in Materials science,1986,vol.30,P.135 -186

**[50] G.Roulin , P. Duval, N.Le Guiner,**

Study of the ordering stage by tempering the Partially order martensitic phase of Cu-ZnAl alloys-Scripta Materialia, 1997, vol.37,n°3,P.253-258.

**[51] G. Guenin**

Martensitic transformation and thermomechanical properties

Key engineering materials, Vols. 101-102, (1995), 339-392.

**[52] S.S. Tan, X.J. Gao, J.C.Huang**

The dynamic process of martensitic stabilization in Cu-Zn-Al alloy

Proceedings of the international conference on Martensitic transformation ,Nara- Japon , the institute of Metals , (1986),p.844-847.

- [53] **Jansen, J., Van Humbeeck ;J., Chandrasekaran,M.,Mwamba, N.,Delaey,L.**  
Stabilization of martensite in Copper- Zinc-Aluminium alloys –Proceeding of the  
International Conference on the Martensitic transformation, Leuven-Belgique, Journal de  
physique IV,(1982),p.715-720.
- [54] **J. Van Humbeeck, J. Jansen, N. Mwamba, L Delaey**  
The stabilization of step quenched Copper-zinc-aluminium martensite, part I: The reverse  
transformation temperature  
Scripta Met., Vol. 18, (1984), p. 893-898.
- [55] **R. Amireche**  
Etude de l'effet pseudoélastique d'un alliage à mémoire de forme TiNi équiatomique  
Mémoire de Magister, Université de Annaba (Algérie), (2004),138p
- [56] **A.Eberhardt, E.Patoor**  
Matériaux industriels, matériaux métalliques, Ed Dunod, Paris ,(2000).
- [57] **Y .Bellouard**  
Thèse doctorat, EPFL Lausanne (Suisse),(2000).
- [58] **J. Van Humbeeck**  
La transformation martensitique  
Technologie des alliages à mémoire de forme. Coordonateurs: E. Patoor et M. Berveiller,  
Paris Hermès, (1994) chap. 3, pp 63-86. ISBN2-86601-426-X.
- [59] **G. Guenin**  
Alliages à mémoire de forme  
Techniques de l'Ingénieur M-530, (1996), 1-13.
- [60] **P. Rodriguez**  
Etude de la fatigue thermique et thermomécanique d'un l'alliage à mémoire de forme haute  
température type Cu-Al Ni  
Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon (France),  
(1989), 204 p
- [61] **N. Mwanba**  
L'influence du Nickel sur les transformations hors d'équilibre dans les AMF de CuZnAl Ni  
et CuAl Ni .  
Thèse de Doctorat, Université catholique du Louvain (Belgique), (1985), 272p
- [62] **S. Belkahla, H. Flores-Zunica, G.Guénin**  
Elaboration and characterization of new low temperature shape memory Cu-Al-Be alloy.  
Materials Science and Engineering , A169, (1993), 119-124.
- [63] **L. Federzoni**  
Etude d'un acier inoxydable à mémoire de forme ,  
Thèse de doctorat , INSA(Lyon) ; (1993)

**[64] W.J.Moberly, K.N.Melton**

Engineering aspects of shape memory alloys ( NiTiCu shape memory alloys)  
T.W.Duering, K.N. Melton, D,Stöckel, C.M. Wayman: eds, Butterworth-Heinemann  
London, (1990) pp.46-56.

**[65] S.Miyazaki, Y. Ohim, K.Otsuka, Y.Suzuki**

Characteristics of deformation and transformation pseudoelasticity in Ti-Ni alloys  
Journal de physique, supplément n°12, colloque C4, Tome 46, (1982), pp. 255-260.

**[66] S.Chouf**

Effet du cyclage et des traitements thermomécaniques sur les caractéristiques de l'alliage à mémoire de forme Ti-Ni équiatomique ;  
Thèse de magister, Université d'Annaba (Algérie), (1999), 109p.

**[67] F.Khalifaoui, G.Guénin**

Annealing of cold-worked equiatomic TiNi alloy followed by DSC and TEP methods in  
ESOMAT' 2000,(Como, Italie ), journal de physique IV,(2001),Vol,11,pp81-86.

**[68] D. C.Lagoudas**

Shape memory alloys- modelling and engineering application Ed Springer Chap1, pp1-43  
(2008), ISBN: 978-0-387-47684-1

**[69] E. Weynant**

Développement industriel des alliages à mémoire de forme  
Technologie des alliages à mémoire de forme. Coordonateurs: E. Patoor et M. Berveiller,  
Paris Hermès, (1994) chap. 10, pp 224-265, ISBN2-86601-426-X.

**[70] C. Bourauel, W. Scharold, A. Jager, T. Eliades**

Fatigue failure of as-received and retrieved NiTi orthodontic arch  
Dental Materials, vol.24, (2008), pp.1095-1101.

**[71] S. Fukuyo, Y. Suzuki, K. Suzuki, E. Sairenji**

Engineering aspects of shape memory alloys  
T.W.Duering, K.N. Melton, D,Stöckel, C.M. Wayman: eds, Butterworth-Heinemann  
London, (1990), pp.470-476.

**[72] T.W. Duering**

Applications of shape memory  
Materials Science Forum, Vol. 56-58, (1990), 679-691.

**[73] J. Muller**

Alliages à mémoire de forme. Aspects fondamentaux et applications  
Matériaux et techniques, Juillet-Aout, (1988), 7-16.

**[74]- G. Chen, J. Li**

Effect of dislocations on martensitic transformation in CuZnAl Shape memory alloy  
Journal of Materials Science Letters, 16, (1997), 283-285.

*Références bibliographiques*

**[75]- M. Kaack, I. Delgadillo-Holtfort, T. Yohannes, J. Pelzl**

Ultrasonic attenuation by dislocation formation in Ni-Ti shape memory alloy  
Materials Science and Engineering A378, (2004), 119-121

**[76]- M.Benchiheub, S. Belkahla, G.Guénin.**

Etude de la stabilisation sous contrainte d'un alliage à mémoire de forme de type Cu-Zn-Al.  
La revue de Métallurgie-CIT/SGM, 97, N° 12, (2000), 1471-1479.

**[77]- M.Benchiheub**

Etude thermomécanique des états mixtes austénite-martensite d'un alliage à mémoire de forme Cu-Zn-Al.

Thèse de Doctorat d'Etat, Université Badji mokhtar Annaba (Algérie), (2006), 88p.