

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
*Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la  
Recherche Scientifique*

BADJI MOKHTAR ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار عنابة

Année 2018

**Faculté des Sciences  
Département de Physique**

## **Thèse**

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

**Doctorat en Science**

# **Effet des traitements thermomécaniques sur la structure et les propriétés des alliages à mémoire des forme à base de Cuivre, et Ti-Ni**

**Option:**

Sciences des matériaux

Par:

**Yacine AMIOUR.**

**DIRECTEUR DE Thèse:** Kamel ZEMMOUR Pr U. Annaba.

**Devant le Jury:**

**PRESIDENT** : Mohamed Zine TOUHAMI Pr U. Annaba.

**EXAMINATRICES** : Salima LABIDI Pr U. Annaba.

: Chahrazede BENHAMIDECHE Pr U. Skikda.

: Sonia AZZAZA M.C.A U. Skikda

: Nadira BOUDIAF M.C.A U. Constantine

## DEDICACE.

*A ma mère et mon père pour leur soutien;*

*Tous mes frères et sœurs en exception, Imad, Sarah*

*A ma femme, mes petites enfants adorées : «Hanine et Lina»*

*A Tous mes enseignants, du primaire à l'université.*

*Yacine.*

# Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Etude et de Recherche des Etats Condensés (**L.E.R.E.C**), Département de physique, Université Badji Mokhtar, Annaba ainsi que le laboratoire des **Matières Condensées et Traitements de Surface** à l'université **d'Abderrahmane Mira Bejaïa, (M.C.T.S)** et en collaboration avec le laboratoire de **Métallurgie Structurale (M.S)** de l'école nationale supérieure de chimie de paris VI, et le **Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions (LIMHP)**, CNRS, Université Paris XIII, et le laboratoire de métallurgie structurale, de l'école nationale supérieure de chimie à paris (antenne du centre de chimie métallurgique de Vitry sur Seine), UPR CNRS 2801.

Je tiens tous d'abord à remercier Mohamed Zine **TOUHAMI**. Professeur Dr à l'université Badji Mokhtar Annaba, d'avoir accepté de présider mon jury. Je lui exprime l'encouragement et l'attention constante qu'il a porté à cette étude.

Je remercie tout particulièrement mon directeur de thèse Monsieur le Professeur Dr **Kamel ZEMMOUR**, à l'université Badji Mokhtar Annaba pour son encadrement, sa confiance, et pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour ses conseils techniques, son aide illimitée et sa bonne humeur. Je lui exprime toute ma gratitude pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigués et pour l'encouragement et l'attention constante qu'il a porté à cette étude, et pour être rendu disponible tout au long de mes travaux.

Et aussi à: Salima **LABIDI**. Professeur Dr à l'université Badji Mokhtar Annaba pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de faire partie du jury.

Je remercie également Nadira **BOUDIAF** maître de conférences à l'université de **Constantine** pour avoir accepté d'être membre à ce jury et je l'en remercie pour ca.

Mes remerciements vont également à Shahrazade **BENHAMIDECHE**, Professeur Dr à l'université l'université **20 Août 1955 SKIKDA** pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de faire partie du jury de cette thèse malgré ces occupations, j'exprime mon sentiment très respectueux et reconnaissant.

Je suis très sensible à l'intérêt, de Sonia **AZZAZA** maître de conférences à l'université l'université **20 Août 1955 SKIKDA**, qu'a bien voulu apporter à ce mémoire en acceptant de faire partie de ce jury et je l'en remercie vivement.

J'exprime mes sincères remerciements à au laboratoire des **Matières Condensées et Traitements de Surface** à l'université **d'Abderrahmane Mira Bejaïa**, pour leur fourniture

d'échantillons sous forme de plaques mince et la préparation des éprouvettes qui vont servir dans les essais de traction.

Mes sincères remerciements vont aussi à Monsieur Richard **PORTIER** Professeur l'ENSCP et directeur de laboratoire de **Métallurgie Structurale** de l'école nationale supérieure de chimie de paris VI, d'avoir accepté la réalisation des essais de traction et ces conseils précieux.

Je tiens à remercier tous mes collègues, Pour leur générosité, gentillesse, et leur soutien.

## Résumé

La synthèse par combustion à haute température SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) est une technique d'élaboration, facile à mettre en œuvre, extrêmement rapide et peu coûteuse. Il s'agit d'un procédé qui consiste à amorcer une réaction chimique exothermique par une source locale de chaleur. Une fois que le matériau est amorcé, la réaction chimique produit une onde de combustion qui se propage couche par couche à travers tout l'échantillon. Cependant, dans certains matériaux elle laisse souvent un taux de porosité important dans le produit final. Mais ce n'est pas le cas dans les alliages à mémoire de forme. Les produits finaux possèdent une très grande densité grâce à la malléabilité des éléments utilisés (Cu, Zn, Al) l'exothermicité forte de la réaction provoque l'explosion des produits

Les alliages à mémoire de forme (AMF), ont connu un développement ces vingt dernières années. L'élaboration des alliages les plus utilisés sur le plan industriel (TiNi, CuZnAl, CuNiAl) est abordée en mettant l'accent sur les difficultés spécifiques qui apparaissent.

La caractéristique 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 thermoélastique au cours de laquelle, une phase (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.

L'une des perspectives intéressantes des alliages à mémoire de forme est le domaine biomédical: après avoir évalué la bio-compatibilité des différentes classes d'AMF, nous évoquerons les diverses applications réalisées à ce jour.

Notre travail consiste à synthétiser l'alliage  $\text{Cu}_{(1-x)}\text{-Zn}_{(1-y)}\text{-Al}_{(1-z)}$  ( $0.294 < x < 0.305$ ,  $0.739 < y < 0.746$ ,  $0.828 < z < 0.960$ ) par la réaction SHS, en utilisant diverses compositions stœchiométriques avec différents temps de broyage. Dans le but d'identifier les phases présentes qui peuvent confirmer la présence d'une phase responsable de l'effet mémoire, les produits obtenus sont caractérisés par DRX et MEB.

Mots clés transformations de phases, transformation martensitique thermoélastique, alliages à mémoire de forme et applications, l'alliage CuZnAl.

## Abstract

The synthesis by combustion at high temperature SHS (Coil-propagating Synthesis High temperature) is a technique of development, easy to implement, extremely fast and inexpensive it is about a process which consists in starting an exothermic chemical reaction by a local source of heat. Once that the material is put on fire, the chemical reaction produces a wave of combustion which is propagated layer by layer through all the sample. However, in certain materials it often leaves a significant proportion of air voids in the end product. But it is not the case in memory-shape alloys the end products have a very great density thanks to the malleability of the element used (Cu, Zn, Al) the strong exothermicity of the reaction causes the explosion of the products

Memory-shape alloys (MFA), experienced a development these twenty last years. The development of alloys the most used on the industrial level (TiNi, CuZnAl CuNiAl) is approached by stressing the difficulties specific which appear.

The characteristic of these alloys lies in the fact that they have a memory, but it is not their only specificity. All their properties are due to a transformation of thermoelastic phase during which, a phase (austenite) gives birth, in a reversible way, with a martensitic phase under the effect of a variation in temperature and/or under the application of mechanical pressure.

One of the interesting prospects for memory-shape alloys is the biomedical field: after having evaluated the bio-compatibility of the various classes of MFA, we will evoke the various applications carried out to date.

Our work consists in synthesizing the alloy  $\text{Cu}_{(1-x)}\text{-Zn}_{(1-y)}\text{-Al}_{(1-z)}$  ( $0.294 < x < 0.305$ ,  $0.739 < y < 0.746$ ,  $0.828 < z < 0.960$ ) by reaction SHS, by using various stoichiometric compositions with various times of crushing With an aim of identifying the phases present which can confirm the presence of a responsible phase on the ratchet effect, the products obtained are characterized by DRX and MEB.

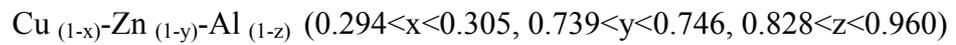
Key words: transformations of phases, thermoelastic martensitic transformation, memory-shape alloys and applications, the CuZnAl alloy.



## المخلص :

الاحتراق الذاتي في درجة حرارة عالية هي طريقة لتحضير المواد ذات الذاكرة ، وهي سهلة الاستعمال، غير مكلفة وسريعة يتعلق الأمر في عملية إطلاق تفاعل كيميائي حراري في عينة بمنبع حراري محلي، بمجرد انطلاق التفاعل في منطقة من العينة، الحرارة المنتشرة تعمل على إطلاق التفاعل في العينة طبقة بطبقة متسببة في ظهور موجة حرارية تنتشر عبر كل العينة، إلا أن هذه الطريقة لها سلبيات على المستوى التطبيقي، بحيث تترك في بعض العينات المنتجة نسبة كبيرة من الفراغات، وأحيانا تسبب انفجار الناتج كما هو الحال في التفاعل من النوع ترميت، حيث تكون الحرارة الناتجة كبيرة جدا. غير أننا لا نشاهد هذه الفراغات أو الانفجارات في المواد التي تمتلك ذاكرة حيث تمتاز هذه الأخيرة بكثافة عالية عند نهاية التفاعل وهذا راجع الى العناصر التي تدخل في تركيب مثل هذه المواد (النحاس، الزنك، الألمنيوم). لقد عرفت المواد ذات الذاكرة تطورا كبيرا خلال العشرية الأخيرة. وأكثر هذه المواد استعمالا على المستوى الصناعي (التيتان-النيكل، النحاس-الزنك-الألمنيوم، النحاس-النيكل-الألمنيوم) تم وضع طرق فعالة لتحضيرها و تدليل الصعاب التي ظهرت.

الخاصية المميزة لهذه المواد تكمن في قدرتها على استرجاع شكلها الابتدائي بعد تعرضها لتشوّه لكن ليست هذه هي الخاصية الوحيدة. كل هذه الخواص ترجع الى وجود تحولات حرارية مرنة حيث من خلالها تتحول المادة من درجة حرارة عالية الى مادة ذات درجة حرارة منخفضة بصفة عكسية وهذا تحت تأثير تغيير في درجة الحرارة أو تطبيق فعل ميكانيكي. واحدة من الاستعمالات المهمة لهذه المواد هي استعمالها في المجال الطبي سوف نتعرض لتطبيقاتها الى يومنا هذا. هذا العمل يكمن في تحضير هذه المواد بطريقة الاحتراق الذاتي باستعمال المكونات التالية :



الكشف بالأشعة السينية والفحص بالمجهر الالكتروني الباحث سما لنا بتحديد التركيب الكيميائي للنواتج وأيضا البنية الدقيقة ووجدنا بأن إضافة 30% كتلية من المخفف تعطي نواتج متماسكة بخصائص جيدة، وأن، طريقة الاحتراق تنتج تركيبات كيميائية متعددة عكس الطريقة التقليدية التي تعطي نواتج مستقرة.

و أخيرا النموذج المقترح المستمد من الاقتراحات السابقة لمحاكاة انتشار موجة الاحتراق الذاتي قدم نتائج جيدة، توافق النتائج التجريبية كدرجة الحرارة الأديباتيكية وسرعة تقدم الموجة.

**الكلمات الرئيسية:** طريقة الاحتراق الذاتي عند درجة حرارة عالية، المواد ذات الذاكرة (النحاس، الزنك،

الألمنيوم)، تحولات المادة في الحالة الصلبة.

## Table des matières.

### Chapitre I

#### L'univers des alliages à mémoire de forme

##### Introduction générale

<b>I-Le monde des alliages à mémoire de forme</b> .....	1
<b>I-1 Caractéristiques microscopiques des alliages à mémoire de forme</b> .....	2
<b>I-1-1. Transition de phase</b> .....	2
<b>I. 1. 2. Processus de transition</b> .....	4
<b>I.1.3 Cinétique de transition</b> .....	8
I.1.3. 1. La germination.....	8
I.1.3. 2. La croissance.....	9
<b>I. 1. 4. Différents types de transformation martensitique</b> .....	9
I. 1. 4. 1. Transformation par burst.....	9
I. 1. 4. 2. Transformation thermoélastique.....	10
<b>I.2 Propriétés fonctionnelles des AMF</b> .....	12
I.2.1 L'effet superélastique.....	12
I.2.2 L'effet mémoire simple sens.....	13
I.2.3 L'effet mémoire double sens.....	14
I-2-4. L'effet caoutchoutique .....	15
I.2.5. L'effet amortissant.....	16
<b>I. 3. Les différentes familles des AMF</b> .....	16
1. 3. 1. les alliages Nickel-Titane.....	17
1. 3. 2. les alliages cuivreux.....	18
I. 3. 3. Les concurrents aux AMF: "Matériaux intelligent.....	18
• Les matériaux piézo-électriques.....	18
• Les matériaux magnétostrictifs.....	19
<b>I. 4. Spécificités liées à l'élaboration</b> .....	20
<b>I-4. 1. Résistance à la fatigue et au vieillissement</b> .....	20
I.4. 1.1 Résistance à la fatigue.....	20

I.4. 1. 2. Vieillessement des AMF.....	22
<b>I. 5. Utilisation technologique et pratiques des AMF.....</b>	<b>24</b>
I. 5. 1. Introduction.....	24
I. 5. 2. Applications médicales.....	25
I.5. 3. Applications militaires et dans l'aérospatiale .....	28
I 5.4. Système de sécurité .....	31
I.5. 5. Produits de consommation.. ..	32
<b>I.5. 6. Les AMF dans les Micro Système Mécanique Electroniques (MEMS).....</b>	<b>33</b>
<b>I. 6. Conclusion.....</b>	<b>34</b>
<b>Références chapitre I</b>	

## Chapitre II

### II. Propriétés des alliages étudiés CuZnAl, CuBeAl, et NiTi

<b>II-1 Alliages étudiés CuZnAl, CuAlBe, et NiTi :.....</b>	<b>36</b>
<b>II-1-1 l'alliage CuZnAl .....</b>	<b>38</b>
II-1-1-1. Structure et diagramme d'équilibre de l'alliage CuZnAl.....	39
II-1-1-2. Aspect cristallographique.....	41
<b>II-2 l'alliage CuAlBe .....</b>	<b>43</b>
II-2-1 Influence des traitements thermiques .....	45
<b>II- 3. L'alliage TiNi.....</b>	<b>47</b>
<b>II- 4. Effet des éléments d'addition.....</b>	<b>48</b>
4. 1. Traitements thermomécaniques.....	49
4. 2. Cyclage thermique et thermomécanique.....	50
<b>Références chapitre II</b>	

## Chapitre III

### Procédure et techniques expérimentales

<b>III.1 Technique d'élaboration des échantillons.....</b>	<b>53</b>
<b>III-1-1-. Processus SHS.....</b>	<b>53</b>
III-1-1-1. Aspect général de la méthode.....	53
III-1-1-2 Ignition.....	54
III-1-1-3. Front de combustion.....	55
III-1-1-4. Transformations de phases.....	55

III-1-1-5. Stabilité du front et mode de combustion.....	56
III-1-1-6. Avantage.....	57
<b>III-2. Préparation et élaboration des échantillons.....</b>	<b>59</b>
<b>III-2-1. Introduction: .....</b>	<b>59</b>
<b>III-2-2. Choix et caractéristiques des poudres.....</b>	<b>59</b>
<b>III-2-3. Préparation des échantillons CuZnAl.....</b>	<b>60</b>
<b>III-2-3-1. Dosage.....</b>	<b>61</b>
III-2-3-2. Broyage.....	62
III-2-3-3. Compaction.....	63
<b>III-2- 4. Dispositif expérimental (SHS).....</b>	<b>64</b>
III-2- 4-1. Système d’amorçage.....	65
III-2- 4-2. Contrôle de l’atmosphère.....	67
III-2- 4-3. Support de l’échantillon.....	68
<b>III-2- 5. Techniques de caractérisation.....</b>	<b>69</b>
III-2- 5-1. Appareillage DRX.....	69
III-2- 5- 2. Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	70
<b>III 2- 5-3 Caractérisation thermomécanique.....</b>	<b>71</b>
III.2-5.3.1 Essais de dureté globale (HRB) .....	71
III.2- 5.3.2. Essais de traction.....	72

## Références chapitre III

## Chapitre IV

### Résultats et discussion

<b>IV- 1 Introduction.....</b>	<b>73</b>
<b>IV- 2 Le modes de combustion.....</b>	<b>73</b>
<b>IV- 3 Elaboration de l’alliage CuZnAl.....</b>	<b>74</b>
IV-3-1 Amorçage SHS.....	74
IV-3-2 Effet de la stœchiométrie sur l’amorçage.....	74
IV-3-3.Effet de structure.....	78
<b>IV-4. Analyse structurale .....</b>	<b>78</b>
IV- 4-1. Effet de la stœchiométrie.....	79
IV-4-2. Effet de structure .....	85
<b>IV-5. Analyse microstructurale.....</b>	<b>87</b>
IV-5-1. Effet de stœchiométrie .....	87
IV-5-2. Effet de structure.....	88

<b>IV-6. Caractérisations thermomécaniques</b> .....	89
<b>IV-6-1. Essai de traction</b> .....	89
IV-6-1-1. Effet de structure .....	90
IV-6-1-2. Effet de stœchiométrie .....	93
<b>IV-6-2. Essai de dureté globale (HRB)</b> .....	95
IV-6-2-1. Etat martensitique .....	96
IV-6-2-2. Etat austénitique .....	98
<b>IV-7. Conclusion générale et perspectives</b> .....	101
<b>Annexes</b>	

**Liste des figures:**

<b>Figure</b>	<b>Nom de la figure.</b>	<b>Page</b>
Fig. I-1	Transformation martensitique pilotée par la température à l'état libre de contrainte	3
Fig. I-2	Diagramme de phase idéal des matériaux à mémoire de forme : température de transformation à l'état libre de contrainte et sous contrainte.	4
Fig. I-3.	. La formation d'une plaque de martensite est accompagnée d'un cisaillement $\epsilon_{cis}$ et d'une dilatation volumique $\epsilon_{vol}$	5
Fig. I-4.	Maille élémentaire du Ti-50%at Ni. $B_2$ est la structure de la phase austénitique ( $a=0.301\text{ nm}$ ) et $B_{19}$ la structure de la phase martensitique ( $a=0.288, b=0.412, c, 0.462\text{ nm}, \beta=96.8^\circ$ )	5
Fig. I-5.	Le cisaillement et la dilatation volumique d'une plaquette de martensite dans un gain d'austénite provoquent des contraintes internes	6
Fig. I-6.	Production de variantes de martensite : (a) Structure martensitique "twinnée". (b) Structure martensitique "détwinnée"	7
Fig. I-7.	Martensite : (a) auto-accommodante, (b) orientée dans un polycristal de CuAlNiMn	7
Fig. I-8	Transformation martensitique suivie par la mesure de la magnétisation $\mathcal{M}$ d'un alliage Fe 22.5% at. Pt. [16]. (a) Transformation martensitique thermoélastique à faible hystérésis pour un alliage ordonné. (b) Transformation martensitique non thermoélastique (irréversible) à forte hystérésis pour un alliage désordonné.	11
Fig. I-9:	Divers catégories de transformations martensitiques illustrées par les variations du taux transformé en fonction de la température. [17] (a) transformation à forte hystérésis $M_f < M_s < A_s < A_f$ (ex: Fe-Ni 30%) (b) transformation à faible hystérésis peu étalée $M_f < M_s < A_s < A_f$ (ex: Au-Cd 47,5%) (c) transformation à faible hystérésis très étalée $M_f < A_s < M_s < A_f$ (ex: Fe-Pt)	11

Fig. I-10.	Effet superélastique	12
Fig. I-11.	Influence de structure sur la superélasticité	13
Fig. I-12.	Effet mémoire simple sens : cycle thermomécanique	14
Fig. I-13	Effet mémoire double sens : cycle thermomécanique	15
Fig. I-14.	Effet caoutchoutique	15
Fig. I-15	Effet amortissant	16
Fig. I-16.	Différents types de matériaux intelligents	19
Fig. I-17.	Modes de fatigue des AMF	20
Fig. I- 18.	valeurs indicatives de résistance à la fatigue des AMF	22
Fig. I-19.	Evaluation en fonction du temps, à $(T_V - M_S) = 70^\circ\text{C}$ de: a) $A_b$ , (b) $A_s$ , (c) $M_S$ , (d) $M_F$ , (e) $\Delta H$ et f)	23
Fig. I-20.	Micropince en silicone et AMF	24
Fig. I-21.	Réduction de fraction à l'aide d'une agrafe	25
Fig. I-22.	Stent en NiTi	25
Fig. I-23.	Fil de guidage d'instruments	26
Fig. 24	Application des AMF à un endoscope actif	26
Fig. I-25	Dispositif de relâchement non-explosif	28
Fig. I-26	Principe de fonctionnement d'un manchon en AMF	29
Fig. I-27	Joint de maintien et d'étanchéité pour connecteurs électriques	29
Fig. I-28.	Principe d'une micropince intégrant des actionneurs en AMF sous forme de structure mince	30
Fig. I-29.	Micro-soupape employant un film mince en NiTi	31
Fig. I-30.	Principe de fonctionnement d'une valve de sécurité utilisant un AMF	31
Fig. I-31	Principe de fonctionnement du thermo-marqueur.	32
Fig. I-32	Circuit d'activateurs de soupapes en AMF pour l'analyse ADN	33
Fig. I-33.	Principe de fermeture de gaines de ventilation (température inférieure au seuil de transition à gauche et supérieure à droite).	34

<b>Figure</b>	<b>Nom de la figure</b>	<b>Page</b>
Fig. II-1	Classification de la famille des alliages à base cuivre	36
Fig. II-2	Diagrammes binaire des phases d'équilibre des systèmes: <b>a)</b> Cu-Al; <b>b)</b> Cu-Sn	37
Fig. II-3	Structure ordonnée B <sub>2</sub> (type CsCl)	38
Fig. II-4	Diagramme d'équilibre Cu-Zn.	39
Fig. II-5	Coupes de diagrammes ternaires de Cu-Zn-Al pour différents taux d'Al Courbes donnant les valeurs de M <sub>s</sub> .	40
Fig. II-6:	Structures ordonnées DO <sub>3</sub> (type Fe <sub>3</sub> Al) et L2 <sub>1</sub>	41
Fig. II-7:	Structures 9R et 18R correspondant à des alliages B <sub>2</sub> et DO <sub>3</sub> respectivement	42
Fig. II 8	: Diagrammes de phases partielles du système Cu-Al. <b>a)</b> Addition de 4% nickel /8/, <b>b)</b> Addition de 0,47% béryllium.	44
Fig. II-9	Variation de la température M <sub>s</sub> en fonction de la composition : <b>a)</b> 0,47% Be; <b>b)</b> 11,7% A	44
Fig. II-10	Diagramme temps-température-précipitation pour les alliages Cu-Al-Be	45
Fig. II-11	Schématisation des traitements thermiques et de leur influence sur les structures des alliages à base cuivre	46
Fig. II-12:	(a) Diagramme de phase du TiNi. (b) Influence de la quantité de Nickel sur la température M <sub>s</sub>	47
Fig. II-13	Effet des additifs en métal de la transition 3d sur la température M <sub>s</sub> d'après Honma et al. 1979.	49
Fig. II-14	Illustration des morphologies de la martensite dans un alliage Ti <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> après différents stades de déformation d'après Lin et Wu, 1994. (a) structure originale non déformée, (b) structure accommodée, (c) structure coalescente, (d) structure accommodée et coalescente	51

<b>Figure</b>	<b>Nom de la figure</b>	<b>Page</b>
Fig. III-1	Processus self-propagating high temperature synthesis (SHS) en utilisant des réactifs solides.	53
Fig. III-2.	Ignition et propagation du front dans le système Ti-C: Mixture stœchiométrique sans diluant, diamètre 18 mm et hauteur est presque 50 mm, température initiale est 300 K et taille de grain de particule de C est 5 $\mu\text{m}$ , température maximale est environ 3200 K, vitesse de propagation est 17 mm/s. (a) juste après l'ignition (b) 1 s. (c) 2 s (d) 3 s	54
Fig. III-3	Front de combustion dans le système SHS, Coordonnée spatiale dans une vague de combustion (stable) : I- Réactifs du départ ; II- Zone de pré flamme ; III- Zone de chaleur principale dégagée ; III a- Zone d'après flamme ; IV- Formation de phase et de structure dans les produits ; V- Refroidissement du produit ; VI- Produit finale de la SHS.	55
Fig. III-4	Position du front à intervalles de temps réguliers pour les différents types de propagation: a- Propagation, b- propagation pulsée, c- propagation dite de type spin	56
Fig. III-5	Propagation du front de combustion dite de type spin	57
Fig.III-6	Schéma du procédé SHS.	60
Fig.III-7	Balance électrique	61
Fig.III-8	Réactifs du départ (le mélange)	61
Fig.III-9	Pulverizette 6 électrique	62
Fig.III-10	Pressage uniaxial à froid. a- Presse. b- Matrice cylindrique	63
Fig.III-11	Presse hydraulique à matrice carrée	64
Fig.III-12	Dispositif expérimental	65
Fig.III-13	Système d'amorçage fixe sur la calotte inférieure	66
Fig.III-14.	Réacteur de combustion	67
Fig.III-15.	. Position de l'échantillon. 1). Echantillon.      2). Mâchoire	68
Fig.III-16.	Diffractomètre Inel	69
Fig.III-17.	: a) Duromètre b) indenteur+ plateau	71
Fig.III-18.	Machine de traction	72
Fig.III-19.	Schéma des éprouvettes de traction	72

<b>Figure</b>	<b>Nom de la figure</b>	<b>Page</b>
Fig. IV-1	Echantillons (A <sub>1</sub> , A <sub>2</sub> respectivement) issus de la stœchiométrie I	82
Fig. IV-2	Echantillons (B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub> respectivement) issus de la stœchiométrie II	84
Fig. IV-3	Echantillons (C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> respectivement) issus de la stœchiométrie III	86
Fig. IV-4	Clichés DRX., références aux matériaux (CuBeAl, TiNi, CuZnAl)	88
Fig. IV-5	Microscopie issue de la stœchiométrie I	89
Fig. IV-6	Microscopie issue de la stœchiométrie II	90
Fig. IV-7	Microscopie issue de la stœchiométrie III	91
Fig. IV-8	Courbes contrainte-déformation essai de traction (effet de structure).	92
Fig. IV-9	Méthode des tangentes pour la détection des contraintes seuils (Cas du CuZnAl, effet de structure).	94
Fig. IV-10	Evolution des contraintes seuils avec la température pour les trois matériaux testés	94
Fig. IV-11	Courbes contrainte-déformation essai de traction (effet de stœchiométrie)	95
Fig. IV-12	Méthode des tangentes pour la détection des contraintes seuils (Cas de l'Ech. A <sub>2</sub> , effet de stœchiométrie).	96
Fig. IV-13	Evolution des contraintes seuils avec la température (Effet de stœchiométrie)	97
Fig. IV-14 (a, b, c)	Essai (HRB) pour les trois échantillons élaborés	98,99
Fig. IV-15	Comparaison entre les courbes de dureté obtenues (état martensitique).	99
Fig. IV-16 (a, b, c)	Dureté BRINELL pour les matériaux testés.	101
Fig. IV-17	Comparaison entre les courbes de dureté obtenues (état austénitique).	102

## Liste des tableaux:

<b>Tableau</b>	<b>Nom</b>	<b>Page</b>
Tab. I-1	Tableau comparatif des différents alliages les plus utilisés	17
Tab. I-2	Tableau des propriétés pour les alliages ternaire de Ni-Ti	17
Tab. III-1	Quelques caractéristiques et avantages de la méthode SHS	58
Tab. III-2	Caractéristiques des poudres utilisées	60
Tab. III-3	Stœchiométries utilisées	62
Tab. III-4	Temps de broyage choisi	63
Tab. III-5	Composants du montage SHS	65
Tab. IV-1	Tableau récapitulatif des stœchiométries utilisées	50
Tab. IV-2	Paramètre des échantillons destinés aux essais de dureté	66
Tab. IV-3	Paramètre des échantillons destinés aux essais de traction	76
Tab. IV-4	Résultats obtenus lors de l'élaboration	78
Tab. IV-5	Temps de broyage choisi	78
Tab. IV-6	Phases identifiées dans les échantillons	81

## **Introduction générale**

La volonté constante de la communauté scientifique de voir progresser la science s'est toujours traduite par une démarche héritée des premiers hommes : pour faire avancer les choses, on doit pousser à tous les vents et même parfois contre. Ainsi, cette quête se résuma souvent à une histoire d'élan, le temps fit le reste. Aujourd'hui, cette logique demeure intacte. Bénéficiant des acquis de millénaire d'évolution, l'homme de sciences moderne sapiens ne doit jamais oublier d'où tout se qu'il sait. Il le doit à Homo Erectus découvrant le feu, aux Mésopotamiens inventant l'écriture, à toute invention mineure ou majeure, aux compositeurs de la science autant qu'à ses interprètes, en somme, à tous ces hommes ayant contribué de façon diverses à sa réalisation. En un sens, la connaissance des matériaux s'inscrit dans cette évolution. Les matériaux auront toujours une place privilégiée dans la vie des hommes car ils sont le support de toutes leurs idées. Comprendre les matériaux pour les utilisés, tel a été, est et sera le cheminement perpétuel de l'ingénieur ou du chercheur dans notre domaine. Mais longue est la route qui mène le scientifique de l'observation des phénomènes physiques sur un matériau soumis à des sollicitations thermomécaniques à la simulation de ces phénomènes par un modèle de comportement.

Motivés moins par la nécessité que par l'envie de découvrir ou révéler de nouveaux matériaux, certains scientifiques ont participé à l'émergence des matériaux " intelligents " au cours du siècle dernier. D'un point de vue technique, cette "intelligence" peut être assimilée à une aptitude du matériau à répondre d'une certaine façon à des sollicitations extérieures de différente nature. En résumé, le matériau possède trois fonctions : capteur, processeur et actionneur ; ces matériaux sont directement à l'origine de des structures intelligentes telles que les structures adaptatives. Les alliages à mémoire de forme (AMF) appartiennent à cette catégorie de matériaux que l'on peut " programmer " à réagir à une contrainte donnée, ils sont reconnus pour leurs propriétés thermomécaniques inhabituelles. Aujourd'hui, ces alliages deviennent de plus en plus importants car il existe un vaste domaine d'applications technologiques potentielles comme par exemple : les microstructures, la robotique, la mécanique, l'électricité, l'aérospatiale, le médical, l'orthodontie et autres. Les propriétés des AMF ont pour origine la **TM** (Transformation Martensitique), cette transformation présente des caractéristiques particulières, notamment dans le domaine de la cristallographie, de la thermodynamique et les propriétés mécaniques.

Le développement des AMF passe par l'emploi de techniques expérimentales capables de suivre l'évolution des phénomènes physiques et par l'utilisation d'alliages performants. Dans ce travail, nous avons pour objectif: **Etudier** l'influence des traitements thermomécaniques sur la structure et la stœchiométrie de ces alliages (on utilisera dans cette étude des matériaux élaborés comme CuZnAl et d'autres pris comme référence tels que (CuAlBe, TiNi et CuZnAl). **Aboutir** à de nouvelles méthodes d'élaborations, SHS par exemple, et pour finir, contribué à **L'analyse** de mesures de dureté et de traction récemment utilisée pour l'étude de la transformation martensitique, et pour L'étude du comportement CuZnAl vis-à-vis des sollicitations extérieures.(température, contrainte d'application).

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres s'inscrivant dans cette logique :

- Le premier chapitre s'intéresse à la description des caractéristiques micromécaniques des AMF, notamment la transformation martensitique, changement thermoélastique de phase, et le phénomène de réorientation de la martensite, conférant à ces matériaux leurs remarquables propriétés : effet mémoire simple ou double sens, superélasticité, contrainte de restauration et effet caoutchoutique. Pour bien persuader les sceptiques de l'intérêt réel des AMF, ce chapitre offre également un tour d'horizon des nombreux domaines d'applications des AMF. La revue bibliographique des différents types de modèles de comportement des AMF terminant cette première partie est intéressante puisqu'elle met en évidence la richesse de la recherche sur la question des AMF ainsi qu'elle permet de définir l'intérêt de l'influence des traitements subis par cette catégorie de matériaux. Dans ce chapitre on aborde aussi les principales études et hypothèses sur le phénomène de stabilisation de la martensite qui constitue un grand obstacle au développement des alliages à mémoire de forme.
- Le second chapitre présente en bref les alliages étudiés CuZnAl, CuAlBe, TiNi, détaillant leurs structures cristallines, diagrammes de phases, propriétés liées à l'élaboration, l'influence des traitements thermomécaniques, l'effet d'éléments d'addition et autres principales caractéristiques.
- Le troisième chapitre consacre sa première partie aux procédures d'élaboration utilisées. La méthode SHS (*self-propagating high- temperature synthesis*) en fait partie. C'est une technique d'élaboration facile à mettre en œuvre, extrêmement rapide et peu coûteuse. Il s'agit d'un procédé qui consiste à amorcer une réaction chimique exothermique par une source locale de chaleur. Dans la deuxième partie, on se penche

sur les multiples techniques de caractérisation à savoir, structurales comme la DRX, et le MEB ou comportementales comme les traitements thermomécaniques employés, tels que, les essais de traction et de dureté BRINELL (HRB).

- la première partie du chapitre quatre présente les résultats concernant l'élaboration de l'alliage CuZnAl par SHS, et les étapes poursuivies pour arriver au produit final. Une analyse aux rayons x (DRX) et au microscope électronique à balayage (MEB) viendra confirmer l'existence de l'effet mémoire dans ces échantillons élaborés, pour les échantillons (CuAlBe, CuZnAl, et TiNi) pris comme référence on se contentera uniquement d'analyse aux rayons X. Cependant, La deuxième partie rassemble les résultats expérimentaux des traitements thermomécaniques appliquées aux matériaux et leur influence sur la structure (CuAlBe, CuZnAl, et TiNi) et la stœchiométrie ( $A_{1,2}$ ,  $B_{1,2}$ ,  $C_{1,2}$ ). Les essais concernés par cette étude à savoir, l'essai de traction, réalisé à  $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , et l'essai de dureté, réalisé à différentes températures (phase martensitique, phase austénitique) seront largement discutés pour avoir une meilleure compréhension du comportement de ces alliages à mémoire de forme.
- Une conclusion générale regroupant tout les résultats précédents et les constatations fait va être rédigée.

## **Introduction générale**

La volonté constante de la communauté scientifique de voir progresser la science s'est toujours traduite par une démarche héritée des premiers hommes : pour faire avancer les choses, on doit pousser à tous les vents et même parfois contre. Ainsi, cette quête se résuma souvent à une histoire d'élan, le temps fit le reste. Aujourd'hui, cette logique demeure intacte. Bénéficiant des acquis de millénaire d'évolution, l'homme de sciences moderne sapiens ne doit jamais oublier d'où tout se qu'il sait. Il le doit à Homo Erectus découvrant le feu, aux Mésopotamiens inventant l'écriture, à toute invention mineure ou majeure, aux compositeurs de la science autant qu'à ses interprètes, en somme, à tous ces hommes ayant contribué de façon diverses à sa réalisation. En un sens, la connaissance des matériaux s'inscrit dans cette évolution. Les matériaux auront toujours une place privilégiée dans la vie des hommes car ils sont le support de toutes leurs idées. Comprendre les matériaux pour les utilisés, tel a été, est et sera le cheminement perpétuel de l'ingénieur ou du chercheur dans notre domaine. Mais longue est la route qui mène le scientifique de l'observation des phénomènes physiques sur un matériau soumis à des sollicitations thermomécaniques à la simulation de ces phénomènes par un modèle de comportement.

Motivés moins par la nécessité que par l'envie de découvrir ou révéler de nouveaux matériaux, certains scientifiques ont participé à l'émergence des matériaux " intelligents " au cours du siècle dernier. D'un point de vue technique, cette "intelligence" peut être assimilée à une aptitude du matériau à répondre d'une certaine façon à des sollicitations extérieures de différente nature. En résumé, le matériau possède trois fonctions : capteur, processeur et actionneur ; ces matériaux sont directement à l'origine de des structures intelligentes telles que les structures adaptatives. Les alliages à mémoire de forme (AMF) appartiennent à cette catégorie de matériaux que l'on peut " programmer " à réagir à une contrainte donnée, ils sont reconnus pour leurs propriétés thermomécaniques inhabituelles. Aujourd'hui, ces alliages deviennent de plus en plus importants car il existe un vaste domaine d'applications technologiques potentielles comme par exemple : les microstructures, la robotique, la mécanique, l'électricité, l'aérospatiale, le médical, l'orthodontie et autres. Les propriétés des AMF ont pour origine la **TM** (Transformation Martensitique), cette transformation présente des caractéristiques particulières, notamment dans le domaine de la cristallographie, de la thermodynamique et les propriétés mécaniques.

Le développement des AMF passe par l'emploi de techniques expérimentales capables de suivre l'évolution des phénomènes physiques et par l'utilisation d'alliages performants. Dans ce travail, nous avons pour objectif: **Etudier** l'influence des traitements thermomécaniques sur la structure et la stœchiométrie de ces alliages (on utilisera dans cette étude des matériaux élaborés comme CuZnAl et d'autres pris comme référence tels que (CuAlBe, TiNi et CuZnAl). **Aboutir** à de nouvelles méthodes d'élaborations, SHS par exemple, et pour finir, contribué à **L'analyse** de mesures de dureté et de traction récemment utilisée pour l'étude de la transformation martensitique, et pour L'étude du comportement CuZnAl vis-à-vis des sollicitations extérieures.(température, contrainte d'application).

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres s'inscrivant dans cette logique :

- Le premier chapitre s'intéresse à la description des caractéristiques micromécaniques des AMF, notamment la transformation martensitique, changement thermoélastique de phase, et le phénomène de réorientation de la martensite, conférant à ces matériaux leurs remarquables propriétés : effet mémoire simple ou double sens, superélasticité, contrainte de restauration et effet caoutchoutique. Pour bien persuader les sceptiques de l'intérêt réel des AMF, ce chapitre offre également un tour d'horizon des nombreux domaines d'applications des AMF. La revue bibliographique des différents types de modèles de comportement des AMF terminant cette première partie est intéressante puisqu'elle met en évidence la richesse de la recherche sur la question des AMF ainsi qu'elle permet de définir l'intérêt de l'influence des traitements subis par cette catégorie de matériaux. Dans ce chapitre on aborde aussi les principales études et hypothèses sur le phénomène de stabilisation de la martensite qui constitue un grand obstacle au développement des alliages à mémoire de forme.
- Le second chapitre présente en bref les alliages étudiés CuZnAl, CuAlBe, TiNi, détaillant leurs structures cristallines, diagrammes de phases, propriétés liées à l'élaboration, l'influence des traitements thermomécaniques, l'effet d'éléments d'addition et autres principales caractéristiques.
- Le troisième chapitre consacre sa première partie aux procédures d'élaboration utilisées. La méthode SHS (*self-propagating high- temperature synthesis*) en fait partie. C'est une technique d'élaboration facile à mettre en œuvre, extrêmement rapide et peu coûteuse. Il s'agit d'un procédé qui consiste à amorcer une réaction chimique exothermique par une source locale de chaleur. Dans la deuxième partie, on se penche

sur les multiples techniques de caractérisation à savoir, structurales comme la DRX, et le MEB ou comportementales comme les traitements thermomécaniques employés, tels que, les essais de traction et de dureté BRINELL (HRB).

- la première partie du chapitre quatre présente les résultats concernant l'élaboration de l'alliage CuZnAl par SHS, et les étapes poursuivies pour arriver au produit final. Une analyse aux rayons x (DRX) et au microscope électronique à balayage (MEB) viendra confirmer l'existence de l'effet mémoire dans ces échantillons élaborés, pour les échantillons (CuAlBe, CuZnAl, et TiNi) pris comme référence on se contentera uniquement d'analyse aux rayons X. Cependant, La deuxième partie rassemble les résultats expérimentaux des traitements thermomécaniques appliquées aux matériaux et leur influence sur la structure (CuAlBe, CuZnAl, et TiNi) et la stœchiométrie ( $A_{1,2}$ ,  $B_{1,2}$ ,  $C_{1,2}$ ). Les essais concernés par cette étude à savoir, l'essai de traction, réalisé à  $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , et l'essai de dureté, réalisé à différentes températures (phase martensitique, phase austénitique) seront largement discutés pour avoir une meilleure compréhension du comportement de ces alliages à mémoire de forme.
- Une conclusion générale regroupant tout les résultats précédents et les constatations fait va être rédigée.

## I.- Le monde des alliages à mémoire de forme

### Introduction :

L'étude des AMF ne date pas exactement d'hier puisque, c'est en 1938 que Chang et Read ont enregistré la première observation de transition de phase. Remarquant la réversibilité de la transition dans un alliage AuCd en effectuant des observations métallographique on observant des changements de résistivité, la pseudoélasticité était née. Il fallut patienter quelques décennies pour que soit observé, en 1951, pour la première fois l'effet mémoire de forme dans une barre pliée du même alliage [1]. En 1963, Bueshler et all. découvrirent ces propriétés dans un NiTi équiatomique [2] et ouvrirent la voie de la commercialisation des AMF avec le nitinol qui allait trouver sa première application industrielle en 1969 sous la forme d'un manchon de raccordement de conduits hydrauliques dans un avion de chasse. Dès lors commença l'engouement pour ce nouveau type de matériau. Cependant, un grand nombre de difficultés furent rencontrées au cours des années 70-80 au niveau de la mise en œuvre de cette nouvelle technologie. Ainsi, afin de mieux comprendre le comportement de ces alliages, la recherche scientifique débuta réellement dans les années 80 avec les investigations dans le domaine expérimental mais également les premiers pas de la modélisation constitutive des AMF. S'intéressant dans un premier temps aux cas les plus simples de sollicitations mécanique, telles que la traction ou la torsion et s'attelant à modéliser le comportement uniaxial, ces travaux ont normalement abouti à une meilleure connaissance des phénomènes à l'échelle microscopique et macroscopique. L'évolution technique aidant, des essais plus complexes tels que la traction-torsion-pression interne ou plus généralement des essais sous chargement non-proportionnels ont été réalisés [3] [4] motivant de nouvelles avancées dans la sophistication et la précision des modèles constitutif.

## I-1. Caractéristiques microscopiques des alliages à mémoire de forme

La compréhension du comportement macroscopique des matériaux dans l'optique du développement d'un modèle constitutif passe souvent par la connaissance des phénomènes micromécaniques mis en jeu lors de l'application de chargement thermomécanique. En ce qui concerne les AMF, la transition de phase austénite-martensite et le processus de réorientation des variantes de martensite sont les clés de voute des caractéristiques du matériau

### I-1-1. Transition de phase

Tous d'abord, le terme martensite est le terme incontournable quand on aborde les AMF. Il désigne à l'origine le constituant de trempe des aciers, il provient du métallurgiste allemand ADOLF MARTENS.

Les alliages à mémoire de forme appartiennent à une classe de matériaux qui peuvent subir des changements réversibles dans leur structure cristallographique. Dans le cas des AMF, de tels changements sont directement liés à la transition martensitique : transition de phase solide-solide entre une phase très symétrique, appelée austénite (a) ou phase mère et une phase moins symétrique appelée martensite (m). Cette transition est qualifiée de displacive car elle se réalise sans diffusion (sans déplacement d'ensembles des atomes), il n'y a pas modification de la composition chimique du matériau. On peut noter également que la transition directe ( $a \rightarrow m$ ) est exothermique tandis que transition inverse ( $m \rightarrow a$ ) est endothermique.

Typiquement, l'austénite est stable à haute température et pour un faible niveau de contraintes. La martensite est quant à elle, stable à basse température et pour un niveau de contraintes plus élevé.

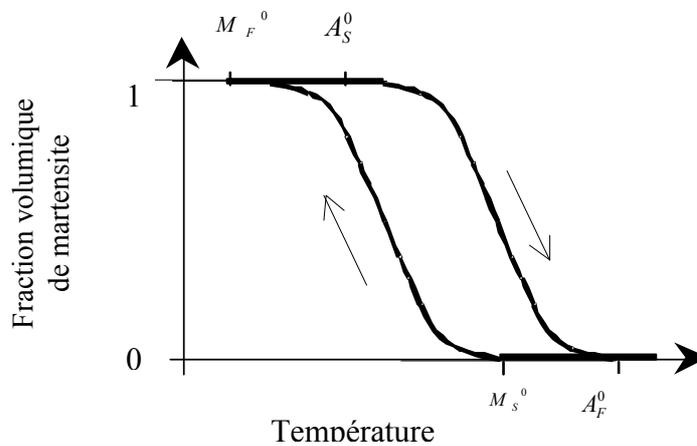
Généralement, la fraction volumique de martensite est définie comme étant le rapport du volume de la martensite sur le volume total de matériau considéré. Cette fraction sert à représenter l'avancée de la transition martensitique et constitue une variable interne largement utilisée dans la plupart des modèles macroscopiques. En outre, considérant un état libre de contraintes, on peut définir les températures suivantes constituant certains des paramètres physiques des AMF (figure I.1) :

$M_S^0$  : est la température de début de la transformation martensitique

$M_F^0$  : est la température de fin de transformation martensitique, température en dessous de laquelle la martensite est stable (fraction volumique de martensite égale à un)

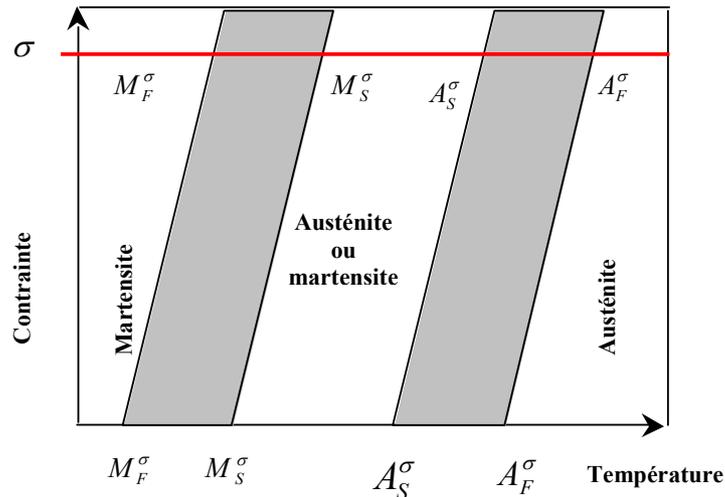
$A_S^0$  : est la température de début de la transformation austénitique

$A_F^0$  : est la température de fin de transformation austénitique, température au dessus de laquelle l'austénite est stable (fraction volumique de martensite égale à zéro)



**Fig. I-1** : Transformation martensitique pilotée par la température à l'état libre de contrainte

Les AMF ont un comportement différent des matériaux usuels et un matériau à mémoire de forme est caractérisé par un diagramme d'état contrainte-température également appelé diagramme de phase dans lequel on trouve les températures de transformation introduites auparavant (figure I-2)



**Fig. I-2 :** Diagramme de phase idéal des matériaux à mémoire de forme : température de transformation à l'état libre de contrainte et sous contrainte. [5]

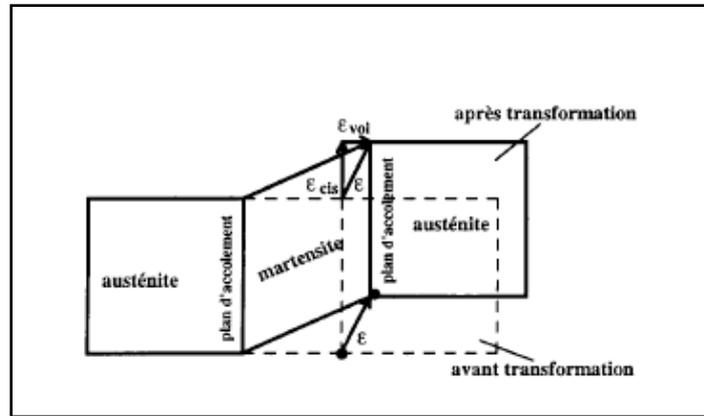
### I. 1. 2. Processus de transition :

On distingue différents processus de formation de martensite :

- **Formation d'un monocristal de martensite**

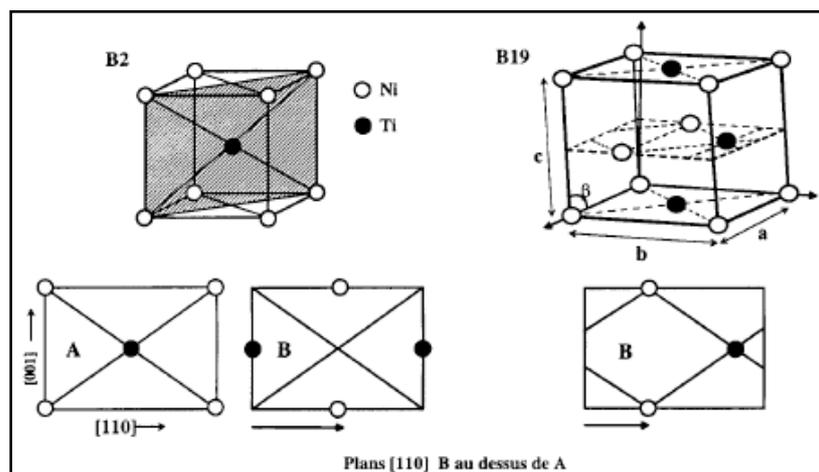
En général, les monocristaux de martensite possèdent la forme d'une plaquette. Des observations expérimentales de formation d'un monocristal de martensite à partir d'un monocristal de la phase mère permettent d'affirmer que la formation de plaquettes est accompagnée d'une déformation macroscopique appelé changement de forme. Par ailleurs, il existe des plans de contact, ou interfaces, parfaitement définis entre l'austénite et la martensite appelés plans d'habitat qui sont des plans privilégiés du réseau cristallographique. A chaque plan d'habitat, caractérisé par une normale et direction de déplacement, correspond une variante de martensite. D'un point de vue cristallographique, on peut noter que la majorité des phases mère des AMF présente une maille dont la structure est cubique centrée et appartient à la catégorie des alliages à phase  $\beta$ . Les cristaux de martensite possèdent une structure par empilement périodique. Puisque les atomes de martensite de différents rayons sont arrangés sans symétrie apparente, la structure de la maille de phase mère tend à se déformer légèrement pour se retrouver dans une configuration monoclinique. La martensite se forme dans les plans d'habitat qui sont

au nombre de six dans le réseau cubique centrée. Deux directions de cisaillement par plan et deux directions de “shuffle“ donne au totale 24 variantes possibles pour créer la martensite, soient autant de possibilités de former le réseau monoclinique à partir du réseau cubique centrée. (Figure I-3)



**Fig. I-3.** La formation d'une plaque de martensite est accompagnée d'un cisaillement  $\epsilon_{cis}$  et d'une dilatation volumique  $\epsilon_{vol}$ . [6]

À titre d'exemple; l'alliage TiNi équiatomique possède dans sa phase austénitique la structure cubique centrée **B<sub>2</sub>** (type CsCl) (Figure I-4). Nous obtenons cette structure par un empilement des plans (110) déplacés d'une couche à l'autre par un vecteur d'une longueur égal à la demi-diagonale de la face de la maille élémentaire. Dans la structure à l'état martensitique ce déplacement vaut  $\pm 1/3$  de la même diagonale mais ne suit pas exactement sa direction.



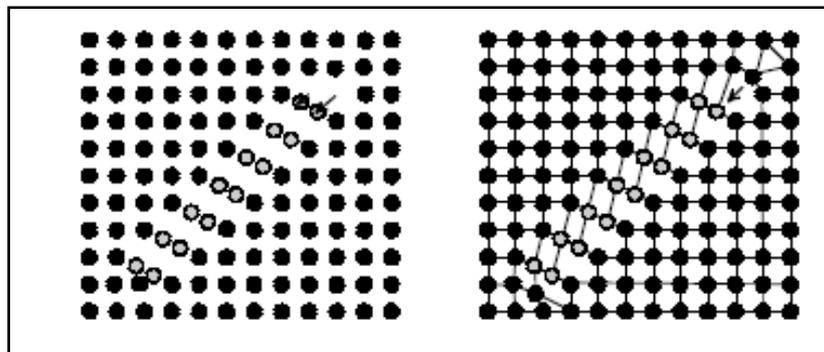
**Fig. I-4** Maille élémentaire du Ti-50%at Ni. B<sub>2</sub> est la structure de la phase austénitique

( $a = 0.301 \text{ nm}$ ) et B<sub>19</sub> la structure de la phase martensitique

( $a = 0.288, b = 0.412, c = 0.462 \text{ nm}, \beta = 96.8^\circ$ ) [7].

Les variables thermodynamiques externes qui ont une action sur la transformation martensitique sont la température et la contrainte. La déformation associée à la transformation martensitique des AMF permet, en jouant sur la température et la contrainte, 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%) [8].

Une étude plus poussée de la relation entre les deux réseaux montre que le cisaillement et la dilatation volumique ne peuvent s'effectuer librement. L'austénite qui entoure les germes de la martensite lors de la transformation s'y oppose. Les contraintes internes, qui en naissent, provoquent des macles ou un glissement plastique. Ce dernier n'est pas réversible et fait de perdre une partie de la mémoire (Figure I-5).

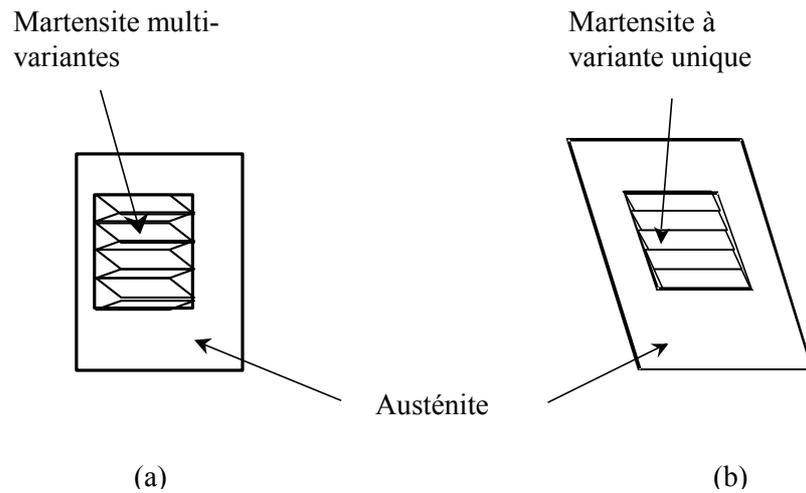


**Fig. I-5.** Le cisaillement et la dilatation volumique d'une plaquette de martensite dans un gain d'austénite provoquent des contraintes internes [7].

- **Auto-accommodation et variantes de martensite**

La formation des plaquettes de martensite ne suit pas le mécanisme de formation d'un monocristal de martensite présentée auparavant [9]. En réalité, ce mécanisme implique un problème d'accommodation majeur lié à l'incompatibilité entre la martensite et l'austénite environnante.

Ainsi, en l'absence de directions privilégiées lors de la transition (état libre de contrainte) la martensite tire bénéfice de l'existence des différents plans d'habitat possible, formant alors une série de variantes équivalentes cristallographiquement. La phase produite est alors appelée martensite multi-variantes ou martensite auto-accommodante. Elle est caractérisé par une structure "twinnée" qui minimise l'incompatibilité entre la martensite et l'austénite environnante. (Figure I-6).

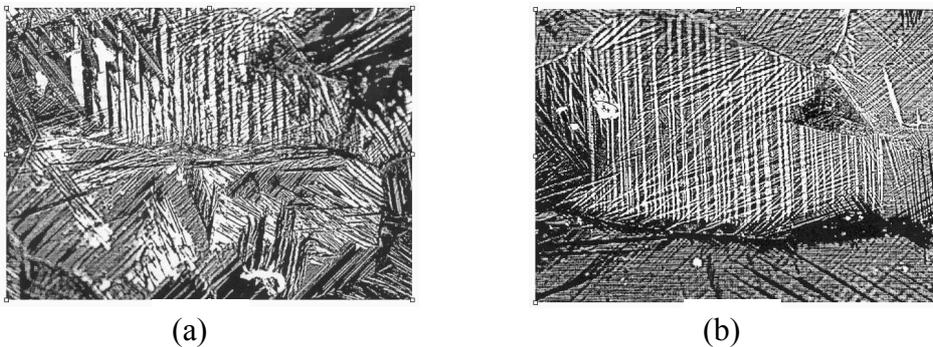


**Fig. I-6.** Production de variantes de martensite :

(a) Structure martensitique "twinnée".

(b) Structure martensitique "détwinnée"

En considérant l'existence de différentes variantes, la conversion de chaque variante de martensite en martensite orientée est rendue possible par le processus de réorientation sous l'effet d'une contrainte. Ce genre de processus est caractéristique des changements non-proportionnels. La figure suivante (I-7) présente la martensite auto-accommodante et la martensite orientée dans un polycristal de CuAlNiMn par observation au microscope électronique à balayage avec un grossissement de 500 [10]. On distingue nettement les plaquettes de martensite dans les deux cas.



**Fig. I-7.** Martensite : (a) auto-accommodante, (b) orientée dans un polycristal de CuAlNiMn

- **Transition martensite-martensite**

En fonction de l'alliage considéré, différentes variantes de martensite peuvent progressivement se former à partir de l'austénite lors d'un refroidissement. Ces variantes possèdent toutes une structure par empilement ordonnée avec un même plan de base mais différent au niveau des séquences d'empilement.

### **I.1.3 Cinétique de transition**

Elle représente le processus d'évolution de la transition de phase. Les transitions martensitiques se produisent par nucléation et croissance. En fonction de la réponse d'accommodation entre les phases "parent" et "produit", elles sont qualifiées de thermoélastique ou de non-thermoélastique.

Pour les transitions thermoélastiques, l'accommodation des plaquettes de martensite au sein de la phase mère est essentiellement élastique, sans génération de dislocations, l'interface est capable de mouvements inverses et la transition inverse se réalise par résorption des plaquettes de martensite. L'amplitude de l'hystérésis est généralement faible (figure I-1 et I-8). La majorité des AMF présentent des transitions thermoélastiques martensitiques, garantissant ainsi la réversibilité des transitions de phase.

Les cinétiques de transitions de phase sont en général grandement influencées par une combinaison complexe des paramètres internes et externes. Les paramètres internes regroupent la composition de l'alliage et la structure de maille incluant des défauts. Les paramètres externes sont représentés par le traitement thermomécanique. Enfin, pour chaque alliage, doit être effectuée une caractérisation macroscopique minutieuse des cinétiques du matériau grâce à des observations expérimentales.

#### **I.1.3. 1. La germination:**

C'est la formation de petits domaines capables de se développer en germe.

La théorie classique de la germination consiste à étudier la variation de l'énergie libre due à la formation d'un petit volume de martensite en fonction de sa dimension.

Elle a conduit à supposer la préexistence d'embryons de martensite de taille relativement importante qui n'ont été jamais observés [11].

\*L'interaction entre le germe de la martensite et une dislocation.

\*La nucléation de la martensite aurait lieu à l'intérieur des zones mécaniquement troubles situées à proximité des défauts de cisaillement du réseau cristallin; le type de défauts envisagés étant principalement des dislocations. La nucléation bien hétérogène et se fait sur ou au voisinage immédiat des défauts (inclusions, dislocations, défauts de surfaces).

Mais, cette théorie s'est avérée inapplicable et d'autres théories viennent traiter ce phénomène comme la théorie d'Olson et Cohen [12], la théorie de Clapp [13] et celle de G. Guénin [14] furent alors avancées pour décrire ce processus.

### **I.1.3. 2. La croissance:**

Correspond au développement de domaines déjà créés, jusqu'à l'épuisement de celle-ci, cette croissance se fait par le mouvement des interfaces martensite – austénite, et peut s'effectuer à une vitesse de propagation d'une onde élastique. Il semble que la vitesse maximale de propagation est une fraction du son 60% [5].

La vitesse de croissance est beaucoup plus élevée dans la direction parallèle au grand axe des plaquettes lenticulaire que dans la direction perpendiculaire.

### **I. 1. 4. Différents types de transformation martensitique:**

L'effet mémoire est engendré par une transformation martensitique, cette dernière se divise en deux grandes classes.

#### **1. 1. 4. 1. Transformation par burst:**

Dans ce cas on constate que la germination est plus difficile que la croissance, on parle ici d'une croissance qui se fait par un processus d'avalanche (burst) produisant des microstructures sévèrement déformées et largement irréversibles.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la croissance s'effectue rapidement à vitesse proche de celle du son. La transformation inverse ne peut se produire que par germination de la phase mère au sein des plaquettes de martensite, l'austénite ne retrouve pas son orientation d'origine [15], l'irréversibilité est limitée, c'est le cas de Cu-Zn-Al à fort pourcentage d'aluminium. Ce genre de transformation se rencontre dans les alliages présentant de fortes hystérésis et qui s'apparente à une déformation plastique de la phase mère ainsi qu'un changement de volume (Figure I- 8 b et Figure. I-9 a).

#### 1. 1. 4. 2. Transformation thermoélastique:

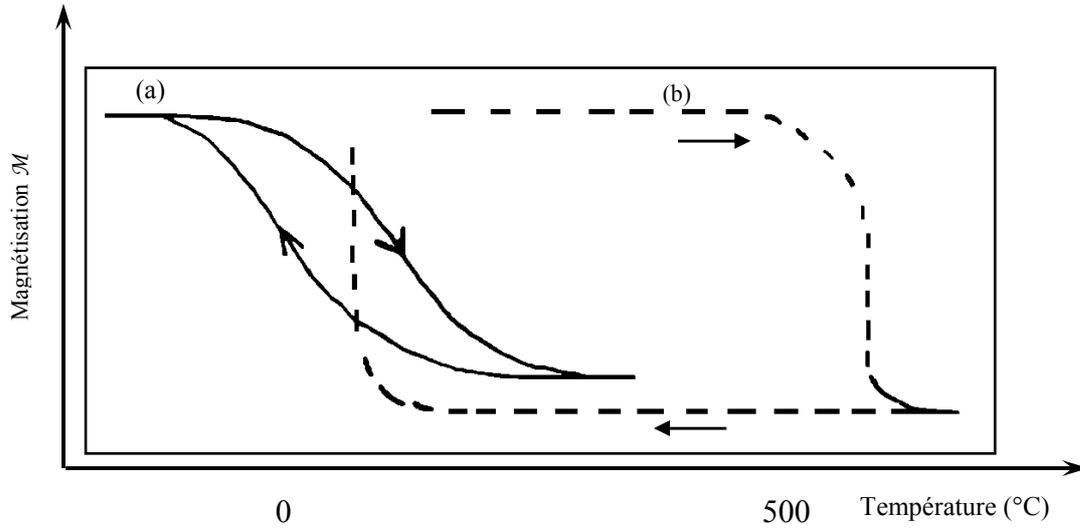
On remarque en revanche que la germination est la plus facile, les interfaces phase mère martensite se déplacent grâce à une succession de positions d'équilibre. La croissance des plaquettes de martensite est contrôlée par la variation de la température. À chaque température comprise entre  $M_S$  et  $M_F$  l'interface est immobile et une variation de part et d'autre entraîne sûrement le déplacement de cette interface de façon réversible.

Pur s'assurer qu'il n'y aura pas d'accumulation de l'énergie lors du déplacement des interfaces il est évident que  $M_S$  soit proche de  $T_0$  (température d'équilibre). Ce genre de transformations se rencontre dans les alliages à faibles hystérésis.

On n'observe pas de déformation plastique de la phase mère qui est le cas dans la transformation précédente, mais en revanche, on observe un faible étalement de la température et une formation de plaquettes de martensite n'entraînant qu'une déformation élastique.

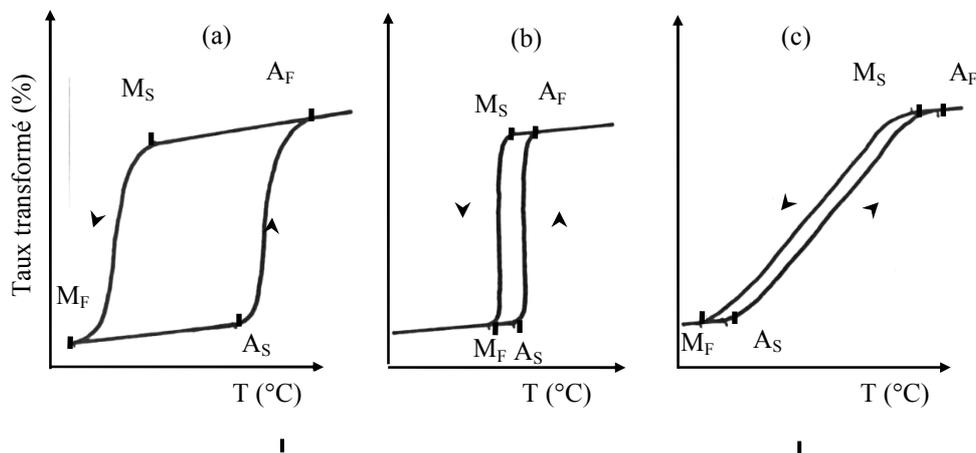
La notation thermoélastique tire son nom des relations d'équilibre qui existent entre les énergies thermiques et élastiques. De plus, si les contraintes engendrées au tour de la plaquette de martensite sont inférieure aux limites élastiques de la matrice, la transformation s'amorce par l'apparition rapide de fines lamelles et progressent lentement par l'élargissement des variantes déjà créées et aussi par l'apparition de nouvelles lamelles qui s'effectue de façon à accommoder les déformations élastiques induites et à ce que le matériau ne soit pas déformé macroscopiquement. (Figure I-8. a et Figure I-9 b c).

*"Depuis longtemps, la présence d'une transformation martensitique thermoélastique était considérée comme une condition nécessaire au phénomène de la mémoire de forme"*



**Fig. I-8:** Transformation martensitique suivie par la mesure de la magnétisation  $\mathcal{M}$  d'un alliage Fe 22.5% at. Pt. [16].

- (a) Transformation martensitique thermoélastique à faible hystérésis pour un alliage ordonné.
- - (b) Transformation martensitique non thermoélastique (irréversible) à forte hystérésis pour un alliage désordonné.



**Fig. I-9:** Divers catégories de transformations martensitiques illustrées par les variations du taux transformé en fonction de la température. [17]

- (a) transformation à forte hystérésis  $M_f < M_s < A_s < A_f$  (ex: Fe-Ni 30%)
- (b) transformation à faible hystérésis peu étalée  $M_f < M_s < A_s < A_f$  (ex: Au-Cd 47,5%)
- (c) transformation à faible hystérésis très étalée  $M_f < A_s < M_s < A_f$  (ex: Fe-Pt)

## I.2 Propriétés fonctionnelles des AMF

Les AMF sont essentiellement des matériaux fonctionnels présentant un comportement singulier par rapport à d'autres matériaux classiques dits de structure. Leur principale propriété, la mémoire de forme, est dépendante de la nature, du nombre et de la séquence des cycles de chargement thermomécanique. La transition martensitique introduite précédemment confère aux AMF certain nombre de propriétés : la pseudoélasticité également connu sous le nom de superélasticité, les effets mémoire de forme simple et double sens, contrainte de restauration et enfin l'effet caoutchoutique et amortissant.

### I.2.1 L'effet superélastique

Considérant un alliage à une température  $T > A_f^0$  i. e. dans un état austénitique pur, cet effet doit son appellation au fait que le matériau peut se déformer de façon réversible de plusieurs %, à des niveaux variable selon la composition de l'alliage, lors d'un cycle de charge-décharge en contrainte. Il est caractérisé par une courbe contrainte-déformation (figure I-10) qui se décompose en différentes zones :

- Lors de la charge : comportement élastique de l'austénite [OA] puis transition martensitique [AB] et enfin comportement élastique de la martensite [BC],
- Lors de la décharge : comportement élastique de la martensite [CD] puis transition austénitique [DE] et finalement comportement élastique de l'austénite [EO].

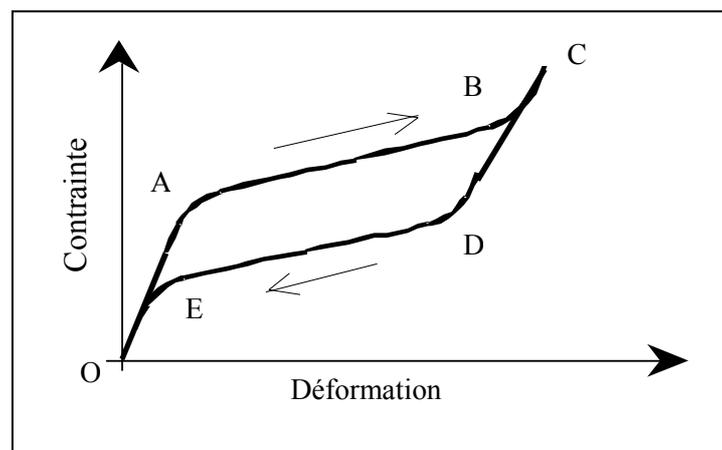


Fig. I-10. Effet superélastique

On peut ajouter que les contraintes relatives aux points A et B sont notées  $\sigma_S^{AM}$  et  $\sigma_F^{AM}$  et représentent respectivement les contraintes de début et de fin de transition martensitique. De la même manière, les contraintes relatives aux points D et E sont notées  $\sigma_S^{MA}$  et  $\sigma_F^{MA}$  et représentent respectivement les contraintes de début et de fin de transition austénitique

Dans le cas d'une éprouvette polycristalline les transitions de phases sont moins nettes que dans le cas monocristallin. De plus, la déformation réversible admissible est moins grande (figure I-11)

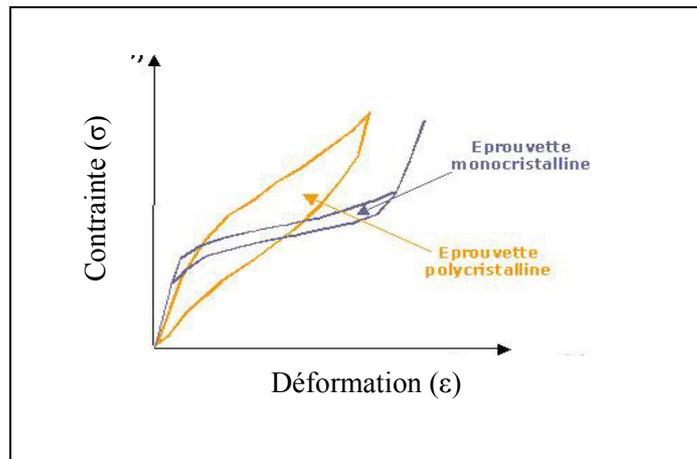


Fig. I-11. Influence de structure sur la superélasticité

### I.2.2 L'effet mémoire simple sens

Considérant un alliage à une température  $T_i > A_F^0$ , un refroidissement est appliqué au matériau jusqu'à une température  $T_f < M_F^0$  i.e. correspond à un état martensitique pur, (trajet (a) sur la figure I-12). La martensite présente alors au sein du matériau est de type multi-variantes (auto-accommodante). Soumettant le matériau à un cycle de charge-décharge (trajet (b) sur la figure I-12), la charge va permettre de réorienter certains variantes de martensite pour obtenir la martensite dite orientée et une déformation macroscopique. A la fin de la décharge subsiste une déformation résiduelle  $\epsilon_R$  assimilable à une déformation plastique.

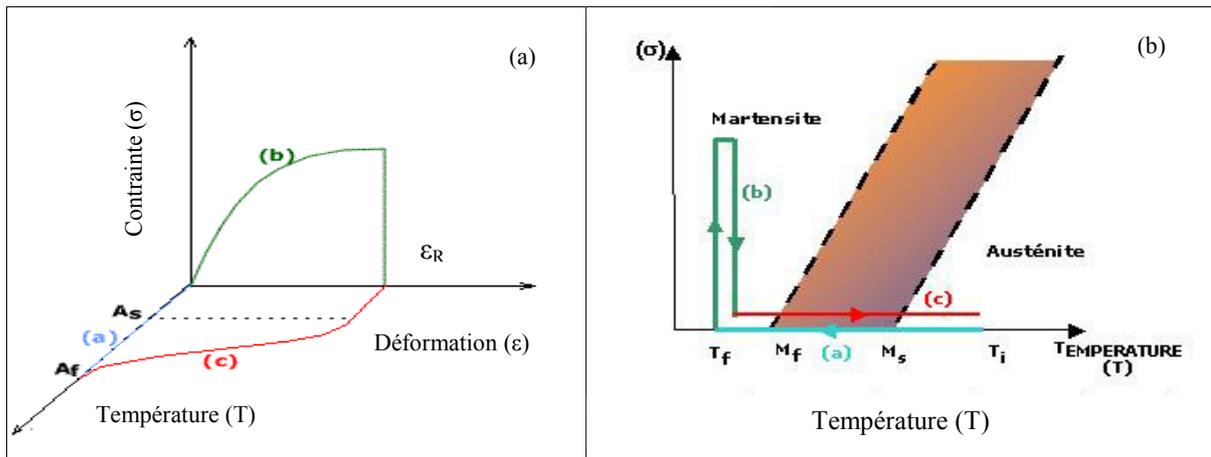


Fig. 1-12 Effet mémoire simple sens : cycle thermomécanique

Enfin, comme on peut observer lors du trajet (c), on applique un chauffage au matériau, au cours duquel la déformation résiduelle va se résorber, pour atteindre une température  $T_i > A_f^0$ , à laquelle le matériau va se retrouver dans un état austénitique pur. Ce type de chargement thermomécanique est caractéristique de l'effet mémoire simple sens.

### I.2.3 L'effet mémoire double sens

Le matériau est soumis préalablement à un traitement thermomécanique particulier consistant à répéter un cycle thermomécanique. Ce traitement appelé éducation génère au sein du réseau cristallin des changements microstructuraux sous la forme de défauts qui vont être à l'origine de contraintes internes dans le matériau. Cette éducation va conférer au matériau la propriété appelée effet mémoire double sens : celui-ci peut passer spontanément d'une forme géométrique haute température (état austénitique) à une forme basse température (état martensitique) par un simple cyclage thermique entre les températures  $T_i > A_f^0$ , et  $T_f < M_f^0$  en l'absence de toutes contraintes mécaniques.

L'orientation de certaines variantes de martensite par le champ de contraintes internes générées dans le matériau lors de l'éducation va permettre au matériau d'atteindre une déformation  $\epsilon_M$  lors du refroidissement, déformation qui va se résorber lors du chauffage (figure I-13).

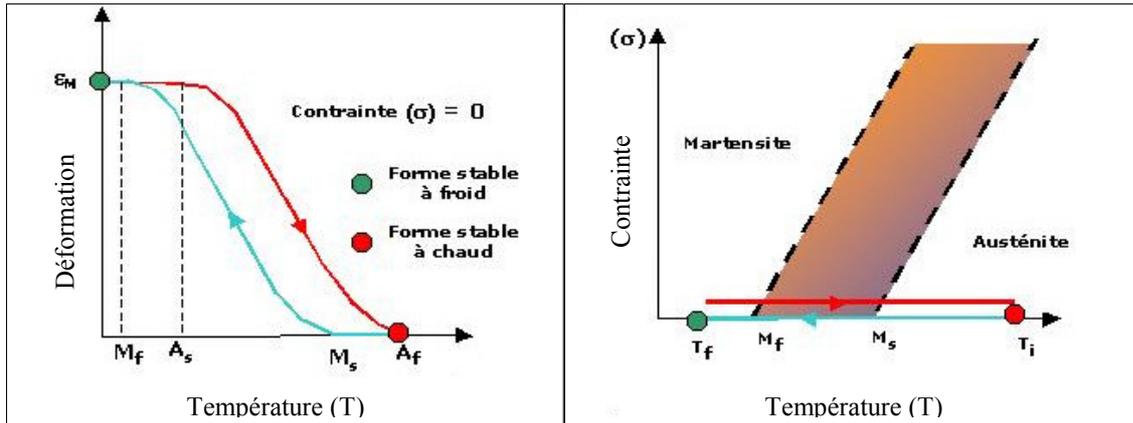


Fig. I-13 Effet mémoire double sens : cycle thermomécanique

I-2-4. L'effet caoutchoutique

Soit un alliage à une température  $T < M_F^0$  i.e. sous la forme de martensite multi-variantes initialement à l'état libre de contrainte. En appliquant un chargement mécanique au matériau, les différentes variantes de martensite vont s'orienter pour donner quelques variantes bien orientées par rapport à la contrainte externe. Cette situation correspond au point A sur la courbe contrainte-déformation de la figure I-14. Le déplacement des interfaces martensite-martensite peut avoir un caractère réversible ou irréversible. Dans le cas réversible, la déformation macroscopique  $\epsilon$  résulte d'une déformation élastique  $\epsilon^e$  et d'une déformation réversible  $\epsilon^{re}$  associées au mouvement réversible des interfaces. Comme  $\epsilon^{re}$  est nettement supérieur à  $\epsilon^e$  alors on obtient un module de rigidité largement inférieur au module d'élasticité d'où cette effet caoutchoutique. Ce dernier est donc directement lié au phénomène de réorientation de la martensite.

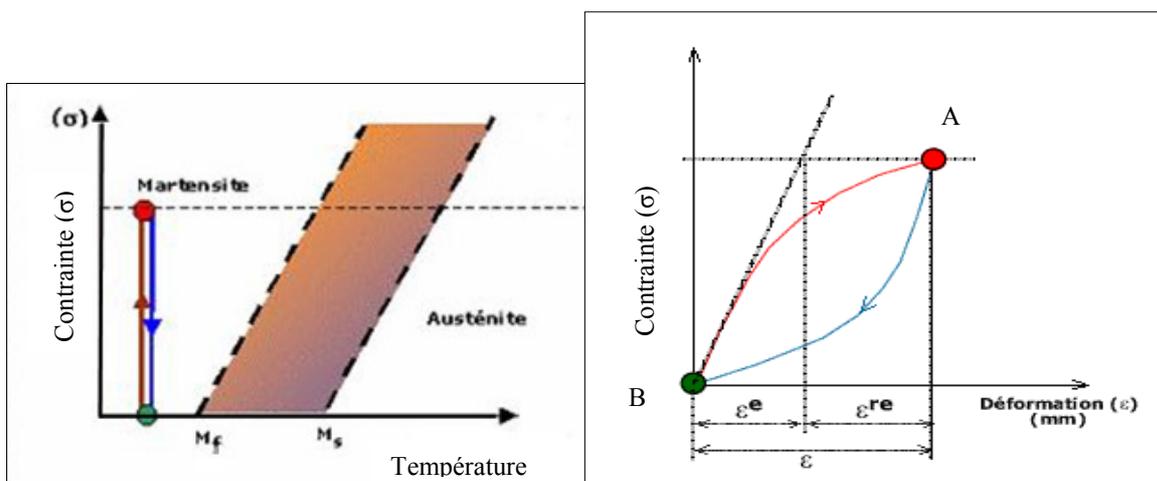


Fig. 1-14. Effet caoutchoutique

### I.2.5. L'effet amortissant

Il représente la capacité des AMF à transformer l'énergie mécanique en énergie thermique par dissipation. Cette propriété est utilisée pour amortir les variations dans les systèmes mécaniques. Selon l'état de phase et la déformation dans le matériau. On distingue trois dans lesquels le frottement intérieur  $f$ , représentatif du pouvoir amortissant du matériau  $Q$ , prend des valeurs très différentes (figure I-15) :

- Dans l'état austénitique, ce frottement est faible ( $f \approx 10^{-2}$ ) et il est dû au mouvement réversibles des dislocations et des défauts ponctuels.
- Dans l'état martensitique, il est associé au mouvement réversible des interfaces entre variantes de martensites ( $f \approx 10^{-3}$ ).
- Lors de la transition de phase, le frottement est élevé ( $f \approx 10^{-2}$ ) et est associé au mouvement des plans d'habitat.

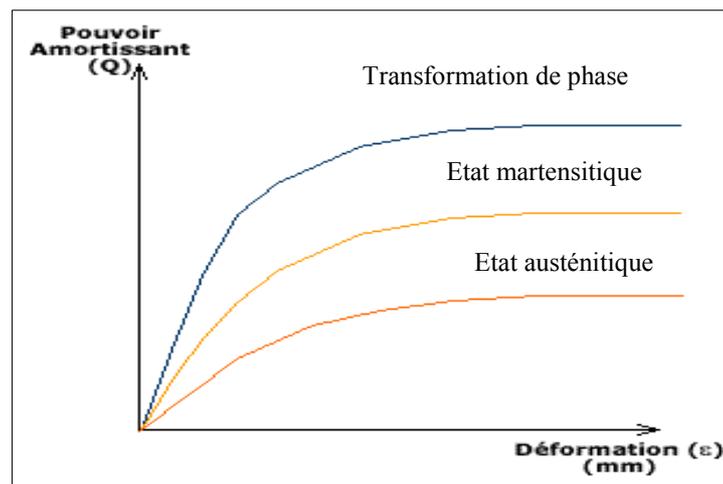


Fig. I-15. Effet amortissant

### I. 3. Les différentes familles des AMF

Parmi les matériaux présentant une transition martensitique thermoélastique, on peut définir deux grands groupes : les alliages Nickel-Titane et les alliages cuivreux. Ces deux systèmes d'alliage ont atteint une exploitation commerciale courante. Les propriétés de ces deux familles d'alliages à mémoire de forme sont respectivement différentes comme l'atteste le **tableau** suivant. Dans ce tableau, on peut noter toutefois que le module de Young des matériaux de type TiNi se situe davantage autour de 60 GPa.

Propriétés	Unités	Ni-Ti	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni	Cu-Al-Be
Point de fusion	°C	1260-1310	950-1020	1000-1050	970-990
Densité	Kg/m <sup>3</sup>	6400-6500	7800-8000	7100-7200	7300
Résistivité électrique (aust-mart)	$\Omega \cdot m \times 10^{-6}$	0,5-1,1	0,7-0,12	0,1-0,14	0,07-0,09
Conductivité thermique à l'ambiante	W/(m.K)	10-18	120	75	
Coefficient de dilatation (aust-mart)	$10^{-6}K^{-1}$	6,6-10	17	17	
Chaleur spécifique	J/(Kg.k)	490	390	440	
Enthalpie de transformation	J/Kg	28000	7000	9000	7200
Module de Young	Gpa	95	70-100	80-100	90
Résistance à la traction	Mpa	800-1000	800-900	1000	900-1000
Allongement à rupture (en martensite)	%	30-50	15	8-10	15
Limite de fatigue en austénite	Mpa	350	270	350	
Taille de grain	$\mu m$	20-100	50-300	30-300	100-500
Domaine de transformation	°C	-100 à 100	-100 à 100	-100 à 170	-200 à 150
Hystérésis ( $A_s-M_s$ )	°C	20-40	10-20	20-25	20-25
Étalement ( $A_f-A_s$ )	°C	30	10-20	20-30	15-20
Déformation maximale:					
- mémoire simple effet		8	3-5	3-6	3-5
- mémoire double effet		5	2	3	2
Cycle (N)= 10 <sup>2</sup>	%	5	1	1,2	
Cycle (N)= 10 <sup>3</sup>		2	0,8	0,8	
Cycle (N)= 10 <sup>7</sup>		0,5	0,5	0,5	
Température max. d'utilisation (1 heure)	°C	400	160	300	400
Déformation superélastique maximale:					
- polycristal	%	4	2	2	3
- monocristal		10	10	10	10
Amortissement	SDC-%	15	30	10	
Résistance à la corrosion		Excellente	Moyenne	Bonne	Moyenne
Biocompatibilité		Bonne	Mauvaise	Mauvaise	Mauvaise

Tableau comparatif des différents alliages les plus utilisés [34]

### 1. 3. 1. les alliages Nickel-Titane

Le Nickel-Titane ou Nitinol est l'alliage le plus étudié et connaît un développement important, malgré un coût encore élevé. Il possède de bonnes performance, aussi bien en effet mémoire simple sens qu'en superélasticité. Il s'avère être plus stable thermiquement et il possède une excellente résistance à la corrosion en comparaison avec la moyenne des alliages à base de cuivre. On outre, sa ductilité est beaucoup plus grande que ces derniers. Enfin, leur biocompatibilité autorise leur utilisation dans le domaine biomédical.

	Hystérésis (°C)	Déformation (%)	Nombre de cycles	Applications
Ni-Ti	20-40	6-8	10 <sup>2</sup>	Toutes
Ni-Ti-Fe	2-3	1	10 <sup>6</sup>	Activateur
Ni-Ti-Cu	10-15	4-5	10 <sup>4</sup>	Activateur
Ni-Ti-Nb	60-100	6-8	-	Couplage

Tableau des propriétés pour les alliages ternaire de Ni-Ti [36]

### 1. 3. 2. les alliages cuivreux

Ils possèdent en général un hystérésis moins marqué que les Nickel-Titane. On les trouve principalement sous la forme d'alliage ternaire CuZnAl, CuAlNi, CuBeAl ou sous la forme quaternaire avec du manganèse.

Les CuZnAl (cuivre-zinc-aluminium) sont facile à mettre on œuvre et présentent un coût modéré. Lors de l'utilisation à des températures très élevée, il existe un problème de stabilisation de la martensite qui occasionne une augmentation de  $A_s^0$ . En ajoutant des affinants tels que le cobalt, le zirconium, le bore ou le titane, il est possible d'atteindre des tailles de grains de 50 à 100  $\mu\text{m}$ .

Les CuAlNi (cuivre-aluminium-nickel) sont plus difficiles à réaliser, mais ils sont moins sensibles aux phénomènes de stabilisation et de vieillissement. Ce type d'alliage possède d'excellentes propriétés dans un large domaine de températures (de 50°C à 180°C).

Les CuBeAl (cuivre-béryllium-aluminium) sont apparus dans les années 80 et leur étude s'est généralisée depuis. Ils possèdent une grande stabilité thermique. Le béryllium se trouvant en faible quantité permet d'ajuster les températures de transition de -200°C à +150°C.

En conclusion, les nitinol et les cuivreux possèdent des avantages et des inconvénients devant être considérés en fonction de l'application visée.

### I. 3. 3. Les concurrents aux AMF: "Matériaux intelligents:

Les matériaux intelligents présentent des fonctions intrinsèques qui leurs permettent de se comporter comme un actionneur et/ou un capteur. Ils sont capables de modifier spontanément leurs propriétés physiques (forme, couleur, viscoélasticité...) en réponse de sollicitations naturelles ou provoquées (variation de la température, de champ électrique, ou magnétique, de contrainte...). En résumé, le matériau réagit à un stimulus détecté à l'extérieur et adapte sa réponse. Les actionneurs en particulier fournissent une action mécanique ou changent d'aspect (déformations, changement de couleur, ou de transparence...) afin d'indiquer une modification de l'environnement et / ou de provoquer une action collective. Il existe trois grandes catégories de matériaux intelligents dont les alliages à mémoire de forme.

- ❖ **Les matériaux piézo-électriques:** Ils génèrent une tension électrique lorsqu'ils subissent une contrainte ou inversement, une tension peut générer une contrainte. L'amplitude et la fréquence du signal sont directement liées à la déformation

mécanique. Le matériau piézo-électrique le plus connu est le cristal de quartz utilisé en horlogerie. D'autres matériaux tels que les céramiques piézo-électriques (applications acoustiques et ultrasons, d'amortissement de vibration), les polymères piézo-électriques (capter des ultrasons et applications médicales).

- ❖ **Les matériaux magnétostrictifs:** Ils se déforment sous l'action d'un champ magnétique. Ils peuvent servir de capteur et/ou d'actionneur. Les matériaux magnétostrictifs sont des composés de synthèse ou des céramiques. L'effet électrostrictif est en général, moins important que l'effet piézo-électrique.

	Alliages à Mémoire de Forme (AMF)	Matériaux Magnétostrictifs	Matériaux Piézoélectriques
Force Motrice	Champ thermique	Champ magnétique	Champ électrique
Matériaux	TiNi, CuAlBe	TbFe, (TbDy)Fe, SmFe	PZT, Quartz
Avantages	Force importante	Contrôle sans contact via un champ magnétique	Haute largeur de bande
	Grande densité énergétique	Hautes fréquences	Hautes fréquences
	Grande résistance	Hautes variations de température	Puissance de mise en action faible
	Grande élasticité		
Limites	Basse fréquence	Tensions limitées	Tensions limitées
	Faible bande passante	Équipement important pour la génération de champ magnétique	Équipement auxiliaire nécessaire
	Variations de température limitées	Faible force de tension	Faible force de tension
	Hystérésis	Matériaux fragiles	Matériaux fragiles
			Variations de température limitées

Fig. I-16 Différents types de matériaux intelligents

## I. 4. Spécificités liées à l'élaboration

### I-4. 1. Résistance à la fatigue et au vieillissement:

En général, les applications utilisant des AMF ont un fonctionnement cyclique et les phénomènes de fatigue doivent être pris en compte et non sous-estimés. La résistance à la fatigue est un des problèmes majeurs rencontrés dans ces matériaux car il modifie sensiblement le comportement des alliages.

De plus, le maintien des AMF à température constante sans transformation peut provoquer une dérive des propriétés allant jusqu'à le rendre « amnésique ».

#### I.4. 1.1 Résistance à la fatigue

- *Causes de la dégradation des propriétés:*

Les AMF sont très sensibles à la fatigue. En effet, en plus de subir les phénomènes rencontrés sur les matériaux cristallins classiques (augmentation de densité de dislocations, formation d'arrangement de dislocations, présence de joints de grain dans les matériaux polycristallins qui constitue une source supplémentaire d'initiation de fissures...), ils possèdent des mécanismes supplémentaires liés aux changements de phase qui les caractérise.

Ces mécanismes sont regroupés en un mode de fatigue thermique et trois modes de fatigue mécanique qui sont définis dans la figure I-17 ci-dessous [20], la figure est un tableau qui résume les modes de fatigue thermique et mécanique des AMF.

	$T < M_f$	$A_f < T < M_s$	$T > M_s$
<i>Mécanique</i>	Réorientation des variantes de martensite	Formation sous contrainte de la martensite	Fatigue classique en phase austénitique
<i>Thermique</i>	Cyclage thermique entre les domaines de stabilité des deux phases		

Fig. I-17. Modes de fatigue des AMF

Dans la plupart des applications, les différents mécanismes interviennent de façon couplée et le phénomène devient très complexe. Pour l'étudier, il faut tenir compte de plusieurs paramètres qui sont :

- La température
- La contrainte appliquée
- La déformation imposée
- La température de transformation  $M_s$

*\*. Evolution des propriétés*

La formation des plaquettes de martensite entraîne une production de défauts sous forme de dislocations. Ces dislocations font évoluer le comportement du matériau au cours des cycles.

La société TREFIMETAUX a réalisé une étude en suivant le travail que fournit un ressort d'AMF en CuAlNi en fonction du nombre de cycles qu'il subit (Clément et al. 1994)

Cette étude a été réalisée sur 40 000 cycles. On observe que c'est pendant les premiers cycles (500 premiers) que la propriété se dégrade le plus rapidement ; ensuite, on constate une lente évolution. Ce phénomène s'explique par l'importance relative des dislocations lors des premiers cycles.

Une autre étude a été réalisée sur des échantillons de  $\text{CuAl}_{13,5}\text{Ni}_4$  sollicités en compression sous une contrainte de 100 MPa entre 35 et 150 °C pendant 11 000 cycles (Clément et al. 1993). On constate également deux stades dans le comportement de l'AMF. Pour éviter cette phase transitoire qui peut être néfaste pour une application industrielle, une des solutions proposées est d'effectuer un pré-cyclage thermique d'une dizaine de cycles sous forte contrainte. Cette solution permet de supprimer la phase transitoire aux dépens d'un effet mémoire moins important.

**. \* Rupture et amélioration de la durée de vie des AMF:**

On constate que le type de rupture observé dépend fortement du mode de fatigue mécanique sollicité. En superélasticité, la rupture est généralement d'origine intergranulaire. Pour des déformations obtenues par réorientation des variantes, les ruptures intragranulaires prédominent.

L'amélioration de la durée de vie de ces matériaux impose de réduire le niveau de contrainte interne dans les joints de grains et d'augmenter leur résistance à la fissuration. Pour obtenir ces résultats, on peut réaliser :

- Une réduction de la taille des grains, diminuant ainsi la taille des plaquettes de martensite et donc la déformation devant être accommodée dans les joints.
- La création d'une texture de laminage, qui, en réduisant les différences d'orientation entre les grains, diminue les incompatibilités de déformation.
- La possibilité d'obtenir des déformations plastiques au niveau des joints de grains accommodant ainsi plus efficacement les déformations.

La figure suivante (I-18) présente un tableau des valeurs indicatives de résistance à la fatigue.

	NiTi	CuZnAl	CuAlNi	
			Polycristaux	Monocristaux
$s^{max}$ ( $N = 10^7$ cycles)	250 Mpa	75 MPa	100 MPa	150 MPa
$e^{max}$ simple effet	8 %	4 %	5 %	10 %
$N = 10^3$	3 %	2 %	3 %	6 %
$N = 10^4$	2 %	1 %	2 %	4 %
$e^{max}$ double effet	5 %	2 %	2 %	-
$N = 10^2$	-	1 %	1,2 %	-
$N = 10^5$	1 %	0,8 %	0,8 %	-

Fig. I. 18: valeurs indicatives de résistance à la fatigue des AMF [21].

#### I.4. 1. 2. Vieillessement des AMF:

Le vieillissement des AMF parfois appelé amnésie, s'exprime par une dérive des points de transformation, une augmentation de l'hystérésis et une stabilisation croissante de la phase martensitique. Il existe en fait deux types de vieillissement, un vieillissement initial en phase martensitique et un vieillissement à plus long terme en phase austénitique.

##### \*. Vieillessement initial

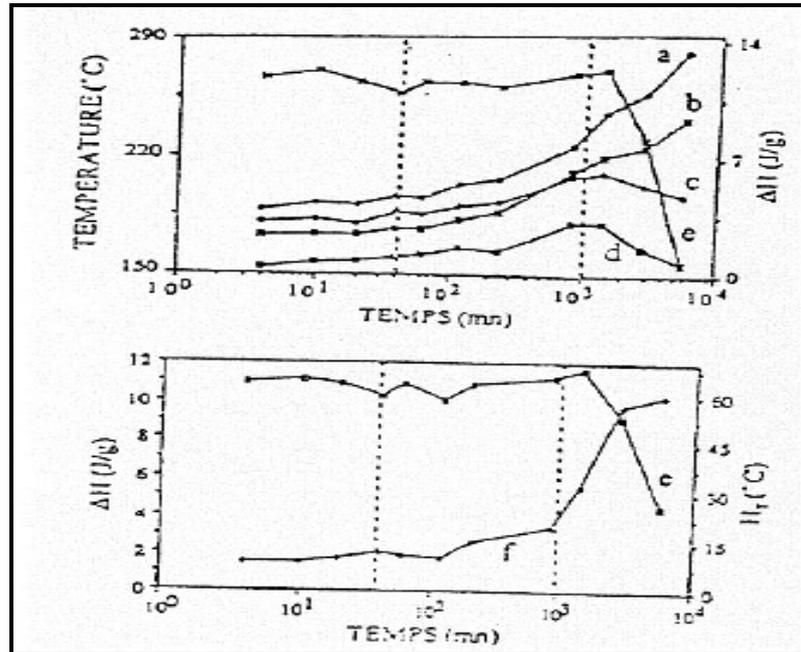
L'AMF est en phase martensitique et on observe un réarrangement par diffusion des atomes, qui les rapproche de leur position d'équilibre. Ce phénomène a pour effet de stabiliser la phase martensitique par diminution de son énergie libre, augmentant ainsi les températures  $M_s$  et  $A_s$ .

Ce mécanisme est d'autant plus important que  $M_s$  est élevée et la conséquence est la limitation des températures de transformation.

##### \*. Vieillessement à long terme:

Ce vieillissement est observé lorsque l'on place l'échantillon à une température austénitique. Au centre de recherche de TREFIMETAUX, des travaux avancés ont été réalisés sur le vieillissement (Clément et al, 1993). Un des alliages étudié est le  $CuAl_{12}Ni_4$  avec une température  $M_s$  après un traitement thermique standard (850 °C pendant 10 min, trempe à l'eau et revenu pendant 10 min) de 170 °C.

Un vieillissement à 240 °C a donné les résultats suivants (Figure I-19).



**Fig. I-19.** Evaluation en fonction du temps, à  $(T_V-M_S)=70^\circ\text{C}$  de : a  $A_b$ , (b)  $A_s$ , (c)  $M_S$ , (d)  $M_F$ , (e)  $\Delta H$  et f  $H_T$ . [22]

On peut observer tout d'abord un premier stade d'une heure où les caractéristiques du cycle sont stables, puis une augmentation constante des températures sans altération de l'étalement de l'hystérésis ; ce deuxième stade peut atteindre 1 000 min.

Finalement, une troisième étape de dégradation générale qui est traduit par une large augmentation de l'hystérésis et une brutale diminution de l'enthalpie de transformation martensitique (l'enthalpie est proportionnelle à la quantité de martensite formée).

L'augmentation des températures durant le deuxième stade est due à la formation de précipités qui apparaissent comme des obstacles à la transformation. Ce phénomène s'amplifie durant le troisième stade, introduisant de plus une forte augmentation de martensite formée)

L'augmentation des températures durant le deuxième stade est due à la formation de précipités qui apparaissent comme des obstacles à la transformation. Ce phénomène s'amplifie durant le troisième stade, introduisant de plus une forte augmentation de l'hystérésis et une inhibition complète de la transformation.

## I. 5. Utilisation technologique et pratiques des AMF :

Les AMF possèdent donc des propriétés singulières par rapport aux matériaux habituellement utilisés dans les applications en ingénierie. Par conséquent, leur utilisation a ouvert la voie à de nouvelles possibilités en terme de conception, permettent notamment d'améliorer la performance d'un système mais également de proposer des solutions innovantes. Cette partie fait un tour d'horizon des applications intégrant les AMF.

### I. 5. 1. Introduction :

La plupart des applications commerciales des AMF peut être répartie en trois grands groupes selon la propriété mis en profit, on distingue ainsi : les systèmes superélastiques, les systèmes d'actionnement à mémoire de forme et les systèmes martensitiques [23] :

- Les systèmes superélastiques sont utilisés pour des applications exigeant une grande flexibilité et une aptitude importante à se déformer. Les AMF peuvent absorber une énergie de déformation importante et la restituer quand la contrainte appliquée est supprimée. L'élasticité des NiTi est approximativement dix fois plus élevée que celle de l'acier. En outre, les alliages NiTi superélastique fournissent une force constante sur un intervalle de déformation assez large.
- Les systèmes d'actionnement à mémoire de forme exploitent comme leur nom indique l'effet mémoire de forme consistant à retrouver une forme particulière par chauffage au-delà des températures de transition. Ce type de système fonctionne à l'état libre de contrainte, permettant de revenir librement à la forme d'origine. Par ailleurs, pour un système de contrainte, les AMF sont capables de développer une force importante visant à restaurer la forme initiale et produisent alors un travail. Les températures de transition de NiTi peuvent être ajustées pour obtenir une activation à une température spécifique. En général, ces températures d'actionnement sont celle du corps humain (applications médicales) ou de l'eau bouillante.
- Les systèmes martensitiques s'appuient sur la transition de phase martensitique qui présente d'excellentes caractéristiques d'amortissement en raison des aptitudes d'absorption d'énergie de la structure de phase twinnée. De plus la phase martensitique du NiTi possède une résistance à la fatigue remarquable notamment si on utilise la transition A  $\leftrightarrow$  R phase.

Ces différents systèmes, basés sur les caractéristiques fondamentales des AMF, intègrent ces éléments sous diverses formes telles que des fils, des tubes, des ressorts ou des films minces. L'ordre de grandeur de ces systèmes varie du micromètre au mètre.

Ces systèmes inscrivent dans des domaines d'exploitation aussi nombreux que variés. Dans un souci de représentativité, les classes d'applications suivantes se dégagent : médical, aérospatial/militaire, industrie, produits de consommation, systèmes de sécurité et Micro Systèmes Mécaniques Electroniques (MEMS).

### I. 5. 2. Applications médicales :

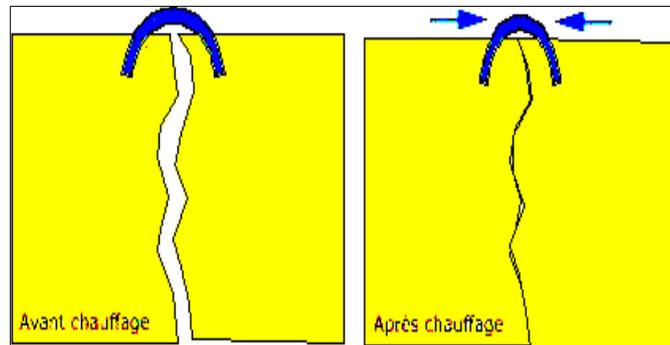
Le succès commercial des AMF trouve principalement son origine dans le domaine médical et bioénergie. La propriété de superélasticité est dans ce cas largement mise à profit. Parmi les principales applications médicales, on peut citer :

- Arche pour appareil dentaire : c'est une des premières applications les plus réussies des AMF. Un fil de NiTi soumis à une déformation exerce une force faible et quasi-constante sur les dents mal-alignées.
- Instruments microchirurgicaux : mettant en avant des qualités telles que la superélasticité et une grande résistance, ces instruments répondent parfaitement aux exigences de précision en chirurgie. De plus, pour des instruments en phase martensitique, les déformations occasionnées lors des opérations recourent lors de la stérilisation. L'exemple de la micropince est également intéressant (figure I-20). D'une taille environ 0.2 mm à 0.4 mm, cette pince est constituée de silicone sur lequel un film mince de NiTiCu est déposé. Un courant électrique très faible permet d'activer les films qui tendent alors à retrouver leur forme, ce qui va fermer la pince sur les anévrismes. La suppression du courant électrique commande ensuite l'ouverture de la pince. Ce mécanisme est également utilisé pour manipuler de très petits éléments dans des environnements extrêmes. (haute ou basse pression, fluides dangereux) [24].



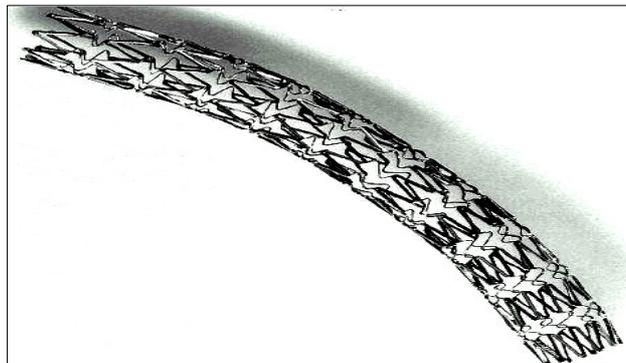
Fig. I-20 : Micropince en silicone et AMF

- Agrafes : ces agrafes de NiTi sont des implants dont le but est de consolider une fracture osseuse en utilisant l'effet mémoire simple sens. Possédant une forme donnée à la température du corps humain (figure I-21), elles permettent à l'os de se ressouder plus facilement [25]



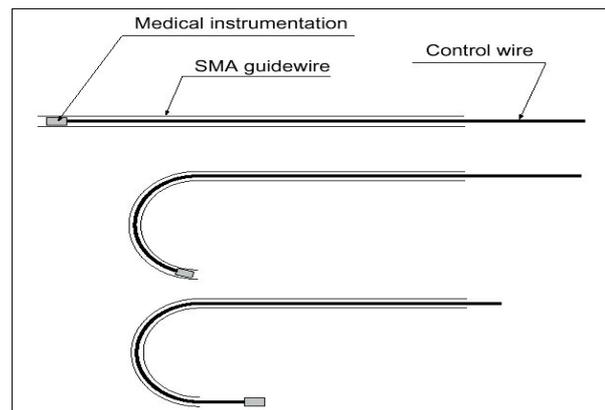
**Fig. I-21** : Réduction de fraction à l'aide d'une agrafe

- Stents : terme technique indiquant les microstructures auto-expansives. Fabriqué en NiTi, ce composant utilise l'effet mémoire simple sens. Possédant une forme allongée facilitant son introduction dans les artères ou des vaisseaux, il se déploie à la température du corps et permet d'en éviter l'obstruction (figure I-22) [26]



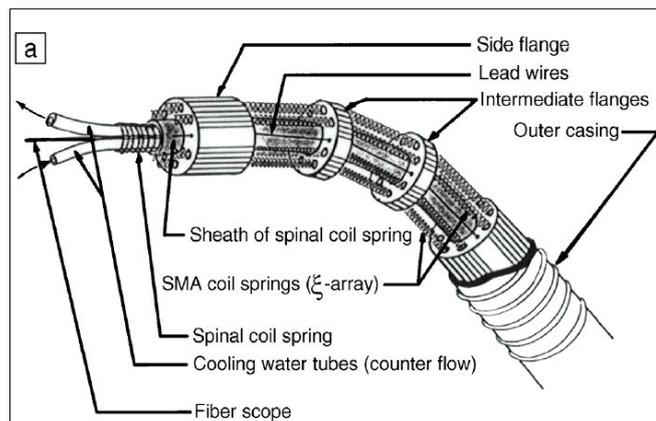
**Fig. I-22** : Stent en NiTi

- Fil de guidage : constitué de NiTi c'est un long fil fin pouvant introduit dans l'organisme afin de permettre un guidage sûr de système de diagnostique ou thérapeutique [27]. La superélasticité permet d'éviter la déformation sous forme de crochet pouvant blesser le patient lors du retrait (figure I-23)



**Fig. I-23** : Fil de guidage d'instruments

- Endoscope : cet appareil possède plusieurs degrés de liberté permettant de diriger la fibre optique dans toutes les directions. Son mouvement est assuré par plusieurs segments d'activateurs en AMF asservis et contrôlés par ordinateur [28].



**Fig. I-24** : Application des AMF à un endoscope actif

D'une manière générale, les applications des AMF dans le domaine médical sont nombreuses tant au niveau de l'instrumentation que des prothèses ou implants, du fait notamment de la biocompatibilité avérée du NiTi.

### I.5. 3. Applications militaires et dans l'aérospatiale :

La NASA fut pionnière en la matière en utilisant largement les AMF dans différents organes des navettes et engins spatiaux. L'aéronautique et l'industrie militaire se sont également intéressées à ce matériau.

- Dispositif de relâchement non-explosif : encore appelé dispositif frangibolt, ce système est utilisé l'aérospatiale pour remplacer les mécanismes de désaccouplement pyrotechnique, dangereux pour les structures. Un cylindre percé de NiTi, initialement comprimé de quelques % est soumis à un courant électrique de sorte qu'il va se dilater et exercer une pression sur un boulon préalablement rainuré, lequel va se rompre et permettre la séparation des structures jointes (figure I-25). Un actionneur de 15 mm de diamètre va ainsi développer une force de l'ordre de  $3.10^5$  N [29].

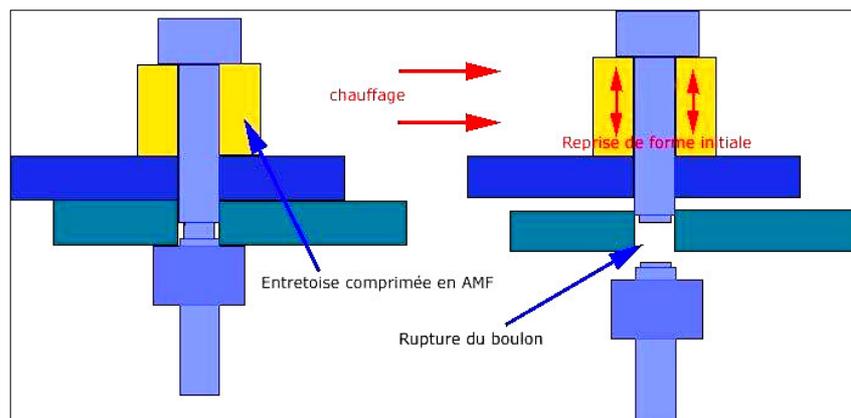
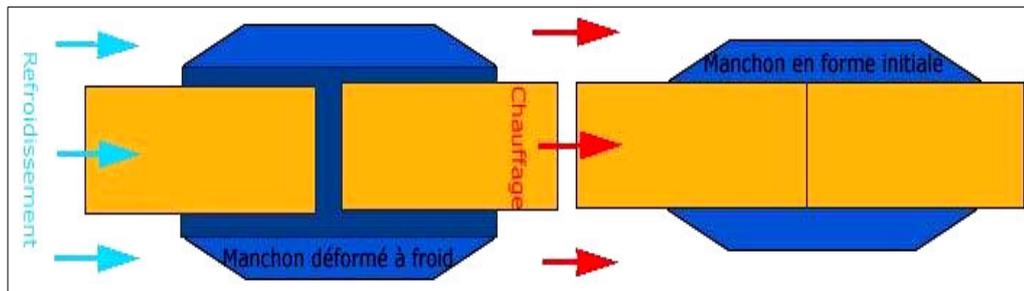


Fig. I-25. Dispositif de relâchement non-explosif

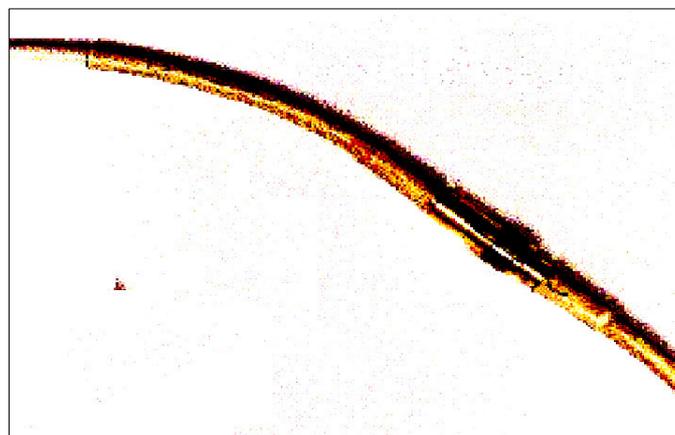
- Déploiement des panneaux solaires : certains panneaux polaires de satellites utilisent l'effet mémoire simple sens de composants en AMF. Dans l'espace de panneau se déploie par activation des éléments en AMF par effet Joule.
- Ouverture d'une trappe sur SOJOURNER : le premier robot envoyé sur Mars possédait un actionneur électrique à mémoire double sens (en nitinol) permettant d'ouvrir une trappe de protection de panneau solaire.
- Manchon d'accouplement : première exploitation des propriétés des AMF, le réel succès des manchons s'explique certainement par le fait que la mémoire de forme était, pour le raccordement de tubes en titane la seule solution. En effet, les circuits hydrauliques des avions de combat F-14 étant en titane, de nombreux problèmes de raccordement se posaient en raison de la mauvaise soudabilité du matériau. Les

manchons en NiTi ont permis de contourner cette difficulté de façon simple et efficace. Au refroidissement, le composant AMF acquiert sa forme basse température (augmentation du diamètre de passage). Avec le retour à la température ambiante, l'AMF retrouve sa forme initiale, générant alors une force de contact responsable du maintien des tubes avec une parfaite étanchéité (figure I-26). [30]



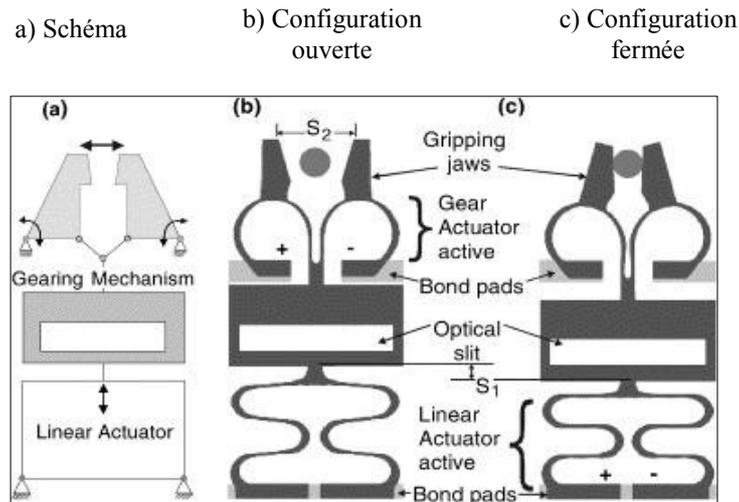
**Fig. I-26.** Principe de fonctionnement d'un manchon en AMF

- Connecteurs électriques : les systèmes de câblage électrique en aérospatiale et dans les applications militaires sont soumis à un environnement où les conditions sont très sévères (variation de température importante, vibrations, humidité, interférence électromagnétique). Le problème se pose au niveau de la connexion des câbles qui doit être étanche et résistante. Un anneau de NiTi, dilaté à froid, exerce une force constante sur les connecteurs de câbles quand il est chauffé, assurant ainsi une étanchéité permanente. Le relâchement des connecteurs est réalisé par un simple refroidissement. (figure I-27) [31]



**Fig. I-27.** Joint de maintien et d'étanchéité pour connecteurs électriques

- Microscope : un actionneur linéaire et deux mâchoires sont liés par un mécanisme transformant le mouvement linéaire de l'actionneur en un mouvement rotatif commandant la fermeture des pinces [32]. Entre le mécanisme pivot et l'actionneur linéaire est réalisée une fente « optique », laquelle est associée un rayon lumineux pour constituer le capteur de position. Cet ensemble a été développé en intégrant des actionneurs AMF en phase totalement martensitique (figure I-28)



**Fig. I-28.** Principe d'une micropince intégrant des actionneurs en AMF sous forme de structure mince

A l'échelle microscopique, des micro-soupapes constituées de silicone et d'un ressort en NiTi ont été conçues pour des systèmes en microfluidique. D'une taille d'un demi-centimètre carré, ces activateurs permettent d'atteindre un déplacement de plus de  $100\mu\text{m}$  pour une force d'un demi-newton. Dans le même ordre d'idée, pour l'analyse chimique et les équipements de contrôle de la température et de la pression, un système de soupape emploie un film mince en AMF soumis à un courant pour obstruer un orifice d'écoulement (figure I-29) [33].

- Connecteurs de tuyaux : alternatif de la soudure qui peut présenter des problèmes de résistance et de réalisation, de tels connecteurs se trouvent dans la phase martensitique.



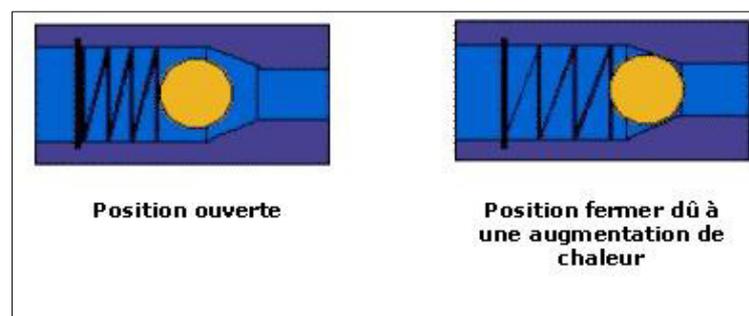
**Fig. I-29.** Micro-soupape employant un film mince en NiTi.

(Dilatée) à une certaine température, et sous l'effet de la chaleur, reviennent à la phase austénitique en se contractant sur les tubes à raccorder.

#### I 5.4. Système de sécurité :

Le changement de phase des AMF, pouvant s'opérer par variation de la température, en fait un candidat idéal pour une exploitation dans les systèmes de sécurité et de détection.

- Trappe d'évacuation de fumée : un actionneur en AMF double sens déclenche l'ouverture de la trappe dès qu'une température critique est dépassée. Le retour à la température normale commande la fermeture de la trappe.
- Valve de circuit de gaz : la température augmentant d'un certain seuil, un ressort en AMF simple sens permet de couper l'arrivée du gaz pour éviter toute explosion (Figure I-30) [34]



**Fig. I-30.** Principe de fonctionnement d'une valve de sécurité utilisant un AMF

- Déclencheur d'extincteur d'incendie : un ressort en AMF se contracte dès qu'une température critique est atteinte, permettant le passage de l'eau.
- Architecture : l'application majeure dans ce domaine est l'utilisation des AMF pour la réalisation de structures antisismiques notamment lors de la réfection de monuments historiques situés dans une zones à risque/
- Alimentaire et paramédical : un thermo-marqueur en AMF permet de détecter la rupture de la chaîne de froid. Lors d'une augmentation de chaleur, un ressort éduqué en AMF se contracte en laissant alors passer une petite bille rouge selon le principe est expliqué sur la figure (I-31) [35].

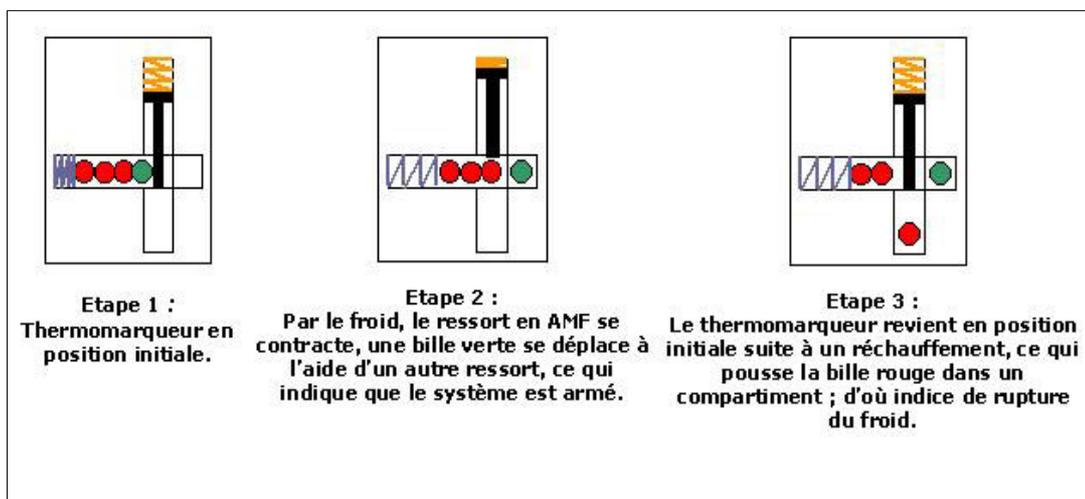


Fig. I-31. Principe de fonctionnement du thermo-marqueur.

### I.5. 5. Produits de consommation :

Les AMF se déclinent également au quotidien. Mettant à profit principalement la caractéristique de superélasticité, les produits de consommation les plus connus sont : les montures de lunettes, les baleines de soutien-gorge, les antennes de téléphone portable, les clubs golf, les thermostats des cafetières et même certains jouets. Par rapport à des matériaux plus classiques, ces différentes applications des AMF gagnent en résistance et flexibilité, et retrouvent leur forme sous l'effet d'une source de chaleur.

### I.5. 6. Les AMF dans les Micro Système Mécanique Electroniques (MEMS) :

Le nickel titane est particulièrement intéressant pour une intégration dans des systèmes de très petites dimension et notamment les Micro Système Mécanique Electroniques LEP00

Des composants tels que des soupapes; des capteurs et des canaux peuvent être intégrés a un système par fabrication sur un même substrat, donnant la possibilité de réaliser des instruments analytiques miniatures: relais, micropositionneures, systèmes mi robotiques:

Ces perspectives ont élargi le champ d'application des AMF. Divers domaines de l'industrie investissent désormais dans cette nouvel voix: l'exemple de la synthèse d'ADN parle de lui-même puisqu' elle consiste notamment a analyser des échantillons de l'ordre du nanolitre

Un tel système nécessite un volume interne minimale imposant une taille très petite des soupapes et des pompes pour un encombrement moindre La (figure I-32), illustre un circuit multi –soupapes conçu dans cette optique la taille du substrat en silicone est de l'ordre du centimètre carré

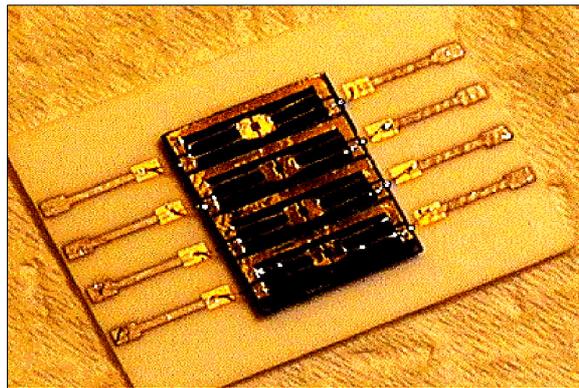


Fig. I-32. Circuit d'activateurs de soupapes en AMF pour l'analyse ADN

**I. 6. Conclusion :**

Les composants en AMF sous la forme de files, tubes, ressorts, et films minces sont aujourd'hui largement représentés dans de nombreux domaines grâce à leur potentiel, Malgré des débuts modestes , le champ d'action des AMF s'est progressivement élargi au cours des dernières années pour atteindre une véritable dimension technologique, Parallèlement à la diminution du coût de fabrication de ce type d'alliage , parfois assez élevé, l'exploitation a logiquement augmenté.

## II. Propriétés des alliages étudiés : CuZnAl, CuBeAl, et NiTi

Dans cette partie du travail, nous allons procéder à une étude complète des matériaux utilisés, (leurs structures, leurs propriétés liées à la transformation martensitique, mais aussi l'influence des traitements thermomécaniques.....).

### II -1 Alliages étudiés (CuZnAl, CuAlBe) et NiTi :

Les alliages (CuZnAl) et (CuAlBe) font partie de ce qu'on appelle les alliages à base de cuivre, on a remarqué que ces derniers constituent les principales grandes familles de ces alliages. Les différents alliages de cette famille possèdent des propriétés et des structures relativement identiques. La *figure II.1* présente une classification des alliages à base cuivre par rapport aux systèmes binaires. Les diagrammes des phases d'équilibre binaires sont montrés sur la *figure II.2*. Dans un certain domaine de composition, ces systèmes présentent une phase  $\beta$  à haute température, aussi appelée phase de *Hume-Rothery*, avec une concentration d'électrons par atome d'environ 1,5. Une trempe à partir de cette phase permet d'obtenir la phase  $\beta$  métastable à basse température. Un refroidissement subséquent donne lieu à transformation de phase martensitique. La température de transformation  $M_S$  et le type de martensite dépendent de la composition chimique des alliages, comme l'illustre la *figure II.2*. La température de transformation martensitique peut être modifiée avec l'addition d'un troisième élément chimique. Pour le système Cu-Zn, cette addition a pour objectif d'augmenter la température de transformation, par exemple addition d'aluminium (*figure II.2 a*), et pour le système Cu-Al de la diminuer, par exemple l'addition de béryllium (*figure II 2.b*).

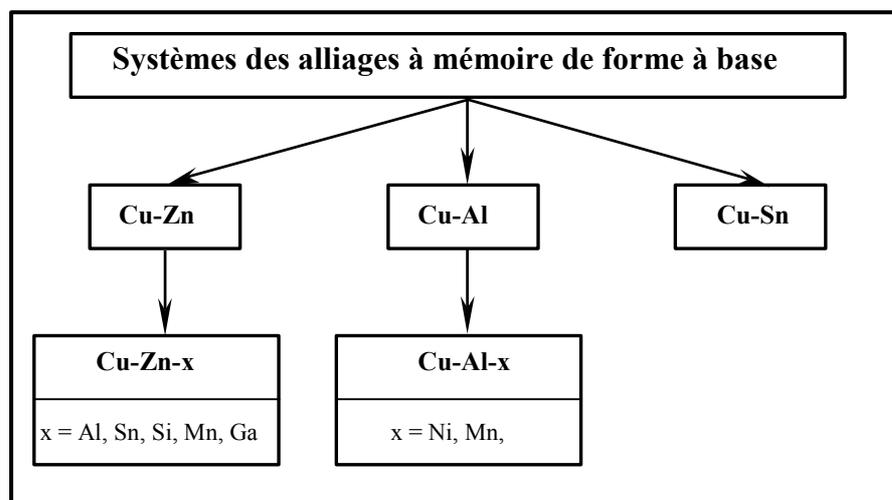
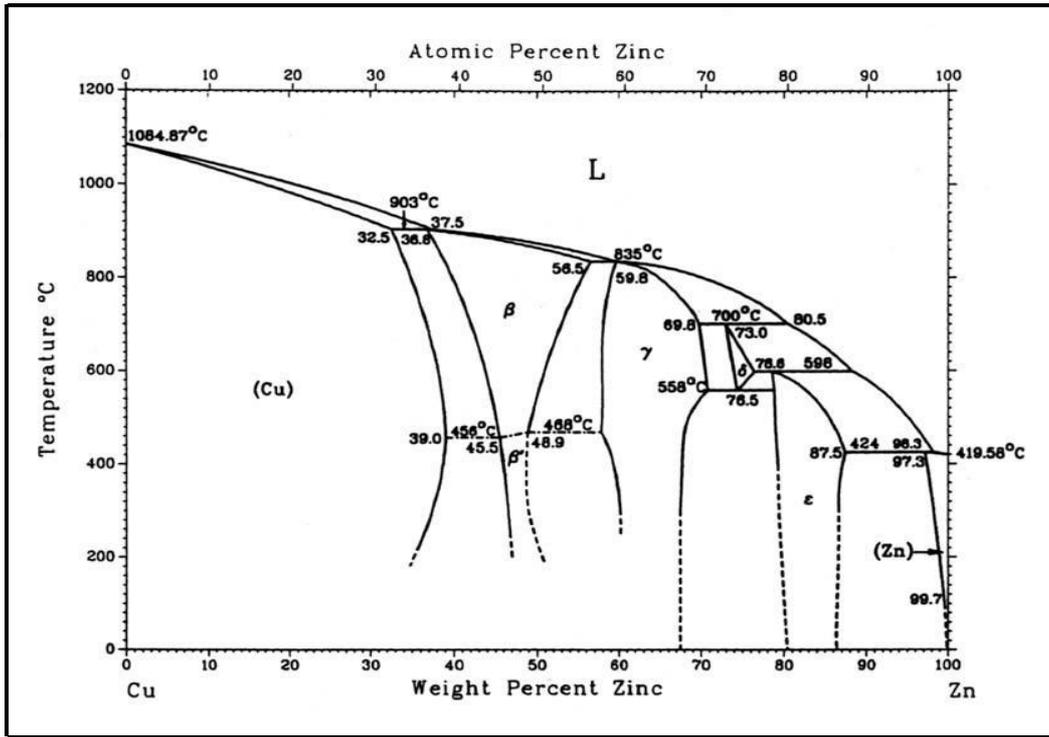
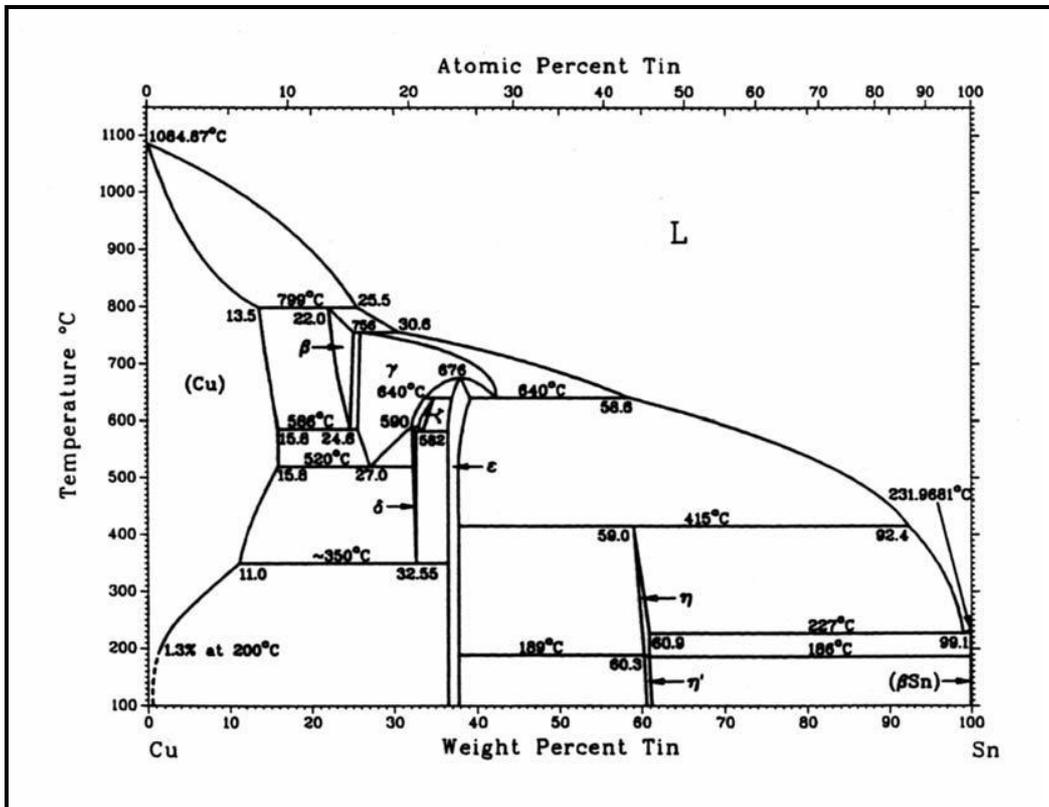


Figure II.1. Classification de la famille des alliages à base cuivre.



a) Diagramme binaire du système Cu-Al [1].

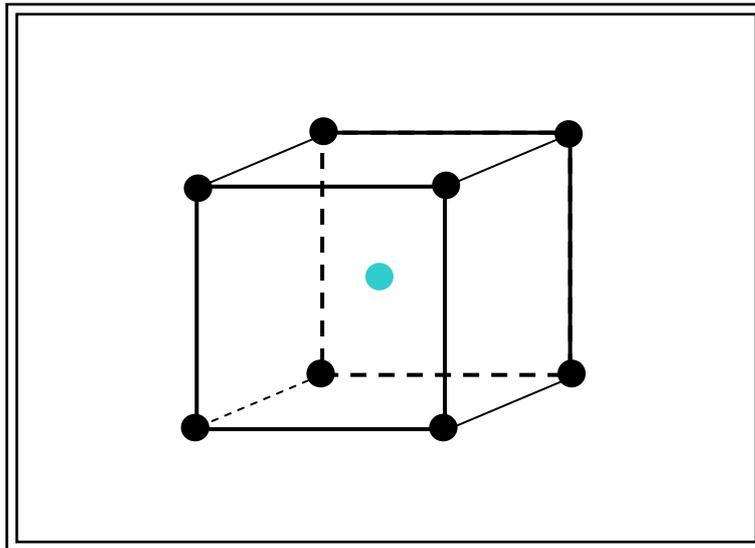


b) Diagramme binaire du système Cu-Sn

Figure II.2. Diagrammes binaires des phases d'équilibre des systèmes: a) Cu-Al; b) Cu-Sn [1].

### II-1-1 l'alliage CuZnAl :

Pour une meilleure assimilation, allons voir l'alliage CuZn en premier lieu. L'alliage **CuZn**, de composition équiatomique, est de structure  $\beta$  (C.C) qui s'ordonne en dessus de 700–750K pour donner la structure  $B_2$  de type (Cs-Cl) (figure II-1) [2]. La transformation martensitique ne se produisant qu'à partir de la phase  $\beta$  (c.c) qui n'est stable qu'à haute température, il est nécessaire de tremper les échantillons pour garder cette phase à l'ambiante. Cette phase  $\beta$  (C.C) présente une transformation martensitique pour des concentrations en zinc situées entre 38% et 50% de la fraction atomique. C'est une phase très fragile, et dure, elle se décompose en un mélange ( $\alpha + \beta$ ) entre 1123 et 873K selon la composition de l'alliage. Le domaine d'existence de cette phase est illustré sur la (figure II-3).



**Fig. II-3:** Structure ordonnée  $B_2$  (type CsCl) [2].

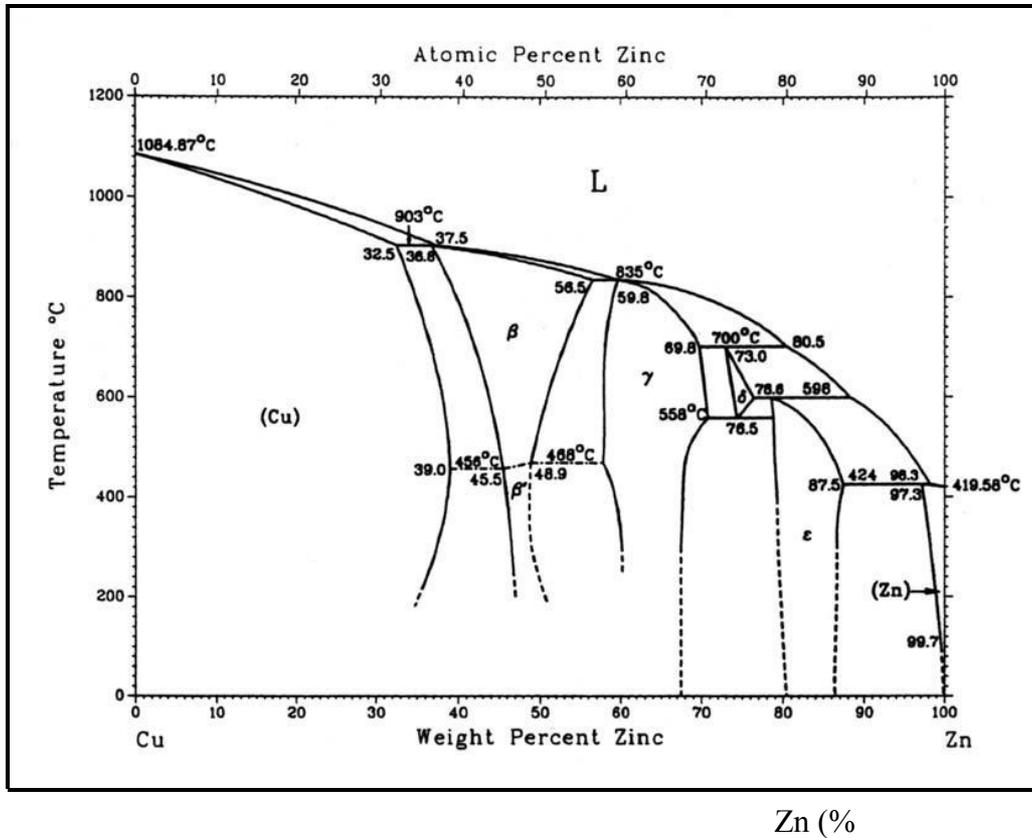


Fig. II-4: Diagramme d'équilibre Cu-Zn. [1].

Dans le but d'étudier cet alliage, il est préférable de le présenter. La difficulté d'obtenir des alliages possédant un effet mémoire de forme (EMF) dans la famille des alliages binaires CuZn a conduit à développer ce type d'alliage. Cependant, l'addition de l'aluminium en faible quantité dans le système binaire CuZn permet d'une part, d'avoir la transformation martensitique sur une gamme de température beaucoup plus large, et d'autre part de pouvoir choisir la température de transformation  $M_s$  (figure II-4), tout en conservant des conditions métallurgiques intéressantes (élaboration, usinabilité, trempe). Un inconvénient majeur de ce type d'alliage est leur sensibilité au vieillissement (maintien prolongé à une température donnée). L'adjonction de Ni dans le système ternaire CuZnAl permet d'améliorer la trempabilité et la tenue au vieillissement [1].

### II-1-1-1. Structure et diagramme d'équilibre de l'alliage CuZnAl:

Dans les alliages ternaires, l'austénite (phase  $\beta$ ) est de structure cubique centrée (C.C), métastable à basse température comme le montre la figure II-5 [3] concernant les coupes de diagramme ternaire CuZnAl. Cette figure présente le domaine d'existence de la phase  $\beta$  en fonction de la concentration d'ajout d'aluminium dans le laiton (CuZn). La phase  $\beta$  peut présenter trois transitions d'ordre différent en fonction de la température: type  $B_2$ , type  $DO_3$  et type de Heusler  $L2_1$  qui correspondent au placement préférentiel de certains atomes sur certains nœuds du réseau (figures II-3 et II-6). La différence entre les deux types d'ordres  $DO_3$  et  $L2_1$  se situe essentiellement au niveau de la nature des atomes en présence.

A haute température (inférieure à  $600^\circ\text{C}$ ), en plus de la phase austénitique  $\beta$ , on note la présence des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  bien mises en évidence sur le diagramme de phase. La phase  $\alpha$  est de structure C.F.C très malléable, par contre la phase  $\gamma$  est une phase de structure ordonnée complexe et très fragile.

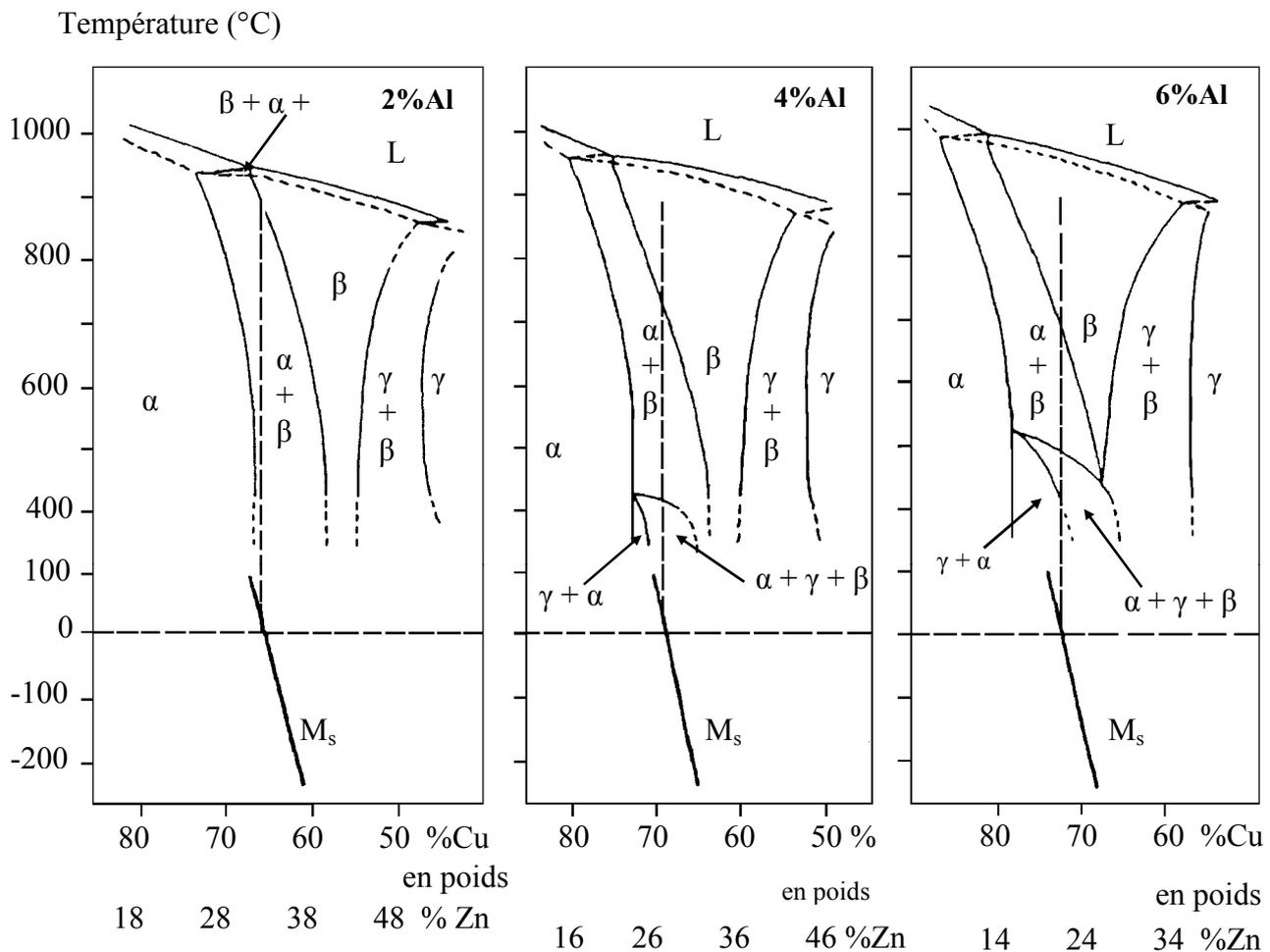


Fig. II 5 Coupes de diagrammes ternaires de Cu-Zn-Al pour différents taux d'Al [3]. 40  
 ——— Courbes donnant les valeurs de  $M_s$ .

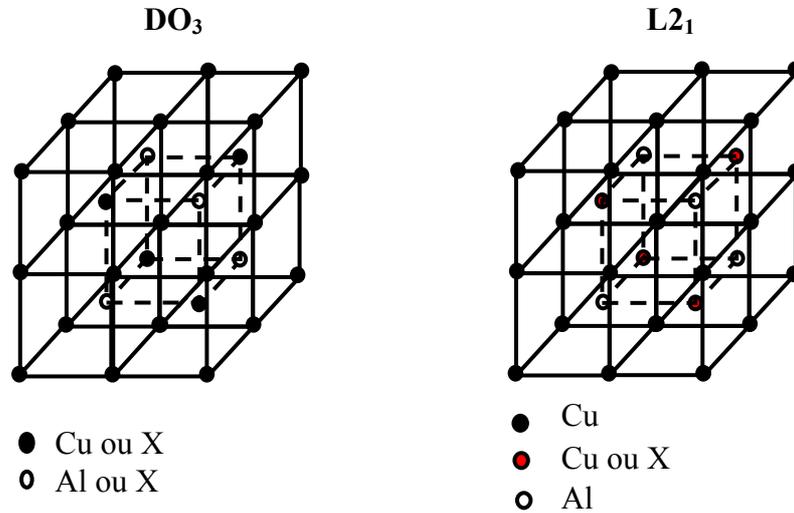
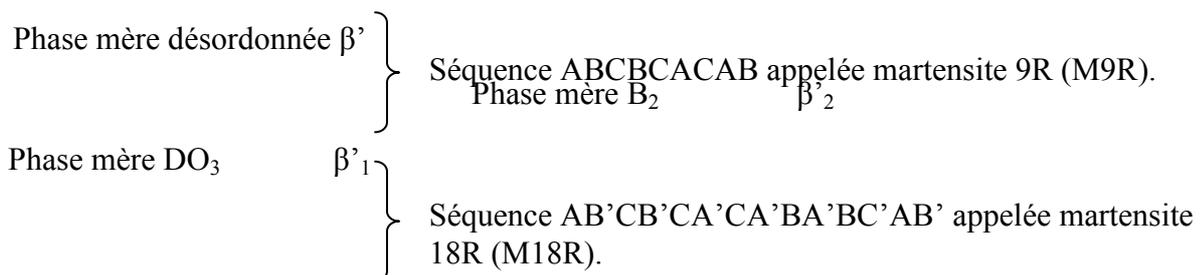


Fig. II-6: Structures ordonnées  $DO_3$  (type  $Fe_3Al$ ) et  $L2_1$ .

### II-1-1-2. Aspect cristallographique:

Selon la composition et l'état ordonné de la phase mère, la phase martensitique d'un alliage CuZnAl peut se présenter sous trois formes différentes correspondant à des empilements différents:

- ❖ La martensite  $\alpha'$  est de structure cubique à face centrée maclée. Elle est présente dans les alliages contenant peu ou pas d'aluminium.
- ❖ La martensite  $\gamma'$ , se produit pour des alliages riches en aluminium et correspond à un empilement (AB) (hexagonal compact) et possède une microstructure maclée. Cette martensite peut présenter des fautes d'empilement internes.
- ❖ La martensite  $\beta'$ , obtenue pour des alliages dont la teneur en aluminium est intermédiaire, correspond à un empilement ABCBCACAB et selon l'ordre de la phase mère, différents symboles lui sont attribués (figure II-7).



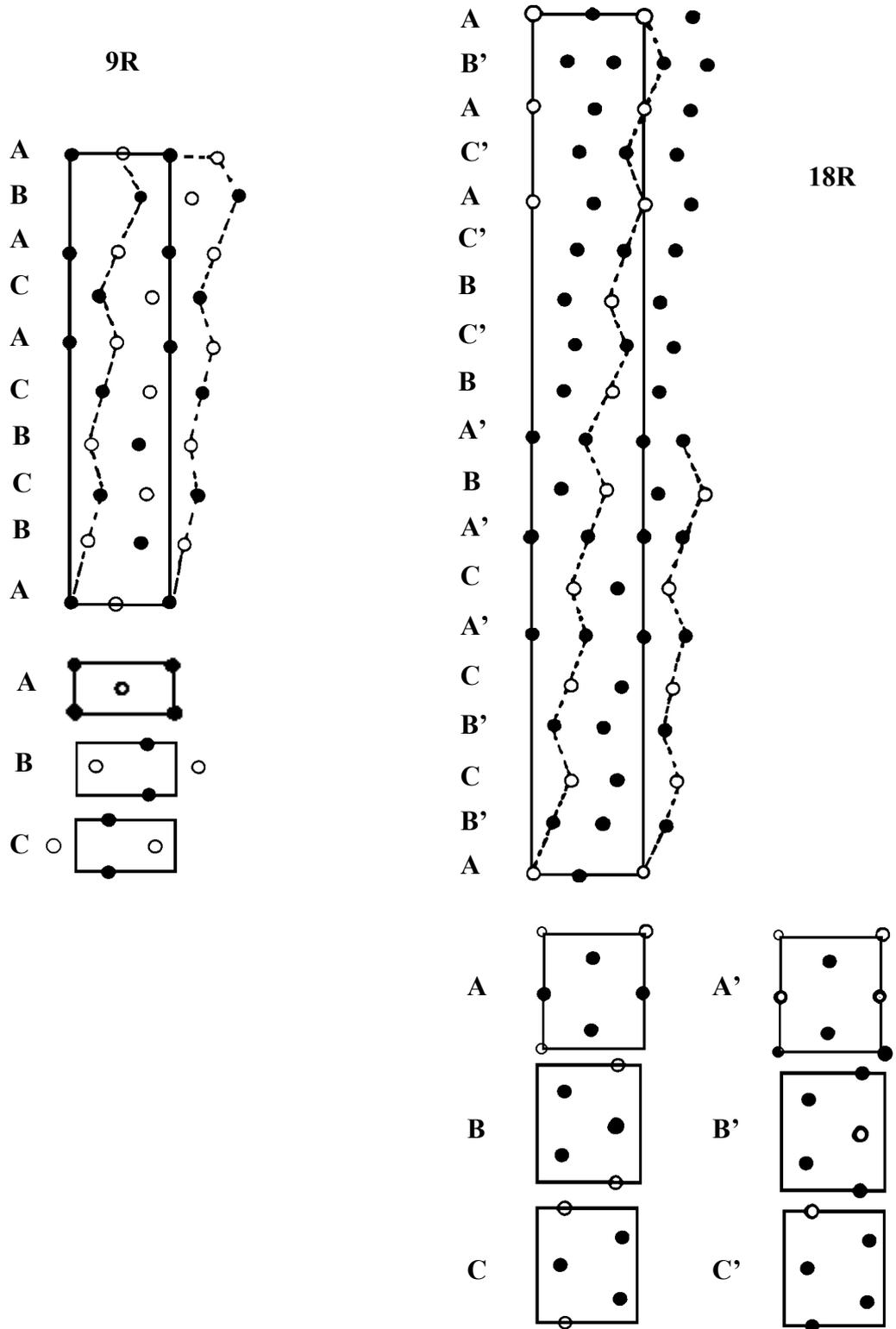
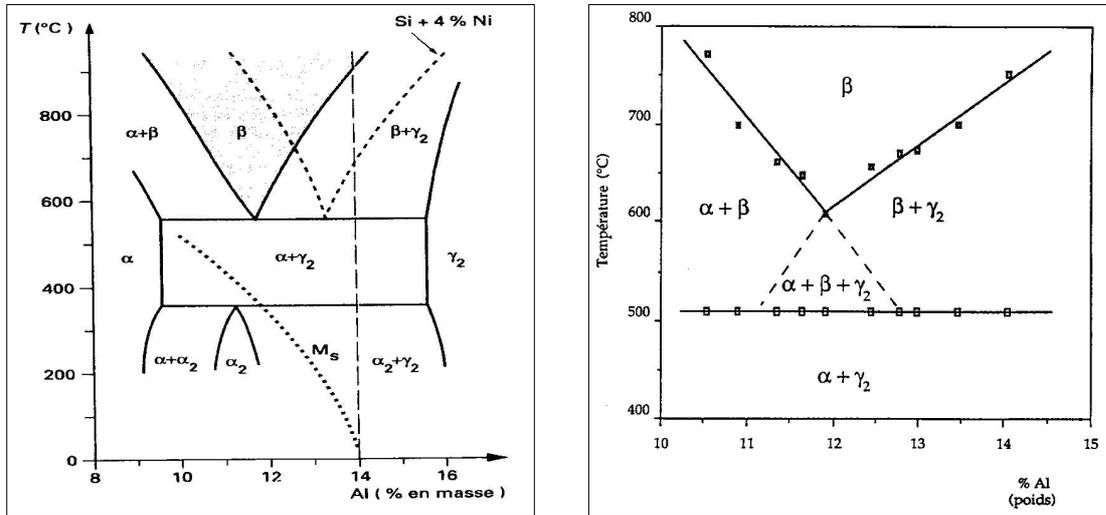


Fig. II-7: Structures 9R et 18R correspondant à des alliages B<sub>2</sub> et DO<sub>3</sub> respectivement [4].

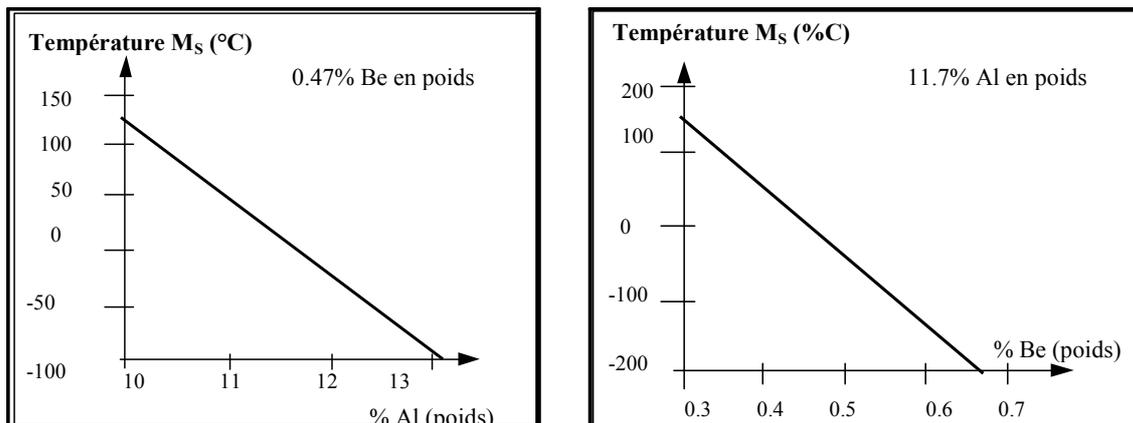
## II-2 l'alliage CuAlBe :

Dans le cas du système Cu-Al, les températures de  $M_S$  sont trop élevées, par exemple la composition eutectoïde 11,8% Al en masse se transforme vers 350°C. Ce système présente un autre problème qui doit être contourné, la concentration d'aluminium est responsable de la résistance mécanique de ces alliages [5], [6]. Une faible concentration en aluminium induit une martensite désordonnée ( $\alpha'$  et/ou  $\beta'$ ). Pour des concentrations riches en aluminium, (il y a formation de précipités) apparaissent des précipités  $\gamma_2$  et la formation de la martensite  $\gamma'$  qui fragilisent l'alliage. La *figure II.8.a* présente les modifications du système Cu-Al après l'addition de 4% en nickel. Le domaine de stabilité de la phase  $\beta$  se trouve déplacé vers les concentrations riches en aluminium, avec une diminution du  $M_S$  d'environ 200°C (courbe en pointillés sur la *figure II.8.a*). L'addition de nickel doit être limitée à 5% en poids pour éviter la formation de précipités très fragiles de Ni-Al. Du fait de ces impératifs sur les concentrations, la température de transformation martensitique des alliages industriels du Cu-Al-Ni se trouve limitée entre 50 et 200°C, avec compositions de 13-14% Al et 3-4% Ni [7].

L'emploi du béryllium sur le système Cu-Al est une alternative pour éliminer ces problèmes. L'étude de *Prawdzik et al.* a démontré que l'addition du béryllium abaisse les températures du  $M_S$  [8]. Plus tard, *Hyguchi et al.* mesurent plusieurs propriétés pour ces alliages ternaires, et déterminent une équation de la dépendance du  $M_S$  en fonction de la composition [9]. *Belkahla* a étudié les influences de l'adjonction du béryllium sur le diagramme d'équilibre Cu-Al et sur la température de transformation martensitique [10]. Les faibles quantités de béryllium utilisées ne changent pratiquement pas le domaine de stabilité thermique de la phase  $\beta$  et ne modifie pas la nature de la transformation martensitique, mais diminuent considérablement les températures de transformation (*figure II.8.b*). Il a vérifié que la température  $M_S$  dépendait linéairement des concentrations d'aluminium et de béryllium. (*Figure II.9*). Il a aussi établi une nouvelle expression pour l'estimation de la température  $M_S$  en fonction de la composition en poids de l'alliage.  $M_S = 1245 - 71 \%Al - 893 \%Be$



**Fig. II-8** : Diagrammes de phases partielles du système Cu-Al. **a)** Addition de 4% nickel /8/, **b)** Addition de 0,47% béryllium [10].



**Figure II-9.** Variation de la température  $M_S$  en fonction de la composition : **a)** 0,47% Be; **b)** 11,7% Al [10].

Les études sur les réactions de précipitations par traitements isothermes des alliages Cu-Al-Be ont été effectuées par *Flores-Zuniga*, qui propose un diagramme temps- température-précipitation (*figure II.10*) [11]. Les transformations de mise en ordre ont été étudiées par *Jurado* [12]. Elle a émis l'hypothèse que les alliages Cu-Al-Be subissent une seule transition d'ordre ( $A2 \Rightarrow DO_3$ ), pour des températures d'environ 500°C. La transition  $A2 \Rightarrow B2$  des alliages à base cuivre ne peut pas être évitée, même en effectuant une trempe rapide. Pour la plupart des alliages ternaires du système Cu-Al cette transition s'effectue à haute température ( $\approx 700^\circ\text{C}$ ) [13]. Les mesures de diffraction réalisées par *Moreau*

indiquent que la phase mère du Cu-Al-Be doit s'ordonner plutôt en  $L2_1$  [13]. Si l'ordre est  $DO_3$  les atomes de béryllium n'auraient pas de sites préférentiels et seraient distribués au hasard. Il a vérifié que les atomes de béryllium se placent préférentiellement de façon à compléter les sites B ou C dans la structure *d'Heusler* (figure II-10).

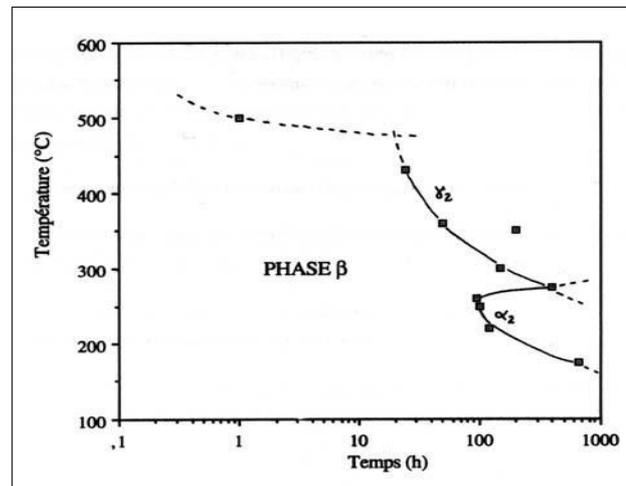


Fig. II-10 : Diagramme temps-température-précipitation pour les alliages Cu-Al-Be [11].

### II-2-1 Influence des traitements thermiques :

Les microstructures des métaux et alliages sont très sensibles à l'histoire thermomécanique. Les traitements thermiques agissent directement sur les propriétés métallurgiques, physiques et mécaniques des alliages à mémoire de forme. Les traitements affectent la concentration des lacunes, les réactions de remise en ordre et peuvent promouvoir des réactions de précipitation. Les changements de ces facteurs peuvent favoriser la stabilisation martensitique.

Pour présenter les propriétés de mémoire de forme, les alliages à base cuivre doivent subir à un traitement de « *betatisation* ». Le traitement consiste dans une trempe à partir de la phase  $\beta$  promouvant des modifications structurales, comme schématisé sur la figure II-11. Pendant la trempe, l'alliage passe généralement par deux transitions ordre-désordre. Après la trempe, les échantillons peuvent se présenter en phase austénitique, martensitique ou mixte, en fonction de la composition chimique et de la température du milieu extérieur. Ces phases contiennent une sursaturation de lacunes de trempe qui peuvent assister et/ou favoriser des phénomènes contrôlés par la diffusion.

Le vieillissement de l'échantillon en phase austénitique favorise l'élimination des lacunes en sursaturation et l'augmentation du degré d'ordre de la phase métastable  $\beta$  (figure II-9 étape **A**). Les échantillons trempés directement en phase martensitique peuvent être soumis à ces mêmes processus par un revenu au-dessus du  $M_F$  (chauffage rapide - figure II-9- étape **B**). La martensite produite par ces étapes est appelée « normale » ou « thermoélastique ». Le vieillissement de l'échantillon en phase martensitique ou d'une retransformation par chauffage lent conduisent au phénomène de la stabilisation martensitique (figure II-9- étapes **C** et **D**). Dans ces deux cas, l'austénite aurait un ordre hérité de la martensite stabilisée. Les hypothèses des causes de ce phénomène seront décrites dans la section suivante. Le vieillissement en phase austénitique à températures relativement élevées propice la précipitation de particules ( $\alpha$  et  $\gamma$ ). En résumé, les effets de la stabilisation peuvent être évités ou minimisés par un vieillissement en phase austénitique (au-dessus de  $A_F$ ) immédiatement après la trempe, afin d'éliminer les lacunes et établir l'ordre à long distance.

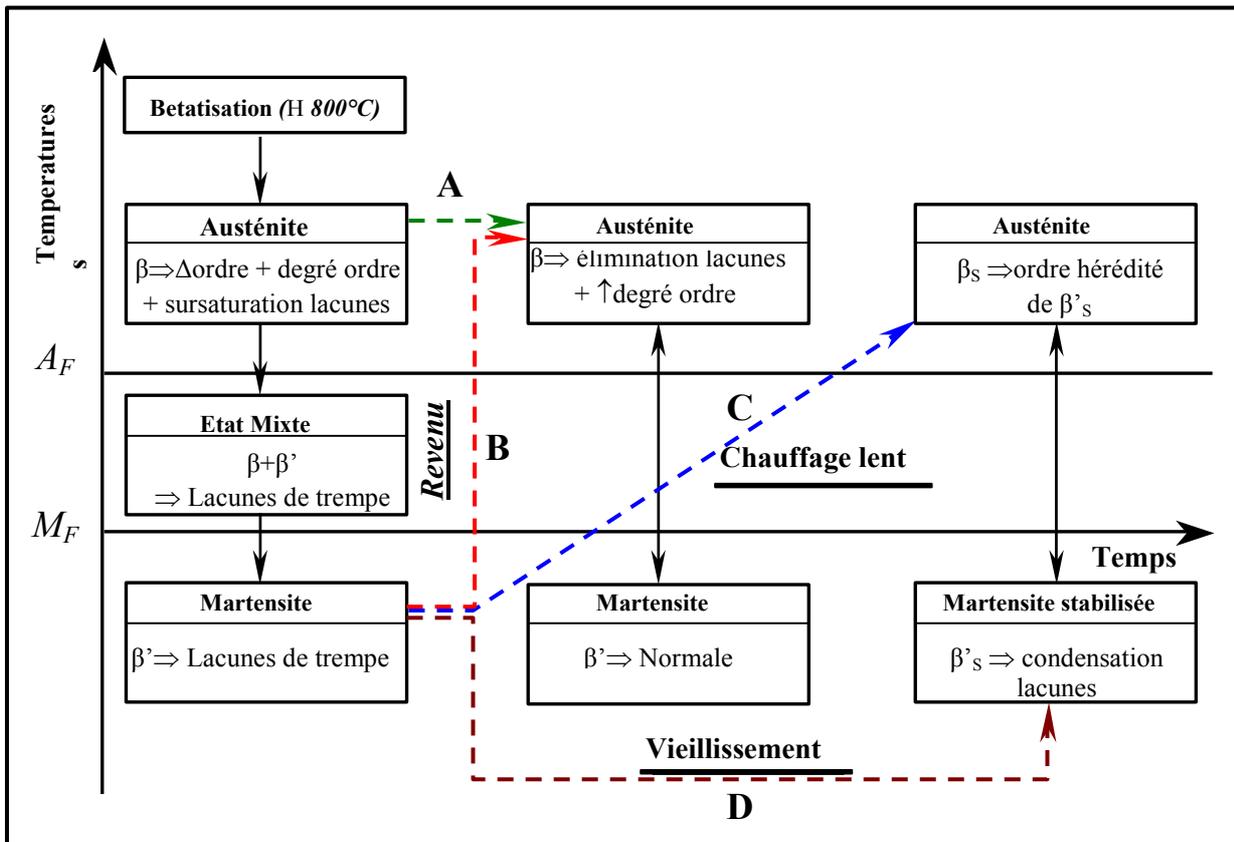


Fig. II-11. Schématisation des traitements thermiques et de leur influence sur les structures des alliages à base cuivre.

### II-3 L'alliage TiNi

Dans le cas du composé intermétallique TiNi, les propriétés d'effet mémoire apparaissent pour une composition proche de la composition stœchiométrique 50/50.

Essentiellement, le TiNi possède une structure ordonnée  $B_2$  (type CsCl) et une température de mise en ordre de 900°C.

La phase  $\beta$  est stable jusqu'à de très basses températures et aucune trempe ne s'avère nécessaire dans ce cas bien précis (figure II-12 a). Par contre, dès que la quantité de Nickel devient inférieure à 50%, la phase  $\beta$  n'est jamais seule. On obtient alors une phase ( $\beta + Ti_2Ni$ ) et  $M_s$  ne dépend plus de la composition (figure II-12 b). Quand la quantité de Nickel dépasse 50%, la température  $M_s$  diminue quand la concentration de Nickel augmente. La martensite apparaît à partir d'une température  $M_s$ , toujours inférieure à 70°C. Elle possède une structure compacte mais on peut voir également, selon les températures de transformation, les structures 2H, 4H( ABCB), 9R, 18R.

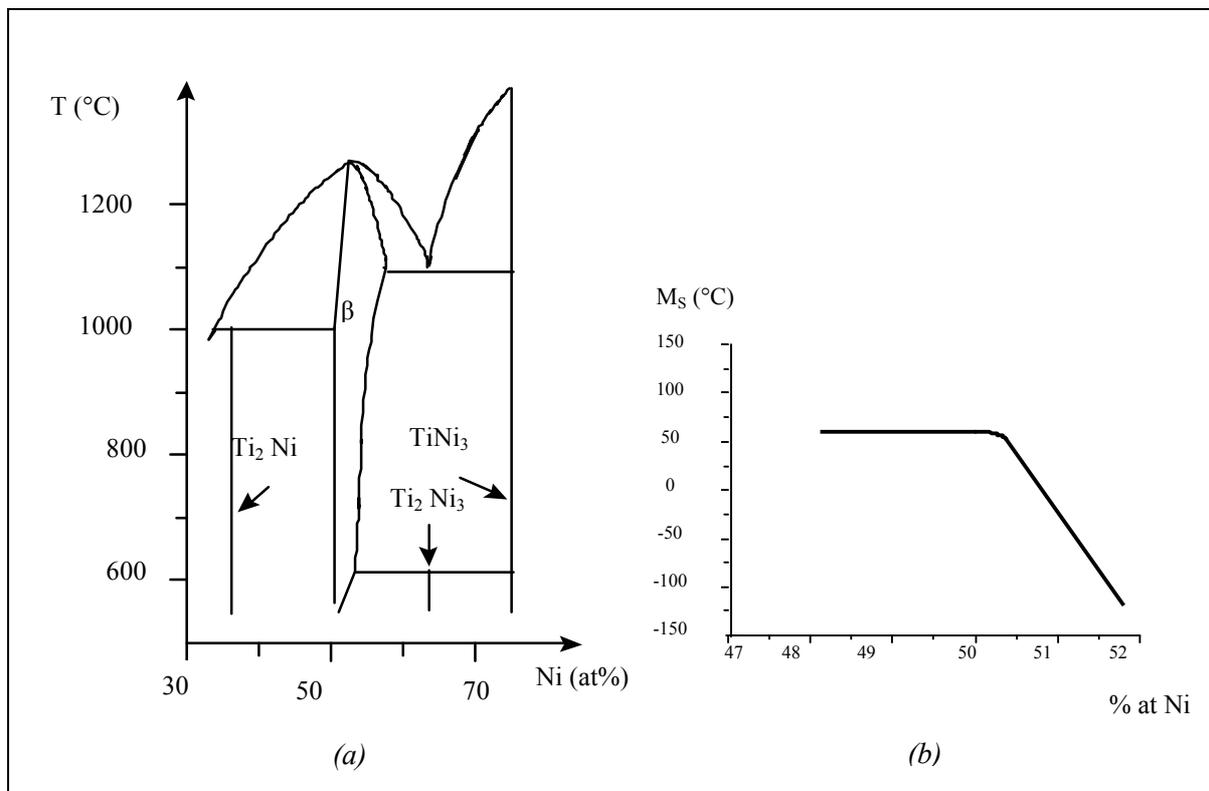


Fig. II-12. (a) Diagramme de phase du TiNi.

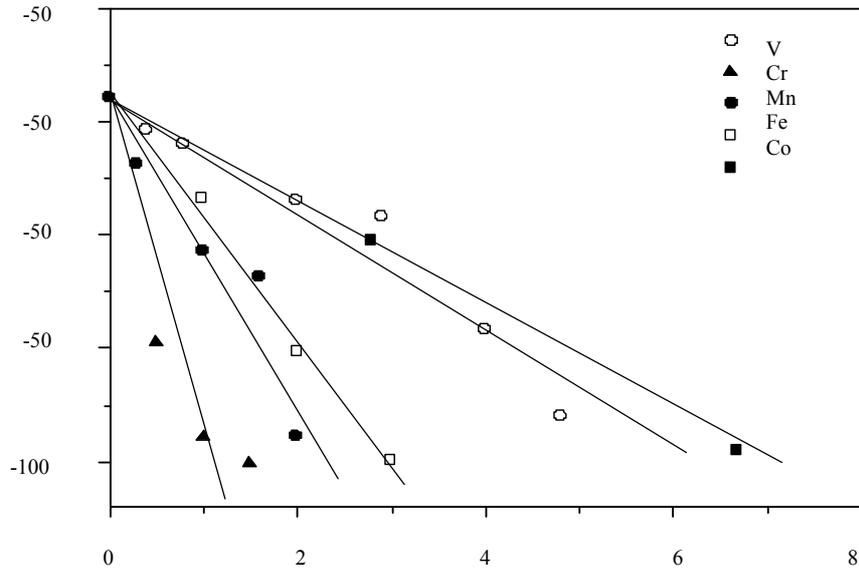
(b) Influence de la quantité de Nickel sur la température  $M_s$  [14]

Lorsque la concentration en Ni est inférieure à 50at%, la température  $M_s$  est pratiquement constante. Ceci peut être expliqué par la présence du mélange ( $Ti_2Ni + \beta 50-50$ ) à haute température et la solution solide conserve la même température de transformation alors que les précipités de  $Ti_2Ni$  peuvent être considérés comme inertes. Pour la composition surstoéchiométrique en Ni, la température  $M_s$  évolue vers les basses températures (fig. II-12 *b*).

#### II.4 Effet des éléments d'addition.

L'ajout d'un troisième élément peut modifier les propriétés mécaniques, ainsi que les températures de transformation. Par exemple, l'ajout de Fer ou de Chrome fait diminuer les températures de transformation, l'ajout de Cuivre fait diminuer l'hystérésis et les contraintes de déformation de la martensite. Dans ce cas, les effets sont dus à la substitution d'un troisième élément métallique soit au Ti soit au Ni. L'intérêt majeur est d'abaisser ou d'augmenter les températures de transformations suivant le domaine d'application. Une discussion assez générale sur les effets liés à l'adjonction d'un troisième élément a été faite par Kolomytsev (Kolomytsev, 1994). Honma et al. ont montré que l'ajout des éléments de transition de la série 3d (V, Cr, Mn, Fe et Co) baisse la température  $M_s$  (figure II.13). Par exemple, le fer diminue la température  $M_s$  de  $52^\circ C/at\%Fe$  (Honma et al., 1979).

Des études plus récentes menées par Jordan et Larnicol sur l'effet du Co et qui montrent notamment la diminution de la température  $M_s$  (Jordan, 1993 ; Larnicol, 1998). L'ajout du Cu influe moins sensiblement la température  $M_s$ , elle oscille entre  $45^\circ C$  et  $75^\circ C$  selon la composition (Tsuji et Nomura, 1990). Olier montre que les éléments Zr et Hf permettent d'augmenter significativement la température  $M_s$  jusqu'à  $200^\circ C$  (Olier, 1995). Il faut noter que, ces éléments d'addition influencent non seulement le comportement de la transformation mais aussi le comportement mécanique (fragilité notamment).



**Fig. II.13** : Effet des additifs en métal de la transition 3d sur la température Ms d'après Honma et al. 1979. [15].

La transformation martensitique se produit parfois en deux étapes :

Austénite – Martensite

Austénite – phase R – Martensite

Le biais d'une phase R, de structure rhomboédrique, instable au-delà d'une contrainte critique. Ceci peut arriver dans trois cas:

- $\frac{3}{4}$  présence de Fer comme troisième élément,
- $\frac{3}{4}$  lors d'un traitement thermomécanique approprié,
- $\frac{3}{4}$  présence de précipités riches en Ni [16]

#### II.4.1 Traitements thermomécaniques

Comme il a été déjà évoqué, les alliages Ti-Ni sont fortement sensibles à la composition chimique. Toutefois, ils dépendent non seulement de ce paramètre intrinsèque mais aussi de l'histoire thermomécanique. Les traitements thermomécaniques peuvent impliquer trois transformations à l'état solide (Hornbogen, 1979) :

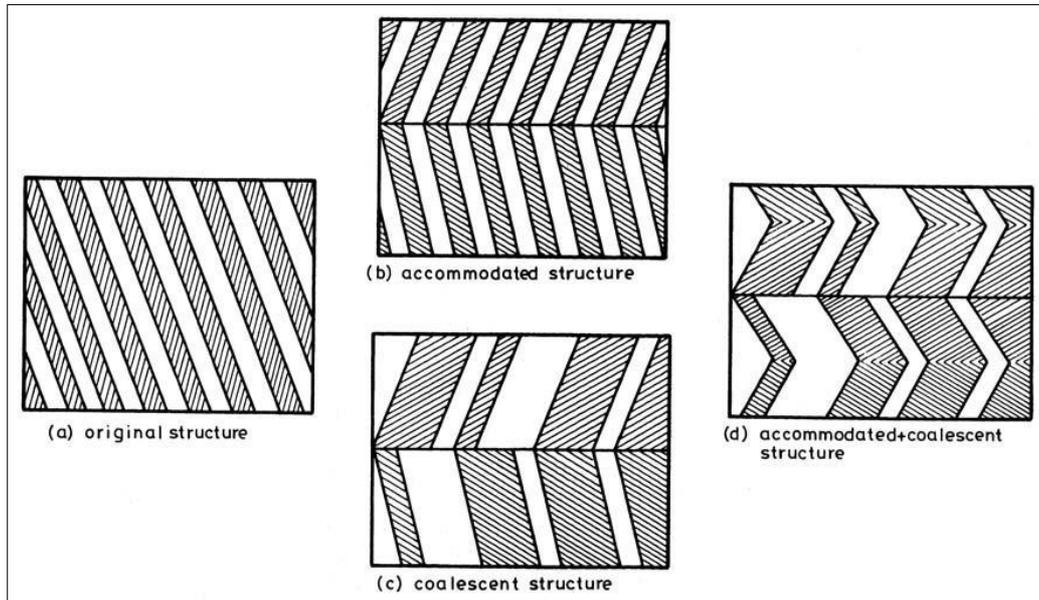
- a) un changement local de la composition chimique (précipitation),
- b) un processus partiel ou total d'annihilation de défauts (restauration, recristallisation),
- c) une transformation structurale de phase.

Les alliages Ti-Ni peuvent présenter une combinaison de ces trois réactions. L'annihilation des défauts par restauration et recristallisation ou le début et la dissolution des précipitations sont d'importance spéciale pour les propriétés structurales (par exemple la dureté) et les propriétés fonctionnelles (par exemple les températures de transformation). Plusieurs traitements thermomécaniques sont envisagés selon la réaction recherchée.

#### II.4.2 Cyclage thermique et thermomécanique

Le cyclage thermique (sans contrainte appliquée) et thermomécanique (avec contrainte appliquée) impliquent la réaction (c). Sur ce point, les observations expérimentales montrent un changement microstructural dû à l'introduction des dislocations. Leur densité augmente avec le nombre de cycles. Ce changement se traduit par l'apparition d'une transformation en deux étapes au refroidissement (austénite  $\rightarrow$  phase R  $\rightarrow$  martensite) (Miyazaki et al., 1986(a) ; Matsumoto, 1991 ; Deborde, 1996 ; Wu et al., 1999 ; Chouf et al., 2000). D'autres auteurs se sont intéressés à l'effet de cyclage sur les propriétés mécaniques. De Araujo, 1999 a montré que le cyclage thermomécanique jusqu'à une certaine contrainte appliquée (75 et 125 MPa) fait augmenter l'EMDSA de l'alliage Ti-Ni-Cu avec 5at% Cu. Cet effet se dégrade après 20 cycles et pour une contrainte appliquée plus forte (350 MPa). Le changement des caractéristiques pseudoélastiques de l'alliage base Ti-Ni a été étudié par Miyazaki et ses collaborateurs. Ces auteurs ont montré que la contrainte critique d'induction de la martensite et l'hystérésis ont tendance à décroître avec l'augmentation du nombre de cycles (Miyazaki et al. 1986(b)).

la martensite présente plusieurs morphologies illustrées par la figure II.14 (Lin et al. 1991). La microstructure contient alors une densité importante de défauts qui entraînent un durcissement (Rozner et Buehler, 1966). Ceci affecte la température  $M_s$  et par conséquent, induit la phase R (Miyazaki et Otsuka, 1986 ; Todoroki et Tamura, 1987 ; Okamoto et al., 1988). Il en résulte également une modification des propriétés mécaniques. Il s'agit d'une diminution du plateau lié à la transformation SIM "martensite induite sous contrainte" ou même une disparition complète du plateau pour un taux de déformation élevé. L'effet se traduit par une difficulté du processus accommodation/réorientation des variantes de martensite (Lin et Wu, 1994).



**Fig. I.14** : Illustration des morphologies de la martensite dans un alliage Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> après différents stades de déformation d'après Lin et Wu, 1994. (a) structure originale non déformée, (b) structure accommodée, (c) structure coalescente, (d) structure accommodée et coalescente. [17].

### III Technique d'élaboration des échantillons :

Pour la synthèse des échantillons (CuZnAl), on a opté à une méthode très rapide et efficace appelée procédé SHS (*self-propagating high- temperature synthesis*). Nous allons parler de ce procédé et ses principaux aspects.

#### III-1-. Processus SHS:

##### III-1-1. Aspect général de la méthode:

La méthode SHS (*self-propagating high- temperature synthesis*) consiste à amorcer une réaction chimique exothermique par un apport local de chaleur dans un mélange de réactifs sous forme de poudre libre ou compactée. Cette méthode puissante présente plusieurs avantages pratiques et économiques, suffisants pour supplanter les procédés conventionnels: temps d'élaboration très court, grande pureté, basse consommation d'énergie et un équipement réduit. L'énergie dégagée est suffisante pour que la réaction s'auto entretient jusqu'à la transformation totale des réactifs. [1]. (figure III-1) [2].

Donc, si l'on amorce la réaction non pas dans l'ensemble d'un échantillon, mais sur l'une de ses extrémités, la réaction amorcée va dégager une chaleur importante, chauffer l'intérieur de l'échantillon, faire réagir une couche supplémentaire, qui elle même chauffera une autre couche un peu plus à cœur de l'échantillon et nous avons donc une onde de chaleur, parallèle à une onde de réaction chimique, qui va se propager tout au long de l'échantillon jusqu'à transformation complète des réactifs. [3] Ce qui nous permet de remarquer les types de combustion: combustion solide - solide, solide – gaz [4].

La synthèse peut également se faire sous air [5], sous vide [2] et sous gaz inerte (argon) [6, 7] ou réactif [2, 8].

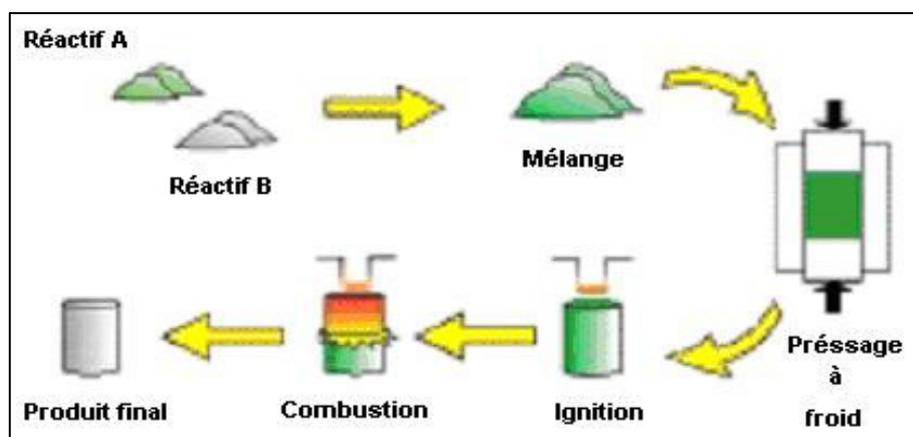


Fig. III-1. Processus self-propagating high temperature synthesis (SHS) en utilisant des réactifs solides.

### III-1-2 Ignition:

La réaction est normalement lancée de la surface témoin avec un flux de chaleur ou énergie rayonnante [2] (filament en métal réfractaire tel que W ou Ta [2], rayon laser [2], plaque de graphite [1]).

Une résistance roulée de tungstène a permis d'atteindre une chaleur de 2700 K à partir d'une surface d'ignition de 1.2 cm<sup>2</sup> [9].

Contrairement à la température adiabatique  $T_{ad}$ , la température d'ignition  $T_{ig}$  ne peut pas être facilement calculée. Elle représente une valeur très complexe strictement liée aux détails du mécanisme de réaction [2] (figure III 2) [10].

L'ignition du processus combustion solide (CS) est obtenu quand une petite mais significative couche de poudre de réactif est chauffée rapidement au-dessus d'une température où le taux de la réaction chimique est suffisamment haut pour obtenir un dégagement de la chaleur plus haut que la dissipation [2].

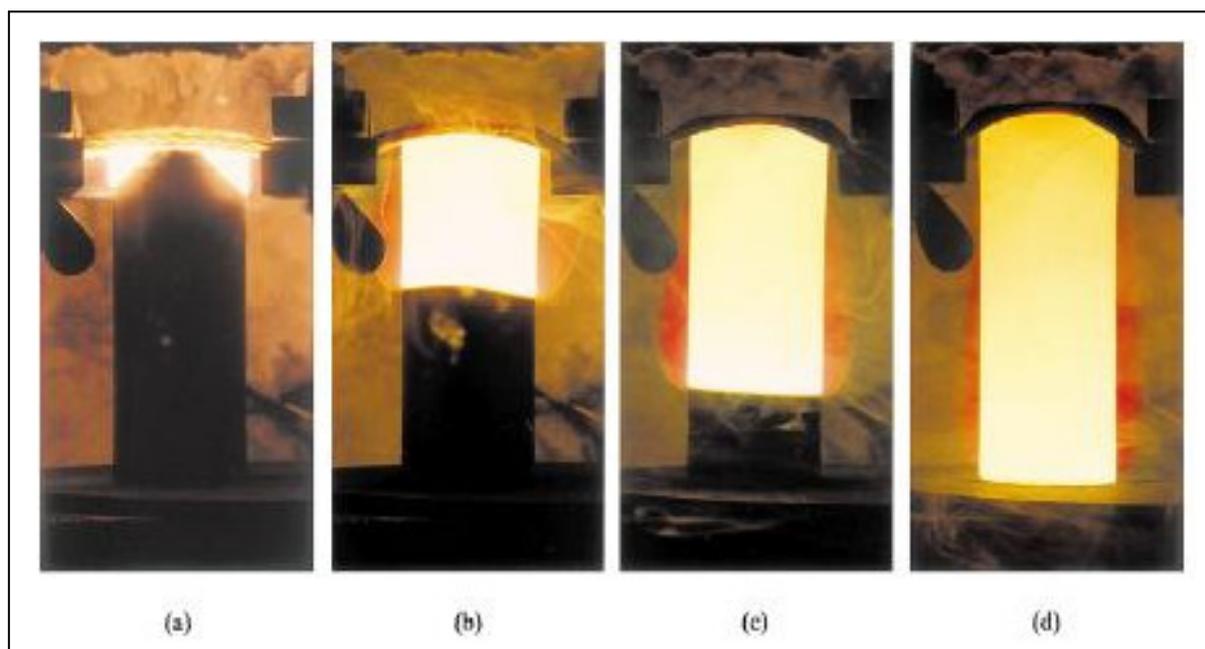


Figure III-2: Ignition et propagation du front dans le système Ti-C: Mixture stœchiométrique sans diluant, diamètre 18 mm et hauteur est presque 50 mm, température initiale est 300 K et taille de grain de particule de C est 5  $\mu\text{m}$ , température maximale est environ 3200 K, vitesse de propagation est 17 mm/s. (a) juste après l'ignition (b) 1 s. (c) 2 s (d) 3 s.

### III-1-3. Front de combustion:

Dans la zone de pré flamme un transfert thermique intense a eu lieu, mais les réactions chimiques ne sont pas produites encore [11].

Contrairement à la structure classique de la vague de combustion, dans le processus de SHS nous traitons une structure de zone plus compliquée après le front de combustion (figure III-3). En fait, le principal bord de la zone de la conversion chimique (le dégagement de la chaleur) est important dans SHS, également la postcombustion aura lieu dans le reste de la zone, et l'ampleur de la conversion chimique à ce stade peut être appréciable. Des transformations de phase et de structure dans les produits de combustion, peuvent continuer à se produire également après l'accomplissement des réactions chimiques. Ces processus déterminent la structure des produits finals et jouent un rôle important dans la formation des propriétés des matériaux synthétisés [11].

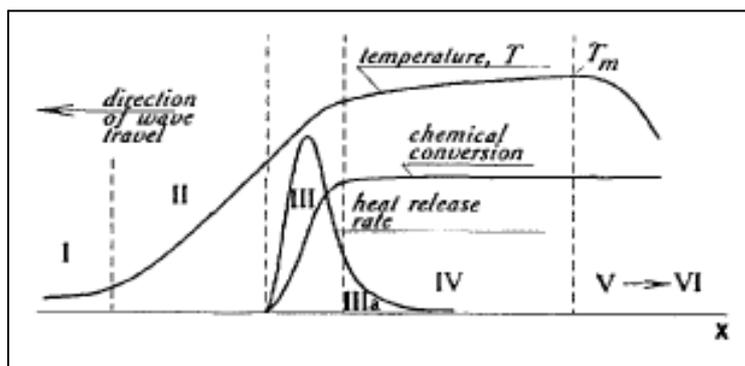


Figure III-3: Front de combustion dans le système SHS, Coordonnée spatiale dans une vague de combustion (stable) : I- Réactifs du départ ; II- Zone de pré flamme ; III- Zone de chaleur principale dégagée ; III a- Zone d'après flamme ; IV- Formation de phase et de structure dans les produits ; V- Refroidissement du produit ; VI- Produit finale de la SHS. [11].

### III-1-4. Transformations de phases:

Deux cas intéressants sont observés. Le premier concerne les cas dans les quelles les transformations de phases se produisent au dessous de la température d'ignition ;(avant le front de combustion). Le seconde concerne les cas dans les quelles les transformations se produisent au niveau du front de combustion en raison de l'élévation soudaine de la température. Les premiers semblent limités quelque soit le profile de température, ceux ci peuvent inclure, par exemple, (la transformation  $\alpha$ - $\beta$ ) du Ti à 1155K°durant la synthèse de

différents composés de Ti pour lesquelles la température d'ignition  $T_{ig} > 1155K^{\circ}$ . Le deuxième cas entraîne une fusion qui a lieu en raison de la réaction de combustion.

La présence des paliers dans les profils thermiques d'un front avançant est une indication de la présence d'une phase intermédiaire exemple Nb+B, la formation du monoboride passe par une phase intermédiaire dans laquelle le diboride se forme puis réagit avec plus de métal afin de former le produit désiré. [12].

### III-1-5. Stabilité du front et mode de combustion:

Trois types de propagation ont été recensés expérimentalement (figure III- 4) [1]. Dans le cas du TiC, la propagation du front de réaction est stable, c'est à dire que la vitesse d'avancée est constante, quel que soit les valeurs choisies des paramètres (taux de compaction, diamètre des poudres) pour d'autres réactions ( $Si+C \rightarrow SiC$ ) la propagation est pulsée. Il existe un troisième mode de propagation dit de type spin [1] (figure III-5) [6], qui se caractérise par la propagation hélicoïdale d'un point chaud en surface de l'échantillon, [3] il en résulte une structure lamellaire de médiocres propriétés mécaniques, mais dont l'intérêt peut résider dans un broyage ainsi facilité ou dans la structure particulière de la porosité [3]. Un tel type de propagation est plutôt constaté pour des réactions faisant intervenir la phase gaz (nitruration, oxydation, hydruration), donnant à la surface un rôle privilégié, mais aussi été observé dans des réactions solide - solide. Ce troisième mode existe également sous une forme multiple, où plusieurs points chauds se propagent simultanément en surface [3].

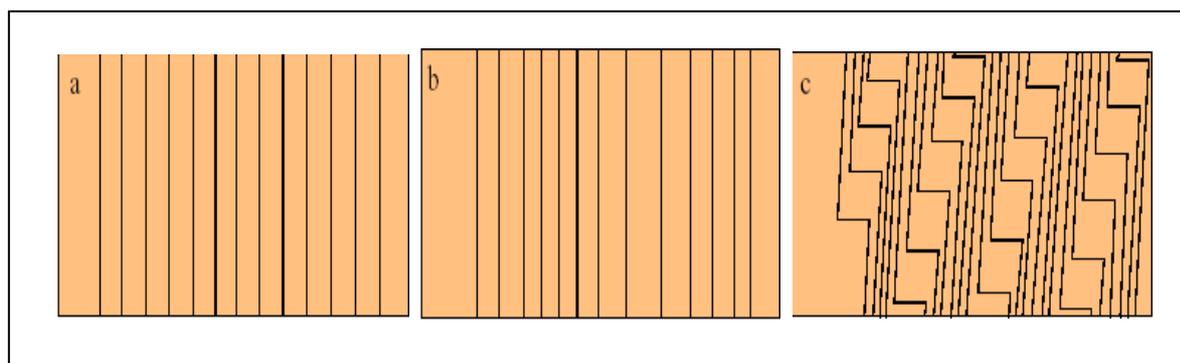


Fig. III-4.: Position du front à intervalles de temps réguliers pour les différents types de propagation:

a- Propagation, b- propagation pulsée, c- propagation dite de type spin.

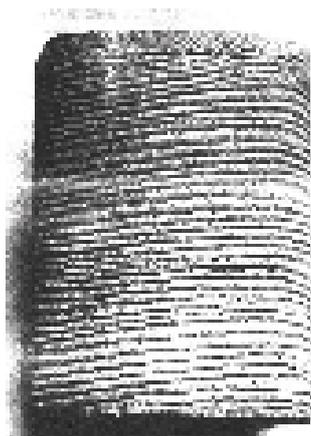


Fig. III-5. Propagation du front de combustion dite de type spin.

### III-1-6. Avantage:

Lorsque les températures élevées sont atteintes, elles permettent de volatiliser les impuretés organiques, ceci, est un avantage de cette technique du faite que les produits subissent une auto purification.

-Les produits synthétisés par combustion ont de meilleures propriétés mécaniques physiques et la possibilité de formation des phases métastables est basée sur les gradients thermiques élevés.

-L'élaboration des alliages à mémoire de forme (Nickel - Titane) préparés par la méthode SHS possèdent une plus grande force de rétablissement de forme que les alliages correspondants élaborés par les méthodes conventionnelles. [4]

-Les vitesses de montée en température permettent la réalisation de produits stables thermodynamiquement et qui ne peuvent être réalisés par les techniques traditionnelles. Ainsi le  $Ti_3SiC_2$  peut être réalisé par SHS avec un rendement de l'ordre de 95% alors que par les méthodes classiques, la formation de TiC étant cinétiquement favorisée, on obtient de plus grandes proportions de TiC,  $\beta SiC$  et  $Ti_2Si$  [1].

-La méthode présente une haute productivité (vitesses élevées de combustion) et économisation de l'énergie. L'exécution de la méthode pour fabriquer des poudres est performé dans des réacteurs spéciaux suivis par un processus de refroidissement du produit. Sa mise en œuvre est parfois limitée par un manque d'éléments chimiques de poudre. Leurs applications industrielles montrent l'efficacité technique et économique élevée.

L'utilisation de la poudre de TiC-Mo<sub>2</sub>C produite par la méthode SHS améliore la résistance des composés durs. Le composite (TiC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) + Ni est employé, avec succès, comme revêtement, en raison de la résistance à l'usure et à la corrosion élevées de ces revêtement.

Le produit de SHS est dur que le produit de Métallurgie de Poudre (PM) et peut exposer une porosité plus élevée. Ce résultat permet l'utilisation de la SHS pour faire des vides au niveau de l'échantillon pour l'infiltration des métaux afin d'obtenir des alliages et des filtres durs. [11].

Le tableau ci-dessous, dénombre quelques caractéristiques et avantages de la méthode SHS.

Température jusqu'à	1500 C°-4000 C°
Taux de chauffage (vitesse)	Plus que 10 <sup>6</sup> deg/s
Gradient de température jusqu'à	Plus que 10 <sup>7</sup>
Epaisseur de la zone réactionnelle	0.1 - 5 mm
Vitesse de propagation	0,1-15 cm/s
Puissance initiale d'amorçage	40-420 w
Durée de l'impulsion d'amorçage	0,05-10s
Impuretés brûlées	Azote-oxygène-organiques

Tableau III-1: Quelques caractéristiques et avantages de la méthode SHS. [1].

## III-2. Préparation et élaboration des échantillons:

Dans cette partie de travail, nous allons aborder les diverses étapes nécessaires pour élaborer un alliage **CuZnAl** par la méthode SHS, en utilisant différentes stœchiométries, une caractérisation DRX et microstructurale faite par MEB est nécessaire pour confirmer l'effet mémoire de forme, et pour finir, une caractérisation thermomécanique est faite. En ce qui concerne les alliages: (**CuBeAl** et **TiNi**) ils étaient élaborés au préalable par des méthodes conventionnelles pour servir comme échantillons références dans la caractérisation thermomécaniques (les essais de dureté et de traction).

### III-2-1. Introduction:

Le montage expérimental utilisé permet de fixer les conditions opératoires, telles que l'atmosphère environnante et la puissance dissipée par le dispositif d'amorçage, qui influe directement sur la combustion des échantillons et leurs propriétés finales.

Les propriétés des produits finis sont conditionnés par les caractéristiques de la poudre: sa densité, sa granulométrie, sa surface spécifique, sa structure cristallographique.

Cette caractéristique nous permet de la mettre mise en œuvre industriellement. Les poudres qui sont du même fournisseur doivent avoir des caractéristiques telles que: la constance de la pureté chimique (99,99 %), la répartition granulométrique, la forme des grains et le taux d'agglomération tout le travail se fait dans un vide poussé.

Nous allons décrire les différentes étapes qui mènent aux produits finals.

- ✓ Le dispositif expérimental destiné à l'amorçage de la réaction.
- ✓ Le contrôle de l'atmosphère autour de l'échantillon.
- ✓ La position de l'échantillon.
- ✓ La synthèse par combustion.
- ✓ Les méthodes de caractérisation.

### III-2-2. Choix et caractéristiques des poudres:

Les propriétés physico-chimiques des poudres que nous avons utilisées dans notre travail ont été choisies pour leur faible granulométrie et leur haute pureté afin de leur assurer une bonne homogénéisation lors du broyage (Tableau III-2).

Poudres	Taille des particules ( $\mu\text{m}$ )	Pureté (%)	Fusion T( $^{\circ}\text{C}$ )	Ebullition T( $^{\circ}\text{C}$ )	Densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Références
Cu	-40 mesh	99,5	1084	257	8,9	Aldrich
Zn	<100 $\mu\text{m}$	99,9	420	907	7,1	Aldrich Chem. Co. USA
Al	-325 mesh (<100 $\mu\text{m}$ )	99,9	660	2467	2,7	Aldrich Chem. Co. USA

Tableau III-2: Caractéristiques des poudres utilisées.

### III-2-3. Préparation des échantillons CuZnAl:

Notre étude est basée sur l'élaboration par SHS de ces échantillons avec de différentes stœchiométries et d'obtenir la phase caractéristique pour dire finalement qu'on a élaboré un alliage à mémoire de forme.

La préparation des échantillons est un passage obligé, avant l'amorçage d'une réaction SHS (figure III-6). Dans cette partie nous allons détailler les différentes étapes suivies pour obtenir ainsi des produits avec des propriétés convenables.

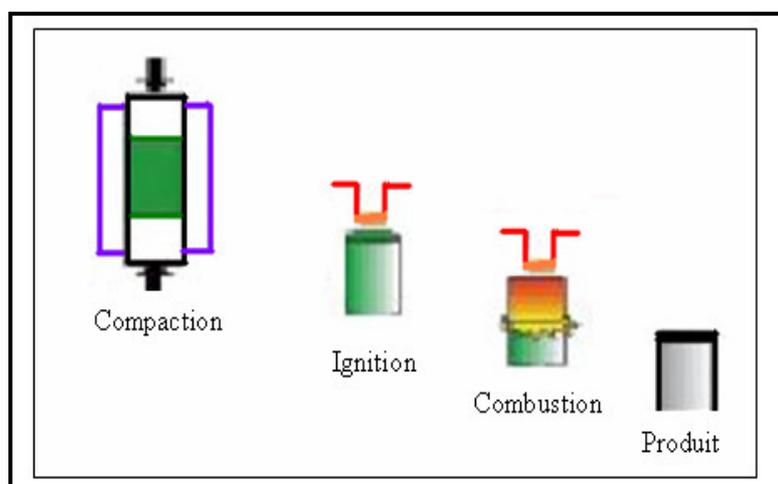


Fig. III. 6. Schéma du procédé SHS.

### III-2-3-1. Dosage:

Le travail consiste à obtenir des composés avec des stœchiométries soigneusement choisie au préalable, afin d'assurer une réaction complète sans résidu et de préférence une granulométrie des réactifs du départ inférieure à 50  $\mu\text{m}$ . La pesée des trois poudres été fait à l'aide d'une balance électrique (OHAUS, Allemagne) de précision 0,0001 g. (figure III-7).et cela, pour avoir la composition stœchiométrique.



Fig. III-7. Balance électrique

Chaque échantillon, est un mélange (figure III-8) de trois éléments qui sont: le Cuivre (Cu), l'Aluminium (Al), et le Zinc (Zn) avec des proportions bien déterminées et pesant dans son intégralité, deux grammes.



Fig. III-8. Réactifs du départ (le mélange).

Des études postérieures, sur le même alliage nous ont permis de dire quelles stœchiométries peuvent nous donner de meilleurs résultats. Le tableau si dessous montre la composition (en pourcentage) prise pour chaque échantillon.

**Tableau III-3:**

Stœchiométries	Stœchiométrie I 69,5 % Cu, 13,3% Zn, 17,2%Al	Stœchiométrie II 70,6 % Cu, 25,9% Zn, 4%Al	Stœchiométrie III 69,9 % Cu, 26,1% Zn, 4%Al
Echantillons	A <sub>1</sub> , A <sub>2</sub> .	B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub> .	C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> .

**Tableau III-3 :** Stœchiométries utilisées**III-2-3-2. Broyage:**

Le broyage des précurseurs (Cu, Zn, Al) est effectué mécaniquement dans un pulvérisateur électrique modèle pulverizette 6 manufacturer FRITCH (GERMANY) avec une vitesse maximale de 600 tours par minutes, et une taille minimale de grains inférieure à 1 $\mu$ m, et puissance de 880 WATTS pour une fréquence allant de 50 jusqu'à 60 HERTZ (figure III-9) le broyage de nos échantillons s'effectue à de faibles vitesses afin de d'obtenir un affinement optimal de la poudre.



Fig. III-9. Pulverizette 6 électrique

Le broyage des poudres constituant les échantillons ce fait selon deux modes (une heure et deux heures).

Les échantillons broyés **30 minutes** sont utilisés dans les essais de dureté, par contre, ceux broyés **une heure** sont utilisés pour réaliser des essais de traction.

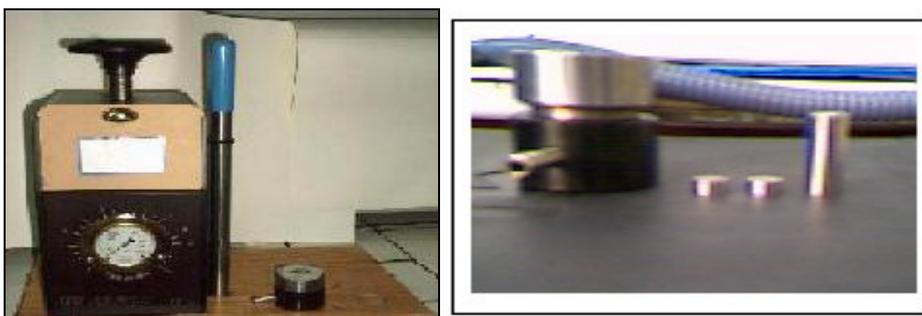
<b>Temps de broyage</b>	30 minutes	Une heure
<b>Echantillons</b>	A <sub>1</sub> , B <sub>1</sub> , C <sub>1</sub> .	A <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> .

**Tableau III-4** Temps de broyage choisi

### III-2-3-3. Compaction:

Les poudres sont compactés à froid uniaxialement dans une presse (NOSHOK, Germany modèle INTERNATIONAL CRYSTAL LABORATORIES 12 tonnes E-Z Press) (Figure III 10 a). La matrice utilisée est cylindrique avec un contre poinçon et un poinçon en acier inoxydable (figure III 10 b). l'ensemble est placé dans la presse uniaxial où se fait la compaction en exerçant un effort sur le poinçon supérieur. La densité des échantillons crus a été déterminée selon la relation  $d=m/v$  où  $m$  est la masse de l'échantillon et  $v$  est le volume. Les dimensions des échantillons sont mesurées avec précision de 0,01 mm (pied à coulisse).

Notant ici que les échantillons compactés prennent une forme ronde et leurs utilisation sera pour effectuer les essais de dureté globale. Par contre pour réaliser des essais de traction il a fallut compacter cette poudre avec une matrice carrée la presse utiliser est a caractéristiques (Presse hydraulique manuelle – **Carver** - max\_ 12 t model 4386 figure III-11) Donc on a deux formes d'échantillons chaque 'unes est utilisés pour un but bien précis.



(a)

(b)

Fig. III-10: Pressage uniaxial à froid.

a- Presse.

b- Matrice cylindrique



Fig. III-11. Presse hydraulique à matrice carrée

Les échantillons pressés prennent la forme d'une plaque de dimension (40 mm de longueur, 20mm de largeur, et d'une épaisseur allons de 1mm jusqu'à 2mm selon le mode au quel ils vont être utilisés).

#### III-2- 4. Dispositif expérimental (SHS):

Le dispositif expérimental représenté dans (la figure III-12) est constitué de plusieurs éléments:

- **Une enceinte** étanche supportant un vide dans laquelle s'effectue la réaction,
- **Une calotte supérieure** permet le passage du vide et une calotte inférieure sur laquelle est fixé le système d'amorçage.
- **Un porte échantillon positionné** à une distance de quelques millimètres de la plaque de graphite.
- **Un système d'ignition** composé d'une plaque de graphite lié à deux électrodes alimentées.
- **Un système de pompage** constitué d'une pompe permettant d'avoir un vide primaire
- **Un générateur de courant.**

Nous allons décrire successivement le dispositif destiné à l'amorçage de la réaction, le contrôle de l'atmosphère autour de l'échantillon et le dispositif de positionnement de l'échantillon. Tableau III-5

NUMERO	CMPOSANT
1	Socle.
2	Support inférieur et supérieur.
3	Tige de fixation filetée.
4	Calotte inférieure.
6	Ecrou M 86.
7	Tube pour pompe.
8	Pompe à vide.
9	Générateur d'intensité.
10	Electrode.
11	Joint.

Tableau III-5. Composants du montage SHS.

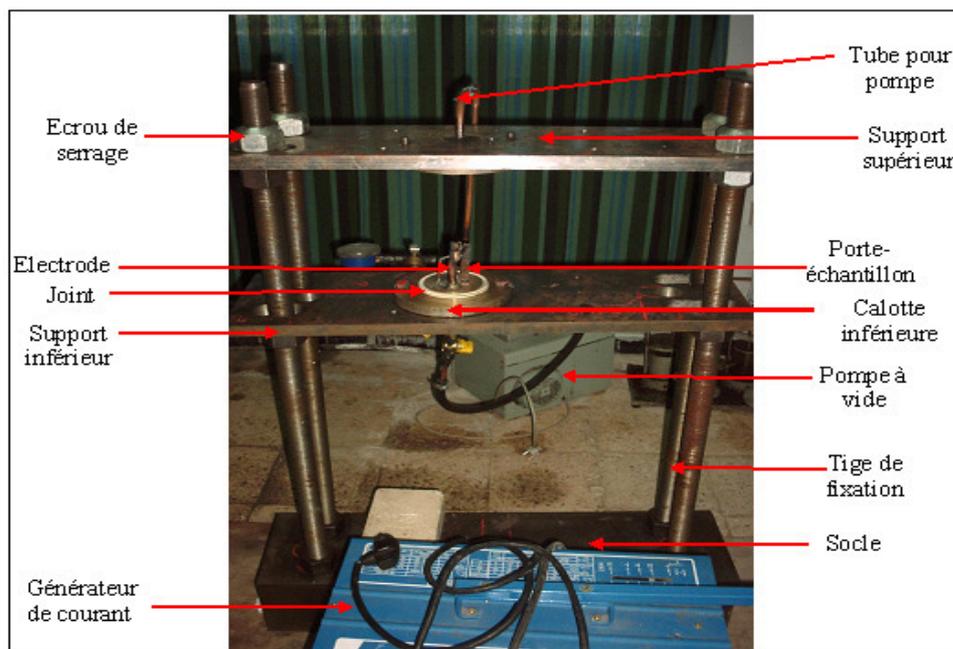


Fig. III-12. Dispositif expérimental.

### III-2- 4-1. Système d'amorçage:

L'amorçage de la réaction est assuré par un apport brutal de chaleur permettant de franchir l'énergie d'activation. Si on désire observer la propagation du front de combustion, cet apport doit être local et brutal, afin de voir la réaction s'amorcer à l'endroit choisi, sans que le matériau ne chauffe dans son intégralité, par diffusion de la chaleur. Nous avons choisi d'amorcer la réaction par une plaque de graphite de géométrie simple bien qu'il existe

d'autres systèmes d'amorçages (fil de tungstène, rayon de laser...etc.). L'échantillon est posé en face de la plaque de graphite à une distance de 1 à 2 millimètres (figure III-13). Ce type de configuration permet d'avoir un échauffement de l'échantillon qui se fait essentiellement par rayonnement, et donc plus brutal. Ce système, présente en outre, l'avantage d'être facilement contrôlable et donc reproductible, puisque la température de la plaque de graphite est directement liée à la puissance électrique injectée.



Fig. III-13. Système d'amorçage fixé sur la calotte inférieure.

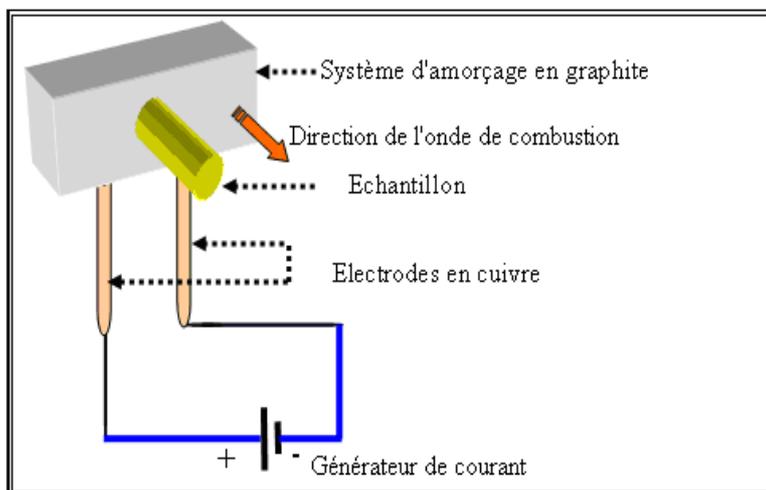


Fig. III-13 a. Représentation schématique du montage SHS.

### III-2- 4-2. Contrôle de l'atmosphère:

La chambre hermétique est conçue à partir d'un tube en acier sur lequel on a usiné un hublot, pour suivre la réaction, par exemple, à l'aide d'une camera numérique afin de contrôler et d'enregistrer les différentes étapes de la réaction. A l'intérieure de celui-ci nous avons introduit un tube en verre, qui est scellé entre eux à l'aide d'un ciment réfractaire (figure III-14)

Le tube en acier aura à supporter la pression exercée lors du serrage, se qui permettra d'écraser les joints en caoutchouc sur les calottes en cuivre qui épousent la forme du tube assurant ainsi une bonne étanchéité (figure III-14).

Le contrôle du vide à l'intérieur du réacteur est assuré par un monomètre relié à une pompe à vide primaire coté calotte supérieure.

Le vide a été réalisé dans la chambre de réaction ou l'enceinte afin d'éliminer les différents gaz présents dans ce volume. L'étanchéité avec les deux clottes en cuivre, se fait par des joints en caoutchouc. Dans la partie inférieure, ce joint a été doublé pour des raisons d'étanchéité. Enfin, la plaque supérieure compote un trou pour le passage de tuyau relié à une pompe à vide primaire.

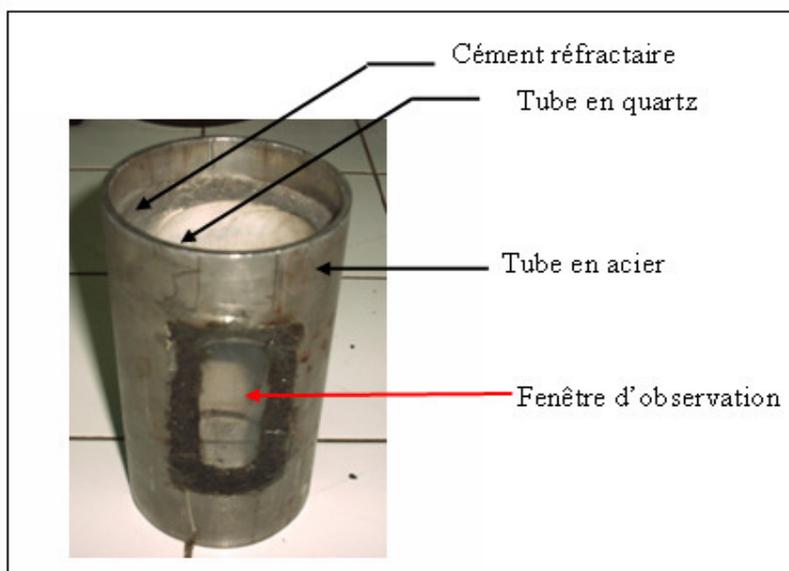


Fig. III-14. Réacteur de combustion.

**III-2- 4-3. Support de l'échantillon:**

Le porte- échantillon présenté dans la (figure III-15) est conçue de telle manière qu'on puisse ajuster et fixer l'échantillon sur ses génératrices. Le support est sous forme d'un étau pince qui maintient l'échantillon immobile pendant la synthèse, un réglage de la distance entre le port échantillon et la plaque de graphite est également prévu.

Les parois internes de porte échantillon sont couvertes de plaques de graphite d'épaisseur égale, pour éviter tout contact direct l'échantillon et le porte échantillon, ce qui permet d'éliminer d'une part toute contamination de l'échantillon par l'acier et d'une autre part toute altération de la propagation du front réactionnel.

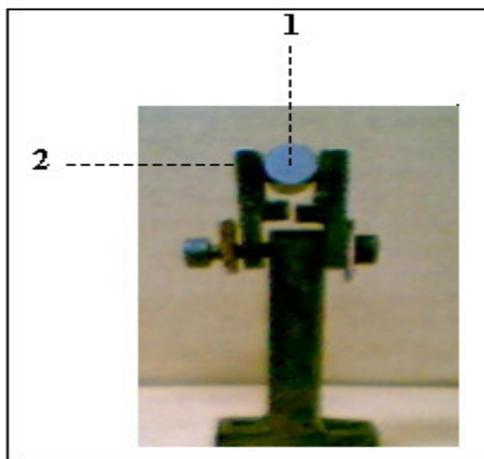


Fig. III-15. Position de l'échantillon.

1). Echantillon.      2). Mâchoire

### III-2- 5. Techniques de caractérisation:

Pour but de caractérisation, les échantillons préparés subissent un polissage

Deux types de caractérisations s'avéraient indispensables:

- La caractérisation microstructurale pour l'identification des différentes phases,
- La caractérisation micro morphologique.

#### III-2- 5-1. Appareillage DRX:

La caractérisation microstructurale des échantillons a été faite au laboratoire LIMHP de Paris en France par un diffractomètre **Inel** (figure III-16) ayant les caractéristiques suivantes:

- Une anticathode de Cuivre (raie  $K\alpha$ )  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  ;
- Un courant d'intensité  $I = 20 \text{ mA}$  ;
- Un voltage  $V = 40 \text{ kV}$  ,

Avec un balayage entre  $10$  et  $120^\circ$  et un pas de  $2\theta = 0.015^\circ$  , ce diffractomètre présente un outil idéal pour toutes les études par diffraction de rayons X, il collecte simultanément les rayons x sur  $120$  degrés- $2\theta$  (ou  $90$  degrés- $2\theta$ ) sans aucune translation du détecteur ou de déplacement du mouvement  $2\theta$ .

Grâce à l'avancée technologique, le générateur inel Modèle XRG 3000 est très stable, puissant et de faible volume.

Le diffractomètre Inel comprend, dans sa conformation de base:

- Un détecteur courbe CPS 120.
- Une platine verticale modulable.
- Un générateur de rayons-X :
  - Puissance 2,5 ou 3 kW
  - Voltage: 10-60 kV
  - Courant: 0-55 mA
  - Pilotage par PC en option.
- Une électronique de commande.
  - Un meuble.
- Une enceinte de protection.
- Un logiciel d'applications.



Fig. III-16. Diffractomètre Inel.

## II. 2.2. Caractérisation par diffraction de rayons X

Afin de comprendre les mécanismes de formation de l'alliage CuZnAl, à travers l'évolution structurale et microstructurale des particules de poudres broyées, nous avons utilisé la diffraction de rayons X. Cette dernière a bénéficié d'un développement considérable depuis les années 20, tant sur le plan instrumental que sur les moyens de calcul permettant l'analyse des diagrammes de diffraction de rayons X.

Les diagrammes de diffraction de rayons X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type Rigaku diffractometer Ultima IV en utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha} = 0.15406$  nm. L'affinement des diagrammes de diffraction a été réalisé en utilisant le logiciel de calcul MAUD (Material Analysis Using Diffraction) [Lutteroti et al. 2000] dans lequel l'analyse structurale utilise un affinement basé sur la méthode de Rietveld et l'analyse microstructurale est basée sur les séries de Fourier.

### II.2.2.1. Affinement des diffractogrammes X

Par broyage mécanique on obtient généralement des particules dont la taille est de l'ordre de quelques nanomètres qui résulte en un élargissement important des pics de diffraction. Pour contourner ces problèmes expérimentaux, il est possible de simuler les diagrammes de manière globale à l'aide d'un affinement structural par la méthode de Rietveld.

Le programme original de l'affinement des structures publié en 1969 par Rietveld [Rietveld 1969] a connu des applications restreintes à l'étude de poudres par diffraction neutronique. La méthode de Rietveld consiste à affiner et non à déterminer la structure des matériaux étudiés. L'essentiel de la méthode réside dans la minimisation, par la méthode des moindres carrés, de l'amplitude de la différence entre les valeurs observées et les valeurs calculées des intensités et des positions des réflexions des différents plans réticulaires une fois le groupe d'espace connu ainsi que la position des différents atomes dans la maille élémentaire. La minimisation des moindres carrés est renouvelée jusqu'à l'obtention du meilleur affinement du diagramme de diffraction expérimental considéré dans son ensemble.

Les quantités les plus fréquemment employées sont les facteurs de reliabilité, R, de profil,  $R_p$ , et de profil pondéré,  $R_{wp}$ , définis par les expressions suivantes :

$$R_p = \frac{\sum (y_i - y_{ci})}{y_i} \quad (\text{III.1})$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (\text{III.2})$$

où  $y_i$  et  $y_{ci}$  sont, respectivement, les valeurs des intensités mesurée et calculée à l'étape  $i$   $w_i = 1/y_i$  est le poids associé à l'intensité  $y_i$ . Le programme d'affinement minimise la fonction  $M$  ou résidu donnée par :

$$M = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (\text{III.3})$$

Pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle utilisé, la qualité de l'affinement est suivie à travers la valeur de la grandeur :

$$GoF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (\text{III.4})$$

avec

$$R_{exp} = \left[ \frac{N - p}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (\text{III.5})$$

où  $N$  est le nombre de points du diagramme de diffraction expérimental et  $P$  est le nombre de paramètres affinés. Pour un meilleur affinement,  $GoF$  ou «goodness of fit» doit tendre vers 1.

Dans une expérience de diffraction de rayons X par les poudres, les données brutes obtenues constituent une liste d'intensités prises à des intervalles réguliers dans un domaine angulaire bien défini. Le premier problème à résoudre consiste à réduire la séquence de nombres qui constituent le diagramme de diffraction en un jeu d'observables qui peut être analysé par les équations de la théorie de la diffraction afin de tirer les informations recherchées, notamment le paramètre cristallin, la taille des cristallites, le taux de microdéformations et l'identification des phases en présence.

L'algorithme de Rietveld permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables : 1- les caractéristiques instrumentales du diffractomètre ou sa courbe de résolution, et 2- les caractéristiques de l'échantillon, à savoir les paramètres structuraux (paramètre cristallin, positions des atomes dans le réseau et paramètre d'agitation thermique) et microstructuraux (taille des cristallites et taux de microdéformations).

### II.2.2.1.1. Fonction de profil des pics de diffraction

La fonction de profil des pics de diffraction,  $h(2\theta)$ , représente la distribution de l'intensité diffractée autour de la position de Bragg  $2\theta$ . Elle est décrite par un ensemble de paramètres de forme de la raie. Cette dernière dépend de la nature de l'échantillon étudié et de la résolution du diffractomètre utilisé. Ainsi, la fonction de profil expérimental est définie par le produit de deux fonctions :

$$h(2\theta) = f(2\theta) \otimes g(2\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(2\theta') g(2\theta - 2\theta') d(2\theta') \quad (\text{III.6})$$

La fonction  $g(2\theta)$  représente la contribution de la résolution instrumentale du diffractomètre et  $f(2\theta)$  est liée à l'état microstructural de l'échantillon.

### 1) FONCTION DE PROFIL INSTRUMENTAL $g(2\theta)$

La détermination de la fonction de résolution instrumentale,  $g(2\theta)$ , nécessite l'utilisation d'un échantillon standard chimiquement et structuralement bien caractérisé, aisément disponible en quantités suffisantes et dépourvu de défauts cristallins susceptibles de créer un élargissement du profil de diffraction (par exemple : le silicium, Si).

### 2) Fonction de profil $f(2\theta)$

Les particules de poudres obtenues par broyage mécanique haute énergie contiennent des imperfections structurales conduisant à une distribution de l'intensité autour de chaque point du réseau réciproque. Cet écart à la structure idéale (ou microstructure) est susceptible de modifier la fonction de profil de l'échantillon.

La méthode la plus utilisée pour la détermination de cette fonction est celle de Stokes qui ne fait aucune hypothèse particulière sur la forme des pics de diffraction. Elle consiste à développer les fonctions  $g(2\theta)$  et  $h(2\theta)$  en séries de Fourier, définies dans le même intervalle, et ensuite la propriété multiplicative des transformées de Fourier des fonctions convoluées:

$$F(n) = \frac{H(n)}{G(n)} \quad (\text{III.7})$$

où F, G et H sont les transformées de Fourier des fonctions f, g et h, respectivement. La fonction  $f(2\theta)$  est obtenue, ainsi, par la transformée de Fourier inverse de F.

Afin de modéliser les profils instrumental et expérimental, plusieurs fonctions de profils ont été proposées. La fonction de Voigt qui est bien adaptée, est représentée par le produit de convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne. Son inconvénient majeur réside cependant, dans son calcul qui est difficile d'une part, et dans le temps requis pour le faire qui est très important, d'autre part. Parmi les approximations de la fonction de Voigt qui ont été proposées pour l'affinement des profils de pics de diffraction, la fonction pseudo-Voigt donnée par l'expression :

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H_L) + (1-\eta)G(2\theta, H_G) \quad (\text{III.8})$$

où L et G sont, respectivement, les composantes lorentzienne et gaussienne de largeur à mi-hauteur respectives  $H_G$  et  $H_L$ . Le paramètre  $\eta = \frac{H}{\beta}$  qui définit la forme du pic de diffraction, présente deux valeurs limites :  $\eta = 0$  ou limite gaussienne et  $\eta = 1$  ou limite lorentzienne. Il est lié à la largeur intégrale  $\beta$  par la relation :

$$\beta = \eta \beta_L + (1-\eta) \beta_G \quad (\text{III.9})$$

avec  $\beta_L$  et  $\beta_G$  les largeurs intégrales des composantes lorentzienne et gaussienne, respectivement.

Dans les procédures d'affinement des diagrammes expérimentaux, les paramètres ajustables, en dehors de la position et de l'intensité des pics, sont H et  $\eta$ . Ces derniers peuvent être substitués par les deux largeurs  $H_G$  et  $H_L$  qui sont directement liées aux paramètres microstructuraux moyens de l'échantillon, à savoir la taille des grains,  $\langle d \rangle$ , et le taux des microdéformations,  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , par les relations :

$$\langle d \rangle = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{III.10})$$

$$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \frac{\beta_G}{\tan \theta} \quad (\text{III.11})$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

### II.2.2.1.2. Elargissement des profils de pics de diffraction

Dans l'analyse des diagrammes de diffraction par la méthode de Rietveld, la variation angulaire de la largeur des pics est bien décrite par l'équation de Caglioti donnée par :

$$H^2 = U \cdot \tan g^2 \theta + V \cdot \tan g \theta + W \quad (\text{III.12})$$

où U, V et W sont les coefficients de Caglioti et H la largeur à mi-hauteur. Cette expression et ses dérivées permettent de modéliser la fonction de résolution instrumentale et de rendre compte des effets d'élargissements isotropes dus à la diminution de la taille des cristallites et/ou à l'augmentation du taux de déformations cristallines de l'échantillon étudié.

En affinement Rietveld, les effets de l'élargissement anisotrope des pics de diffraction provoqués par l'effet anisotrope de la taille des cristallites et/ou des microdéformations sont plus difficiles à prendre en compte puisque la largeur des pics ne dépend pas seulement de l'angle  $\theta$  mais aussi du vecteur de diffraction  $\vec{k}$ . De ce fait, l'équation (II.12) n'est plus adaptée pour décrire l'évolution de la largeur et des formes des pics mais la formule dérivée de cette équation donnée par :

$$H^2 = (U^{(g)} + U_{hkl}^{(f)}) \cdot \tan g^2 \theta + V \cdot \tan g \theta + W \quad (\text{III.13})$$

$U_{hkl}^{(f)}$  décrit le modèle de microdéformations de l'échantillon; h, k et l sont les indices de Miller.

### III 2- 5-3. Caractérisation thermomécanique

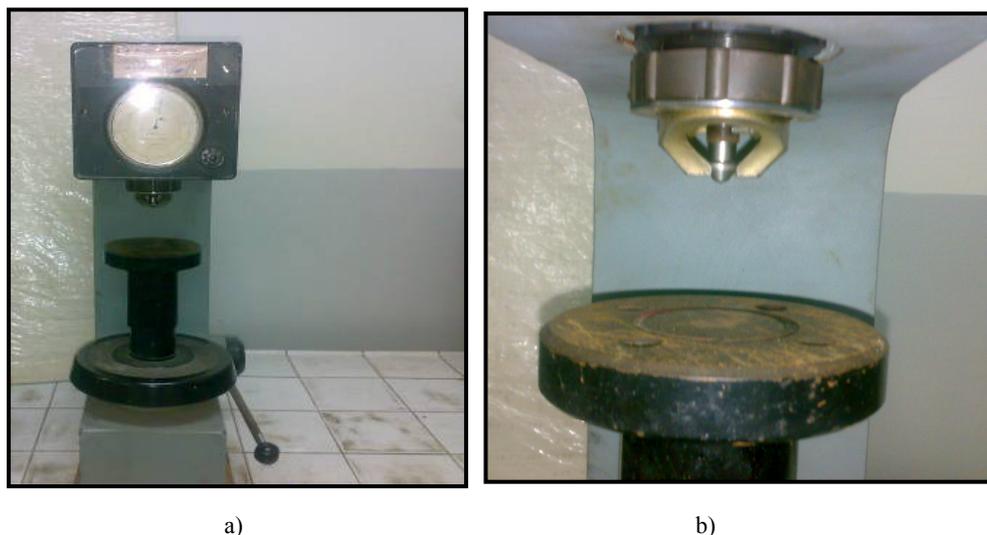
#### III.2-5.3.1 Essais de dureté globale (HRB) :

On l'appelle aussi dureté BRINELL. Les essais de dureté ont été effectués sur un duromètre type WOLPERT V-TESTOR. Sur des pastilles de diamètre 13mm et de 2mm d'épaisseur, polies mécaniquement, on a appliqué une charge de 100 Kg pendant 5 secondes. Afin de prélever différentes valeurs, on fait tourner l'échantillon sur la plaque pour que l'indenteur (la bille est de diamètre 2.5mm) touche presque toute la surface (en moyenne plus de cinq mesures). Figure III-17

Les essais sont réalisés sous deux températures différentes selon l'état du matériau :

Etat martensitique (basse température)

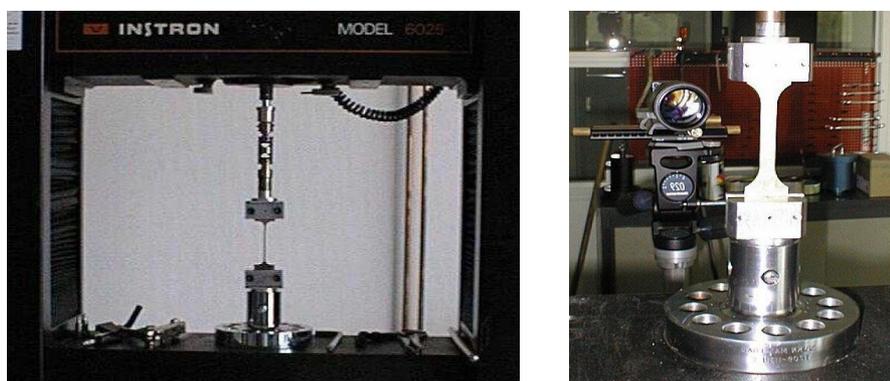
Etat austénitique (haute température)



**Fig. III-17 :** a) Duromètre  
b) indenteur+ plateau

### III.2- 5.3.2. Essais de traction

Les essais de traction ont été effectués à l'ambiante sur une machine de type INSTRON 6025 de 10 tonnes équipé d'une cellule de force de 100 KN. L'acquisition des différents paramètres que sont la force appliquée et la déformation de l'éprouvette se fait par un PC. (Figure III- 18)



**Fig. III -18** Machine de traction

Les éprouvettes (figure III.19) sont sollicitées à une vitesse de déformation de 0.2 mm/min. Le contrôle de la déformation se fait à l'aide d'un extensomètre MTS de base de mesure 12.5mm.

Des courbes contrainte-déformation à rupture ont été établies à une température de 302°K.

Les matériaux tels qu'ils sont ne permet pas de réaliser des essais normalisés On les a donc collé avec une colle type Cyanolit des têtes sous forme de petites plaquettes en

aluminium pour s'affranchir des problèmes de glissement dans les mors (voir figure III.19).

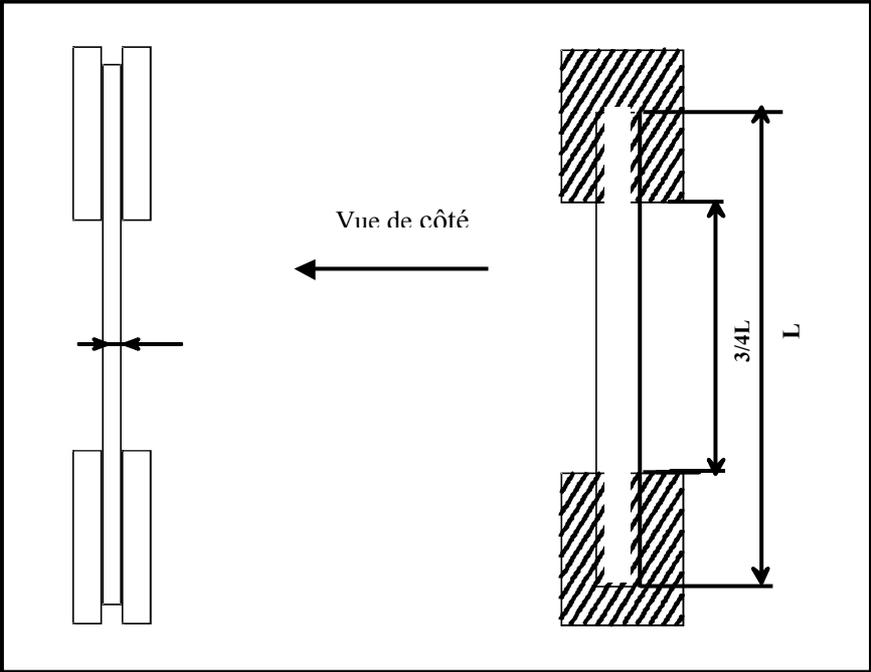


Fig. III-19 : Schéma des éprouvettes de traction.

## IV-1 Introduction

La microstructure et les propriétés de l'alliage  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_{1-y}\text{Al}_{1-z}$  comprise entre ( $0.29 < X < 0.30$ ;  $0.74 < Y < 0.75$ ; and  $0.83 < Z < 0.96$ ) [19] obtenus par le procédé (SHS) ont été examinés. Les propriétés microstructurales et mécaniques ont été étudiés, respectivement par diffraction des rayons X, tests de traction et dureté Brinell. Les résultats obtenus montrent que la modification de la composition conduit à la formation de nouvelles phases. Par conséquent, cette microstructure affecte fortement les propriétés mécaniques des échantillons sélectionnés. Dans cette étude, nous allons en premier lieu mettre en évidence la technologie SHS et prouver qu'elle peut alterner les méthodes conventionnelles concernant l'élaboration d'un alliage à mémoire de forme (AMF). Pui réaliser une série de tests thermomécaniques pour établir les relations entre les contraintes appliquées et le comportement adopté par le matériau.

### Introduction :

Les alliages à mémoire de forme à base de Cuivre sont les plus prometteurs en utilisation pratique en raison de leur faible prix et de leur force de récupération élevée (seulement secondaire à l'alliage Ni-Ti) [1,2]. Parmi les alliages à mémoire de forme à base de Cu (SMA), les alliages Cu-Zn-Al [2] ont été sélectionnés dans la présente étude. Les propriétés liées au comportement de la mémoire de forme des alliages Cu-Al-Zn, comme la transformation martensitique [3, 4] et l'effet de mémoire de forme [5], ont fait l'objet de recherches approfondies. De plus, les propriétés comme le comportement de la corrosion [6], la microstructure et les propriétés mécaniques des alliages Cu-Al-Zn sélectionnés ont été étudiées [7,8]. En raison de son importance technique le diagramme de phase du système Cu-Al-Zn, a été étudié par de nombreux chercheurs. À des températures élevées, la phase de la matrice à haute température est désordonnée bcc (A2). La phase Cci subit deux passages de commande lors du refroidissement. La première transition se produisant au refroidissement est une réaction d'ordre du premier voisin le plus proche (nn) qui aboutit à un super-réseau de type CsCl, désigné par  $\beta_2$ . Un refroidissement supplémentaire induit l'ordonnancement du voisin le plus proche (nnn) et la structure cristalline a été suggérée pour devenir un super-réseau DO3 (type Fe<sub>3</sub>Al), désigné sous le nom de super-réseau  $\beta_1$  ou L21 (type Cu<sub>2</sub>MnAl), désigné par  $\beta_3$  [9]. Avec la diminution de la température, la phase austénitique avec les structures expliquées ci-dessus, transforme les structures orthorhombiques N9R et N18R et les structures monocliniques M9R et M18R, respectivement. Les tailles d'atome ont un effet important sur la formation des structures ordonnées [10]. Cependant, Wu et al. [11,12] ont proposé que le super-réseau DO3 parfait avec des sites de super-réseau binaires ne soit pas attendu dans l'alliage CuZnAl non stœchiométrique, et la structure résultante due à la

commande nnn pourrait être un super-réseau L21. La transformation de la phase parentale désordonnée A2 en phase B2 se produit au cours du processus de trempe dans l'eau [13], tandis que la transition de B2 à L21 peut être supprimée par trempe à l'eau après traitement en solution [14]. Le but de ce travail est d'étudier la microstructure et les propriétés mécaniques des alliages à mémoire de forme appartenant au système ternaire Cu-Al-Zn qui ont confirmé l'existence d'effets de mémoire de forme dans ces alliages produits par des méthodes non conventionnelles comme SHS par exemple tenir compte du fait que ces propriétés ne sont pas bien représentées dans d'autres documents. De plus, l'étude de ces propriétés (super élasticité, dureté) n'est guère mentionnée pour les SMA développés par cette jeune technique.

## IV- 2 Le modes de combustion

Généralement, les méthodes de production par combustion se font en trois étapes:

- préparation du mélange cru.
- synthèse à haute température.
- traitement des produits synthétisés.

Les réactifs, sous forme de poudres fines sont mélangés, puis broyés chacun selon un temps de broyage choisi convenablement, et séchés, avant d'être pressés dans le but d'avoir des formes bien déterminées, appropriées à l'étude faite. Généralement les échantillons apparaissent soit, sous forme cylindrique ou sous forme de plaque mince.

La porosité des échantillons pressés à froid varie entre 50% à 70% de la densité théorique pour des mélanges métalliques et non métalliques. Par contre pour des mélanges métal-métal elle peut atteindre les 99%.

Ensuite, les échantillons sont placés dans une atmosphère de vide primaire ou secondaire contrôlé, de l'ordre de  $10^4$  Pascals, pendant un temps variant de une à deux heures. L'amorçage se fait par une plaque de graphite chauffé électriquement ou un filament de tungstène ou encore par un rayon laser. En fonction des combinaisons des propriétés thermochimiques et thermophysiques du système, le front de combustion s'effectue à des températures très élevées pouvant atteindre 3500 °C. Ce front se propage rapidement avec une vitesse de quelques millimètres à plusieurs centimètres par seconde et convertit les réactifs en produits.

La synthèse est obtenue par un processus auto-entretenu dû au grand dégagement de la chaleur lors de la réaction.

### IV-3 Mise en œuvre de l'alliage CuZnAl

#### IV-3-1 Amorçage SHS :

Le processus de combustion se caractérise par un amorçage de la réaction qui s'opère par un apport brut et local de chaleur du côté graphite-échantillon; un courant de forte intensité transmis à la plaque de graphite peut produire ce genre de chaleur. Une fois la température d'ignition ( $T_i$ ) est atteinte, la plaque de graphite devient toute blanche, l'exothermicité de la réaction entraîne la propagation du front de combustion tout au long de l'échantillon jusqu'à la consommation complète des réactifs présents. Donc, on peut conclure que le processus SHS est un mode simultané de combustion.

Le processus est tellement rapide, qu'on ne peut pas contrôler les différents paramètres du produit tels que la porosité, le taux de la réaction, la vitesse du front, ou la morphologie et les phases du produit.

#### IV-3-2 Effet de la stœchiométrie sur l'amorçage

Les trois stœchiométries utilisées dans ce travail ont le but d'obtenir l'alliage CuZnAl avec toutes ses propriétés caractéristiques. Ces dernières ont été choisies en se basant sur des travaux antérieurs ayant confirmé l'existence de l'effet mémoire de forme dans les échantillons élaborés par SHS. Ainsi on a élaboré l'alliage CuZnAl par cette nouvelle méthode SHS ayant les propriétés souhaitées (Tableaux III-1). Les échantillons sont pesés à partir de lots préparés (3g pour les échantillons destinés à l'essai de dureté et 9g pour ceux utilisés dans l'essai de traction), ensuite compactés uniaxialement à froid à des pressions élevées afin d'obtenir une densité optimale variant entre les 85 et 99 % (% de la densité théorique). Le tableau IV-1 montre les valeurs prises pour chaque stœchiométrie.

Stœchiométries	Stœchiométrie I (69,5 % Cu, 13,3% Zn, 17,2%Al)	Stœchiométrie II (70,6 % Cu, 25,9% Zn, 4%A)l	Stœchiométrie III (69,9 % Cu, 26,1% Zn, 4%Al)
Echantillons	A <sub>1</sub> , A <sub>2</sub> .	B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub> .	C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> .

Tableau récapitulatif des stœchiométries utilisées

Les paramètres initiaux des échantillons sont illustrés dans Les tableaux ci-dessous,

Stœchiométries	Echantillons	M (g)	$\Phi$ (mm)	H (mm)	$D_r$ (%)
<b>I</b>	A <sub>1</sub>	3,003	13,09	2,77	79 %
<b>II</b>	B <sub>1</sub>	3,000	13,00	2,51	99%
<b>III</b>	C <sub>1</sub>	3,005	13,11	2,63	87 %

Paramètre des échantillons destinés aux essais de dureté

Stœchiométries	Echantillons	M (g)	Lg (mm)	Lār (mm)	H (mm)
<b>I</b>	A <sub>2</sub>	9,003	39,89	20,01	01,49
<b>II</b>	B <sub>2</sub>	9,000	40,03	20,00	01,51
<b>III</b>	C <sub>2</sub>	9,005	40,07	20,03	01,55

Paramètre des échantillons destinés aux essais de traction

M(g): Masse d'échantillons en gramme.

$\Phi$ (mm): Diamètre d'échantillons en millimètre.

H(mm): Hauteur d'échantillons en millimètre.

$D_r$ (%): Densité de départ de chacun des échantillons ( $D_r = D_{exp}/D_{th}$ ).

Lg (mm) : Longueur d'échantillons en millimètre.

Lār (mm) : Largueur d'échantillons en millimètre.

Au cours de l'élaboration, tous les échantillons ont réagi. Les résultats sont représentés dans le tableau IV-4

Elaboration par SHS							
Stœchiométries	Echantillons.	d (mm).	I (A)	Vide	t <sub>i</sub> (S)	t <sub>p</sub> (S)	Résultats
<b>I</b>	A	02	55	02h	04	01	Réagi
	A <sub>1</sub>	02	55	02h	05	02	Réagi
<b>II</b>	B <sub>1</sub>	02	55	02h	05	01	Réagi
	B <sub>2</sub>	02	55	02h	06	02	Réagi
<b>III</b>	C <sub>1</sub>	02	55	02h	05	01	Réagi
	C <sub>2</sub>	02	55	02h	07	02	Réagi

Résultats obtenus lors de l'élaboration

$d$  (mm): Distance entre l'échantillon et la plaque du graphite.

$I(A)$ : Intensité du courant injectée à la plaque du graphite.

$t_i(s)$ : Temps d'ignition de la réaction.

$t_p(s)$ : Temps qu'il faut pour que le front de combustion traverse tout l'échantillon.

Le vide primaire établi à 02 h sert à éliminer l'air contenu dans le réacteur de combustion afin d'assurer la réaction des éléments seuls. La procédure suivie dans cette partie de travail nous a permis de conclure que:

-Tous les échantillons ont réagi en donnant des produits sous forme sphériques ou plates avec des tailles relativement semblables et des couleurs allant du gris vers le doré.

- L'intensité de courant égale à 55A injecté dans la plaque du graphite pendant des temps différents est suffisante pour dégager une chaleur pouvant initier la réaction en surface de l'échantillon situé en face de la plaque. La facilité de l'amorçage est due d'une part, à la conductivité thermique qui est forte dans ce cas à cause de la bonne conductivité thermique et électrique du cuivre qui favorise l'atteinte des conditions d'ignition par la conservation de la chaleur dans la couche surfacique en face de la source, et d'autre part, à la température d'ignition ( $t_i$ ) relativement basse et la chaleur d'ignition ( $Q_i$ ) faible.

- Le temps d'ignition, variant de 3 à 7 secondes est proprement inverse à la densité de départ, c'est-à-dire, lorsque la densité est grande le front de combustion trouve des difficultés à traverser l'échantillon et l'inverse.
- On remarque que le temps de passage ( $t_p$ ) est très court (une à deux secondes) ce qui signifie une vitesse de propagation du front de combustion très grande (0,5 mm/s), et un mode stable du front assuré par la bonne conductivité thermique des éléments en réaction notamment le cuivre majoritaire environ 70%, et l'aluminium minoritaire 4% environ.

En raison de l'imminence du processus, on remarque à chaque fois en fin de réaction que des gaz résiduels à l'intérieur de l'enceinte proviennent soit, de l'oxydation sur la surface des réactifs qui ont été longtemps exposés à l'air libre, soit du vide primaire ne pouvant extraire tout l'air contenu dans l'enceinte et en aucun cas éliminer complètement les gaz présents à l'intérieur; soit de la présence de l'humidité dans l'atmosphère pendant la synthèse de combustion; cette humidité est expliquée aussi par l'insuffisance du vide dans la chambre de réaction.

- Quand aux **effets de broyage** (trente minutes, une heure), on se contente de dire qu'ils ont été choisis selon une précédente étude et nous ont permis de bien faire apparaître les phases recherchées. Le tableau ci-contre nous informe sur le mode de broyage utilisé. On constate aussi que le temps de broyage influe directement sur la taille des grains des échantillons donc, sur la densité obtenue dans chaque échantillon et sur la propagation de flux de combustion. Le compactage uniaxial qui se faisait à froid a beaucoup aidé à atteindre des densités supérieures à 77%.

Atomic composition	Cu <sub>70.6</sub> Zn <sub>25.9</sub> Al <sub>4</sub>		Cu <sub>69.99</sub> Zn <sub>26.1</sub> Al <sub>4.1</sub>		Cu <sub>69.7</sub> Zn <sub>13.2</sub> Al <sub>17.1</sub>	
Sample	A	A <sub>1</sub>	B	B <sub>1</sub>	C	C <sub>1</sub>
Milling time (min)	60	30	60	30	60	30
t <sub>ign</sub> (second)	5	4	5	4	4	5

Temps de broyage choisi  
[Y. AMIOUR, K. ZEMMOUR et Al]

- **IV-3-3 L'effet de structure** : Il se manifeste ici dans le choix de plusieurs matériaux à mémoire de forme (CuZnAl, CuAlBe, NiTi) et essaie de les traiter par différentes techniques (dureté, traction) afin de les comparer ensuite aux résultats obtenus par les échantillons élaborés par SHS. A ce stade on peut en conclure toute une variété de propriétés liées aux traitements subis (traitements thermomécaniques, calorimétrie, pouvoir thermoélectrique résistivité...).

#### IV-4. Analyse structurale :

Afin de comprendre les mécanismes de formation de l'alliage CuZnAl, à travers l'évolution structurale et microstructurale des particules de poudres broyées, nous avons utilisé la diffraction de rayons X. Cette dernière a bénéficié d'un développement considérable depuis les années 20, tant sur le plan instrumental que sur les moyens de calcul permettant l'analyse des diagrammes de diffraction de rayons X.

Les diagrammes de diffraction de rayons X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type Rigaku diffractometer Ultima IV en utilisant la radiation K $\alpha$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha}$  = 0.15406 nm. L'affinement des diagrammes de diffraction a été

réalisé en utilisant le logiciel de calcul MAUD (Material Analysis Using Diffraction) [Lutteroti et al. 2000] dans lequel l'analyse structurale utilise un affinement basé sur la méthode de Rietveld et l'analyse microstructurale est basée sur les séries de Fourier.

#### IV- 4-1. Effet de la stœchiométrie

Les échantillons ayant chacun les stœchiométries proposées, sont représentés par les figures (IV-1, IV-, et IV-3).

La vérification de l'existence des phases prédominantes ayant les mêmes caractères nous amène à dire que les échantillons possédaient l'effet mémoire dans leur totalité ou seulement dans une partie.

Il est dans l'obligation de citer que l'analyse DRX nous a montré l'existence de 07 phases pour l'ensemble des échantillons traités, mais la prédominance n'est que pour certaines d'entre elles, heureusement pour nous, les phases prédominantes sont celles qui caractérisent un matériau AMF, les autres possèdent également le caractère d'un AMF. On remarque même des phases qui n'ont rien à avoir avec l'effet mémoire, cela est probablement la cause des résidus de poudre, le contact avec l'air libre, et autres conditions d'élaboration.

Comme les diagrammes de poudre de diffraction des rayons X des échantillons A, B et C sont composés d'un grand nombre de réflexions se chevauchant, l'analyse de Rietveld fondée sur les raffinements de structure et de microstructure [15,16] a été adoptée pour déterminer plusieurs structures et microstructures paramètres. La méthode de Rietveld utilise une méthode des moindres carrés pour comparer les intensités de Bragg et celles calculées à partir d'un modèle structurel possible. Dans la première étape du raffinement, les paramètres globaux, tels que les facteurs d'arrière-plan et d'échelle, ont été affinés. Dans l'étape suivante, les paramètres structuraux tels que les paramètres de réseau, les paramètres de forme et de largeur du profil, l'orientation préférée, l'asymétrie, les paramètres isothermes, les coordonnées atomiques et les occupations du site ont été affinés en séquence. La qualité d'ajustement des données expérimentales est évaluée en calculant les paramètres tels que «la qualité de l'ajustement,  $\chi^2$ » et les facteurs R ( $R_p$  = facteur de profil,  $R_B$  = facteur de Bragg et  $R_F$  = facteur cristallographique) [15]. Lorsque ces paramètres ont atteint leur valeur minimale, le meilleur ajustement aux données expérimentales de diffraction est atteint, et la structure cristalline est considérée comme satisfaisante [15]. La figure 1 montre le raffinement de Rietveld des échantillons de motifs XRD Cu-Al-Zn à température ambiante. Comme le

montre la figure 1, dans l'échantillon A, seules deux phases peuvent être indexées avec une structure cubique. Toutefois pour les échantillons B et C, d'autres pics supplémentaires apparaissent indiquant la formation d'une nouvelle phase. La nouvelle phase peut être identifiée comme phase  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  avec structure cubique à faces centrées. Nous notons que l'effet de mémoire de forme (SME) observé dans ces alliages était toujours accompagné de la présence d'une phase majeure de  $\text{CuZnAl}$ . Les paramètres du réseau cristallin, la taille des grains et la quantité de chaque phase dans les échantillons déduits du raffinement de Rietveld sont énumérés dans le tableau 2.

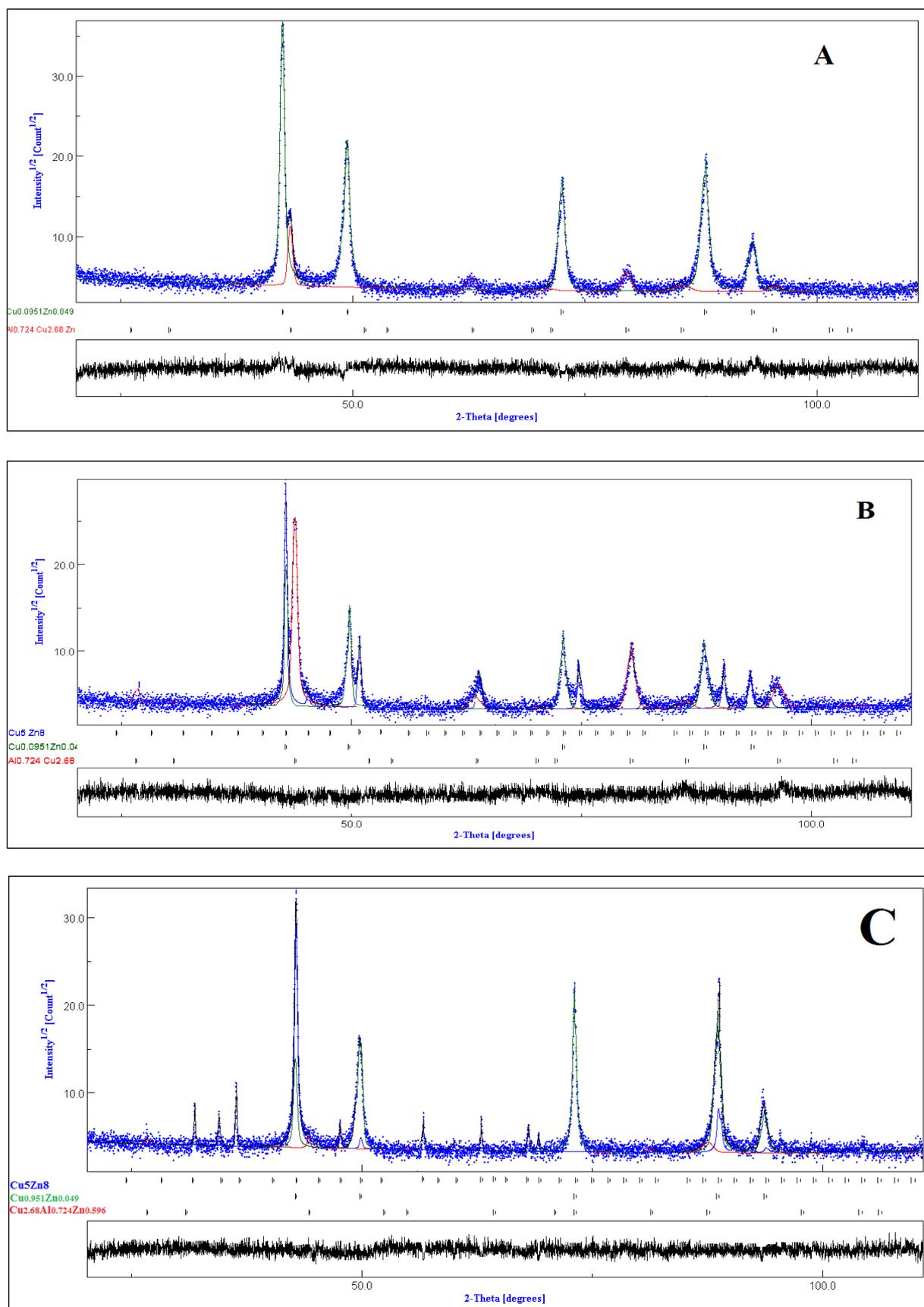


Fig. 1 Raffinement de Rietveld du diagramme XRD des échantillons A, B et C. Les modèles expérimentaux (points) et calculés (ligne complète) sont représentés.

[Y. AMIOUR, K. ZEMMOUR et Al]

Le tableau ci-dessous récapitule la totalité des phases existantes dans les échantillons élaborés

	Phases	a (Å)	d (nm)	$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (%)	Amount (%)
A	$\text{Cu}_{0.0951}\text{Zn}_{0.049}$	3.6595	97.75	0.149	79.36
	$\text{Cu}_{2.68}\text{Al}_{0.724}\text{Zn}_{0.596}$	5.8312	119.74	0.45	20.65
B	$\text{Cu}_5\text{Zn}_8$	8.8661	109.44	0.120	45.74
	$\text{Cu}_{0.0951}\text{Zn}_{0.049}$	3.6385	120.33	0.098	41.14
	$\text{Cu}_{2.68}\text{Al}_{0.724}\text{Zn}_{0.596}$	5.8240	113.37	0.126	13.11
C	$\text{Cu}_5\text{Zn}_8$	8.8659	112.042	0.082	52.41
	$\text{Cu}_{0.0951}\text{Zn}_{0.049}$	3.6528	107.115	0.101	42.63
	$\text{Cu}_{2.68}\text{Al}_{0.724}\text{Zn}_{0.596}$	5.7886	105.998	0.122	04.96

Phases identifiées dans les échantillons.  
[Y. AMIOUR, K. ZEMMOUR et Al]

#### IV-4-2. Effet de structure :

Les spectres des alliages (CuBeAl, TiNi, CuZnAl), ainsi que leurs phases ont été prescrits (Figure IV. 4).

Les pics intenses (encadrés) remarquables dans les trois spectres sont ceux de la phase caractéristique de l'effet mémoire de forme on peut encore remarquer aussi que cette phase se situe presque dans le même intervalle (les indices [hkl] se rapprochent) dans les échantillons élaborés et ceux pris comme référence, ce qui donne à notre travail plus d'importance.

- L'alliage (, CuZnAl) a été fourni par (la société Tréfinmétaux)
- L'alliage CuBeAl : a été fourni par : (la société ai2m)
- L'alliage TiNi : a été fourni par : (Istituto per l'energetica e le Interfasi de Lecco)

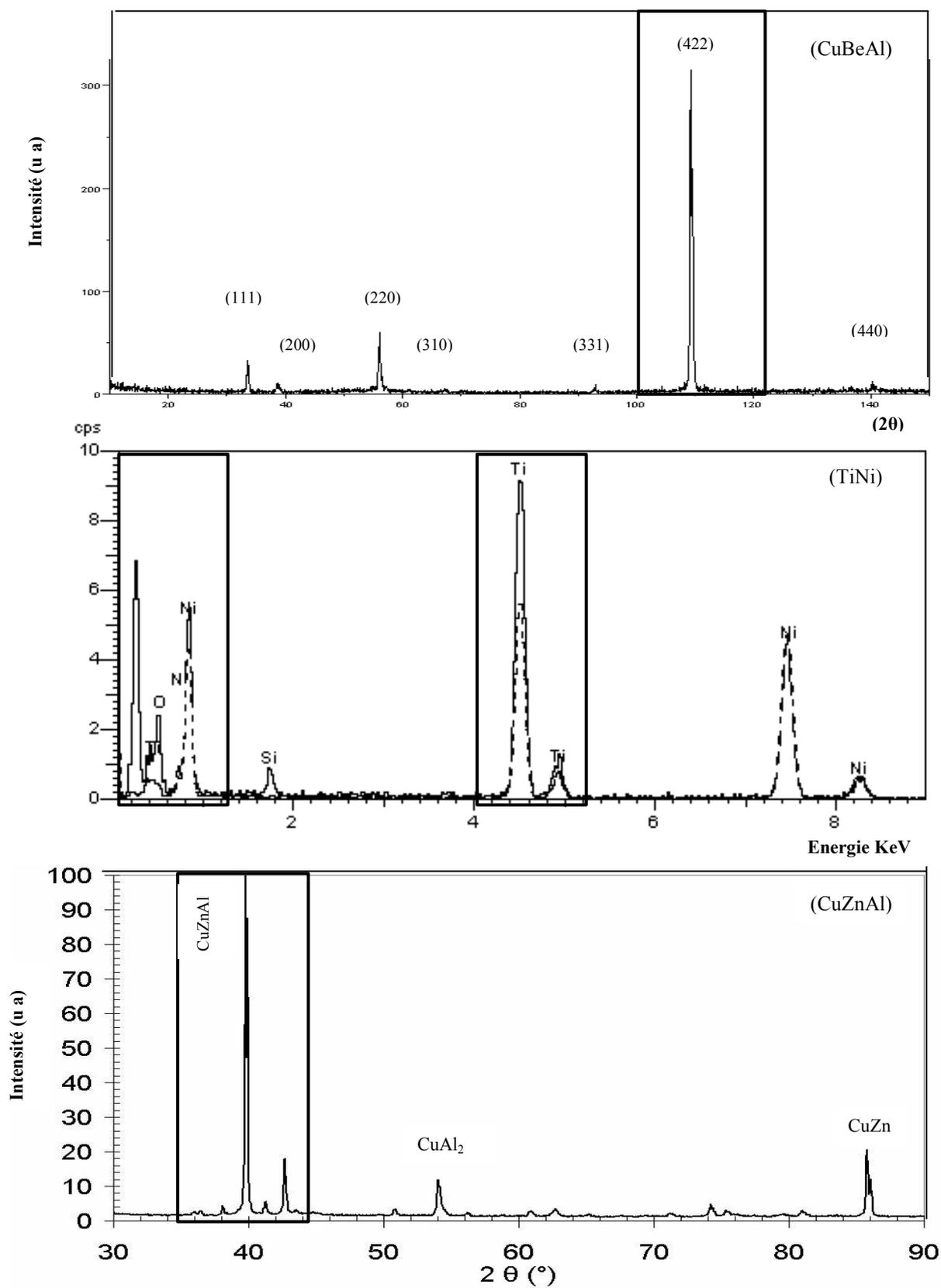


Fig. IV- 4 : Clichés DRX., références aux matériaux (CuBeAl, TiNi, CuZnAl)

### IV.4.3. Affinement des diffractogrammes X

Par broyage mécanique on obtient généralement des particules dont la taille est de l'ordre de quelques nanomètres qui résulte en un élargissement important des pics de diffraction. Pour contourner ces problèmes expérimentaux, il est possible de simuler les diagrammes de manière globale à l'aide d'un affinement structural par la méthode de Rietveld.

Le programme original de l'affinement des structures publié en 1969 par Rietveld [Rietveld 1969] a connu des applications restreintes à l'étude de poudres par diffraction neutronique. La méthode de Rietveld consiste à affiner et non à déterminer la structure des matériaux étudiés. L'essentiel de la méthode réside dans la minimisation, par la méthode des moindres carrés, de l'amplitude de la différence entre les valeurs observées et les valeurs calculées des intensités et des positions des réflexions des différents plans réticulaires une fois le groupe d'espace connu ainsi que la position des différents atomes dans la maille élémentaire. La minimisation des moindres carrés est renouvelée jusqu'à l'obtention du meilleur affinement du diagramme de diffraction expérimental considéré dans son ensemble.

Les quantités les plus fréquemment employées sont les facteurs de reliabilité, R, de profil, Rp, et de profil pondéré, Rwp, définis par les expressions suivantes :

$$R_p = \frac{\sum (y_i - y_{ci})}{y_i}$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

Pour rappel, les relations ci-dessus ont été démontrées dans le chapitre précédent.

## IV-5. Caractérisations thermomécaniques :

Cette étude vient après celle microstructurale pour apporter plus d'importance à notre travail. Elle porte sur l'analyse des propriétés des matériaux utilisés (élaborés ou référence soient-ils) liées à la transformation martensitique en l'occurrence l'effet mémoire de forme.

### IV-5-1. Essai de traction :

Cet essai donne une meilleure compréhension du comportement de ces matériaux vis-à-vis des sollicitations extérieures et cela par la manifestation d'une sorte d'hystérésis bien particulière qui correspond souvent à l'historique des traitements appliqués aux échantillons.

**IV-5-1-1. Effet de structure :**

On obtient les courbes contraintes-déformation suivantes pour chaque matériau à la température  $T=302\text{ °K}$  (figure IV-8).

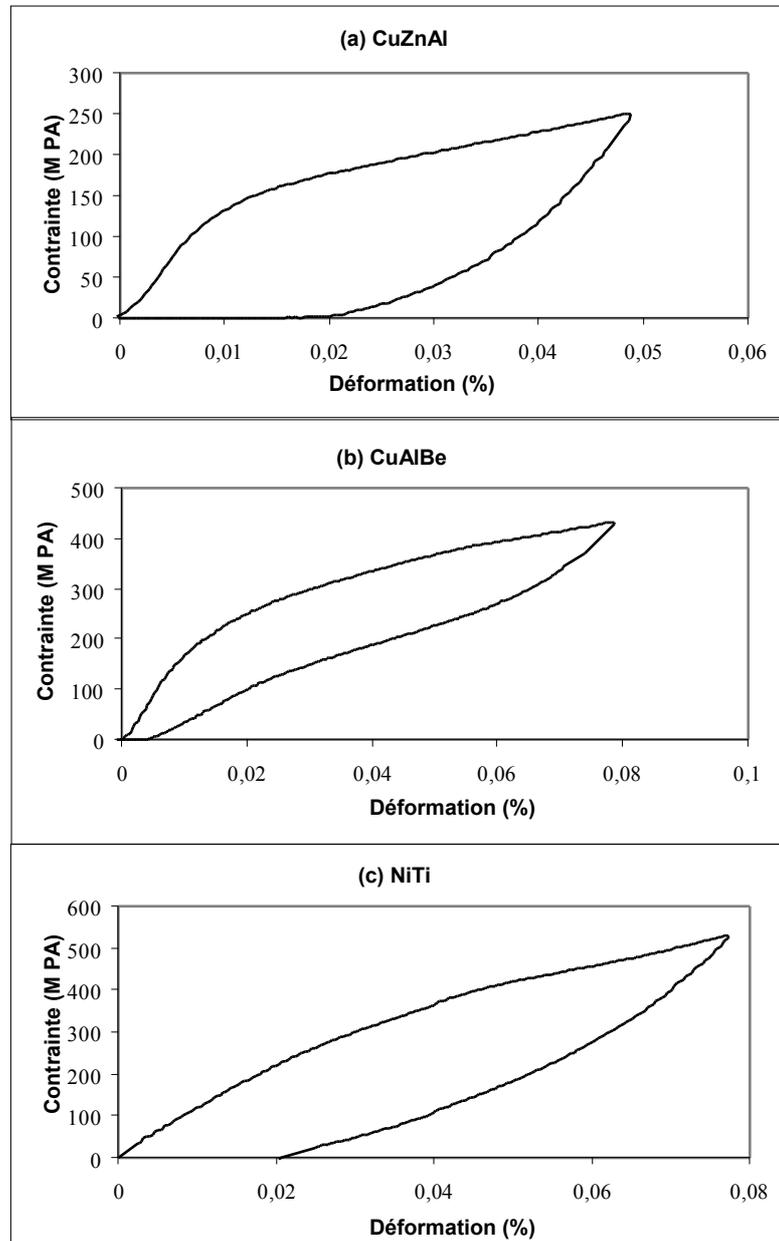


Fig. IV-8 Courbes contrainte-déformation essai de traction (effet de structure).

Sur la série de test faite (figure IV-8), on peut remarquer aisément que l'hystérésis change lorsque la structure change et cela même s'il s'agit de matériaux qui présentent en général des propriétés similaires relatifs à l'effet mémoire. On constate que cette hystérésis est plus significative (très importante) dans le cas des alliages CuZnAl, et moins importante dans les alliages NiTi, par contre dans les alliages CuAlBe cette hystérésis est très faible (hystérésis très étalée). Cela dépend probablement d'un très grand nombre de paramètres liés au matériau : taille de grains, son passé thermomécanique, la teneur en éléments constituant l'alliage.

L'effet de structure influe aussi sur le domaine de variation de la déformation subit par la contrainte appliquée, par exemple dans le cas CuZnAl l'intervalle varie de 0% à 0.06 % et dans le cas CuAlBe elle est de 0% à 0.1%, et pour finir dans le cas NiTi elle est de 0% à 0.08%. Donc on peut en déduire que la déformation est la plus grande dans l'alliage CuAlBe ensuite dans le NiTi et enfin elle est la plus petite dans le CuZnAl.

Ces résultats sont conformes avec ceux de la théorie qui prédit ce genre d'hystérésis lorsqu'il s'agit d'essai de traction simple (à vitesse de déformation ou de contrainte imposé), et pour conclure, un AMF dans l'état complètement martensitique ( $T_0 < M_F$ ) 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 consiste **l'effet mémoire simple sens.**

- Par un simple réchauffement, le matériau est l'objet d'une transformation de phase martensite-austénite entre les températures  $A_S$  et  $A_F$ . Il a y disparition des variantes de martensite auxquelles était associé le changement de forme et donc retour vers la forme initiale. C'est la **transformation inverse**.

Sur la figure IV-9 est indiquée la méthode utilisée pour détecter les contraintes de début de transformation  $\sigma_{am}^S$  et  $\sigma_{ma}^S$ .

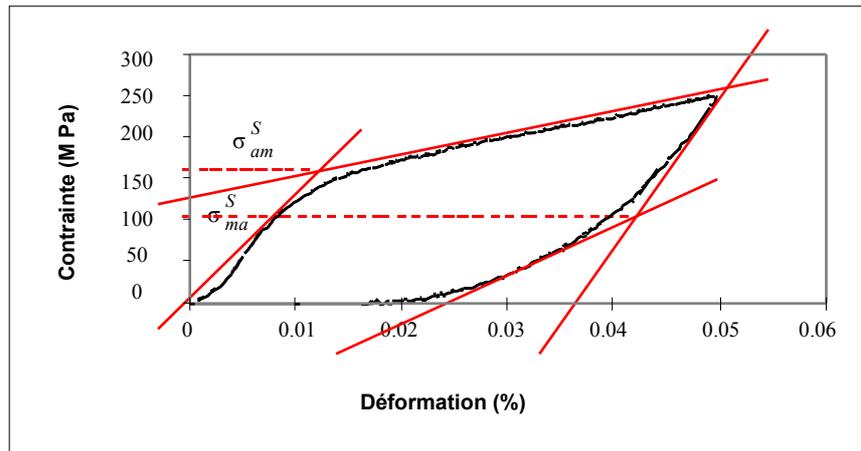


Fig. IV-9. Méthode des tangentes pour la détection des contraintes seuils  
(Cas du CuZnAl, effet de structure).

Les essais de traction ont été effectués à trois températures différentes, respectivement  $T = 293 \text{ °K}$ ,  $T = 302 \text{ °K}$ ,  $T = 312 \text{ °K}$ , afin de pouvoir obtenir l'évolution des contraintes seuils de début de transformation directe (figure IV-10).

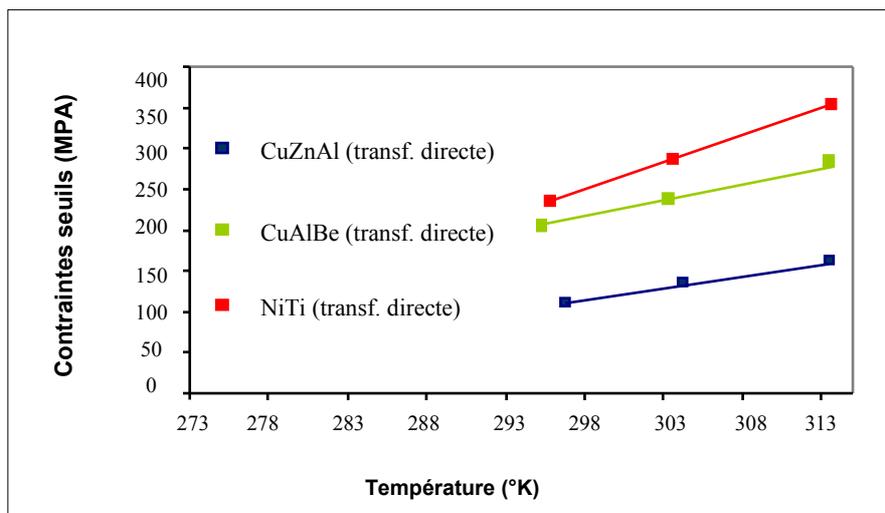


Fig. IV-10. Evolution des contraintes seuils avec la température pour les trois matériaux testés

Ce diagramme permet de déterminer la variation des contraintes seuils avec la température au moyen d'une régression linéaire mais également les températures de transformation. En se référant à tout cela on peut dire que les contraintes les plus faibles sont appliquées sur l'alliage CuZnAl et pourtant ils donnent l'hystérésis la plus significative.

**IV-5-1-2. Effet de stœchiométrie :** Pour cette série de test, on a opté pour le matériau CuZnAl parce qu'il est facile à élaborer et moins couteux que les autres, les éléments

constituant cet alliage ont une grande affinité, et surtout on a vu que sa marge de variation de la contrainte est la plus grande.

Donc on garde les mêmes paramètres utilisés pour effectuer l'effet de structure à savoir la même température  $T = 302 \text{ °K}$  et les mêmes variations de la contrainte, on obtient les courbes contrainte-déformation suivantes : (figure IV-11)

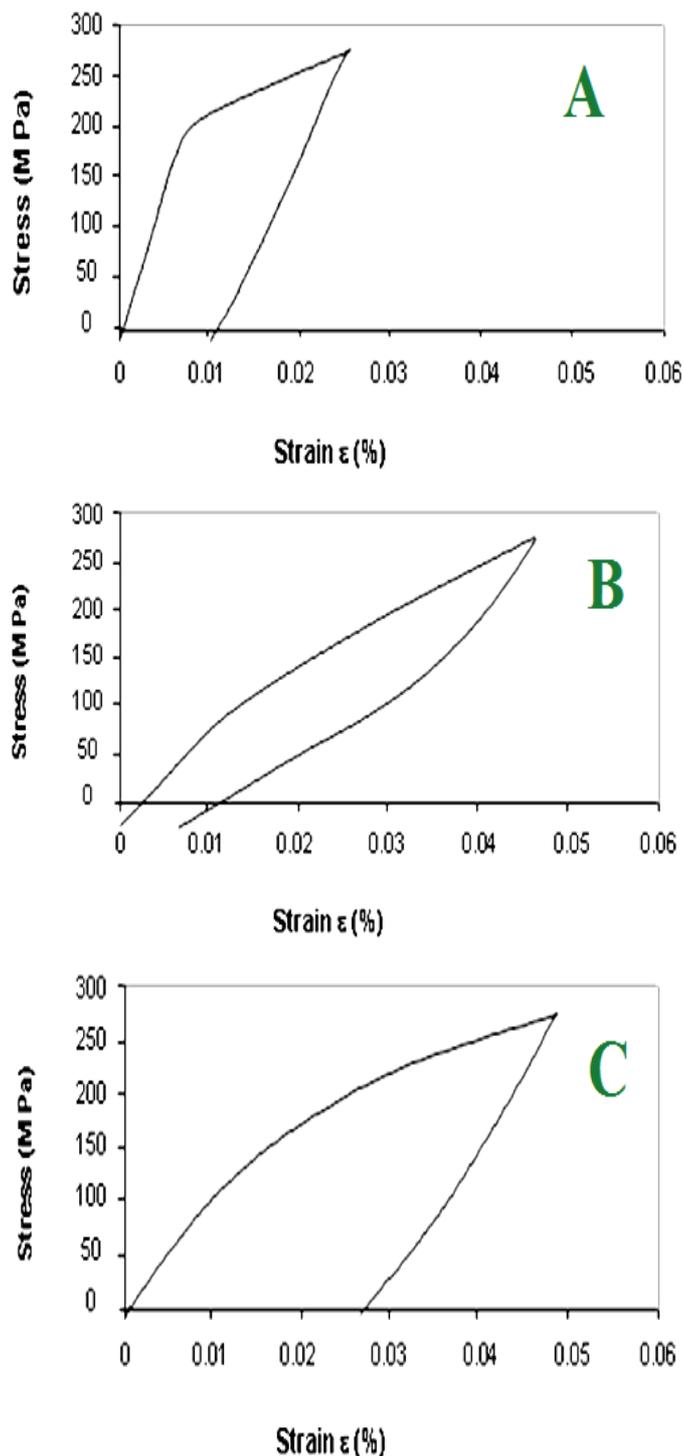


Fig. IV-11 Courbes contrainte-déformation essai de traction  
(effet de stœchiométrie).

Pour rendre l'effet mémoire de forme ainsi que le comportement pseudoélastique évident, l'essai de traction a été réalisé sur les échantillons A, B et C dans un but d'établir une valeur maximale de l'unité de charge. à une traction comprise entre 220 MPa et 300 MPa, les échantillons A, B et C, ont présenté presque les mêmes valeurs de la résistance.

La Figure. 2 présente les courbes de chargement-déchargement des alliages étudiés avec une de pré-déformation de 0,06% à la température ambiante.

L'échantillon A montrent une déformation permanente  $\epsilon_p$  d'environ 1% pour une charge unitaire de 300 MPa proche de la limite de ruissellement. Cette déformation est beaucoup plus basse que celle des 6%, observée dans un alliage Ni-Ti-Fe soumis aux mêmes conditions [17], par contre elle est plus proche de la valeur spécifique aux alliages Cu-Zn-Al [18].

L'échantillon B manifeste, après premier cycle de chargement-déchargement, une courbe pseudoélastique avec à la fois, un allongement spécifique allant jusqu'à  $\epsilon_t = 4\%$ , un recuit pseudoélastique avec  $\epsilon_r = 3,35\%$  et un sur tension plastique de  $\epsilon_p = 0,79\%$ . Comme on peut observer une amélioration des paramètres pseudoélastique, dont : une augmentation de 0,20% de Zn et 0,10, une augmentation de la concentration d'Al% par rapport au résultat de l'alliage A.

Quand à l'alliage C, la figure montre une courbe de traction caractéristique avec à la fois une sur tension plastique  $\epsilon_p = 1,53\%$  (supérieur aux valeurs trouvés pour l'échantillon A et B), ainsi qu'un non-linéaire élastique récupérable souche  $\epsilon_r = 1,49\%$ , supérieurs à la valeur enregistrée dans l'échantillon A et inférieure celle notée pour l'échantillon B

Pour déterminer la présence de l'effet mémoire de forme dans les échantillons étudiés, une analyse dilatométrique été nécessaire à une température comprise entre (25-150 C°). Cette analyse vient après que les échantillons ne soient soumis à une traction inférieure à la limite de rupture et un autre chargement à des valeurs correspondant à la déformation permanente à environ 1%.

Ces tests ont montrés que l'effet mémoire ne se manifeste que pour les valeurs négatives de température (puisque les points critiques de la transformation été en dessous de 0 C°). Cette théorie est pareillement soutenue par l'aspect des courbes de la figure 2 (On remarque une courbe caractéristique pseudoélastique conséquent d'habitude de la phase austénitique)

Les changements importants réalisés au niveau de la concentration des composants (Zn, Al) par rapport aux alliages A et B mènent à la divergence des points critique de la transition dans la gamme de température positive, par conséquent l'apparition d'une forme effet mémoire. L'excès de déformation qui est apparue sur l'échantillon C peut être expliqué par un état

martensitique dont ce dernier se retrouve (pour ces alliages, la martensite est plus plastique que l'austénite [14]) à des températures d'essai inférieures à  $M_s$  (martensite START)

On constate aussi que pour des petites sollicitations on a pu obtenir des hystérésis plus significatives caractérisant **l'effet mémoire simple sens** ou la transformation directe, et cela pour les trois échantillons.

Pour les deux effets, la réponse à la sollicitation se produit à l'instant même de l'application de la contrainte, (la déformation débute simultanément avec l'application de la contrainte).

En suivant la même méthode (méthode des tangentes) pour déterminer les contraintes de début de transformation (figure IV-12) on devrait déterminer  $\sigma_{am}^S$  et  $\sigma_{ma}^S$ .

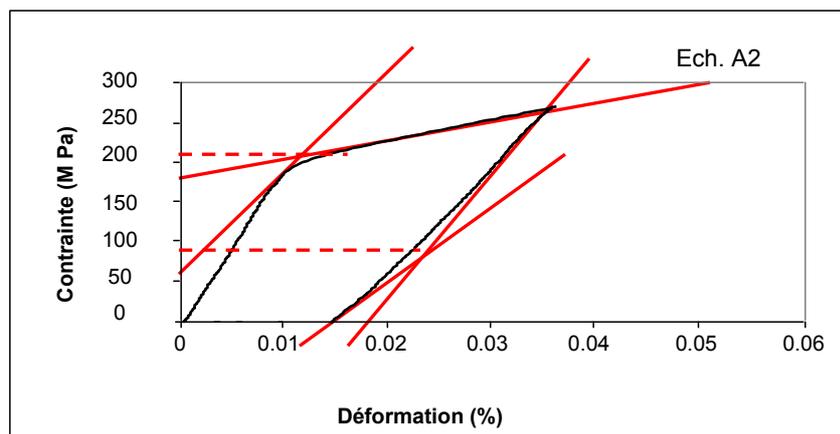


Fig. IV-12. Méthode des tangentes pour la détection des contraintes seuils (Cas de l'Ech. A2, effet de stœchiométrie).

En comparant avec les résultats obtenus dans le cas précédent, on constate que l'intervalle de contraintes seuils est plus grand, on peut reporter cet écart aux différentes méthodes d'élaboration utilisée dans ce travail.

Afin de pouvoir obtenir l'évolution des contraintes seuils de début de transformation directe, on refait l'essai de traction trois fois à différentes températures  $T = 293 \text{ °K}$ ,  $T = 302 \text{ °K}$ ,  $T = 312 \text{ °K}$  (figure IV-13).

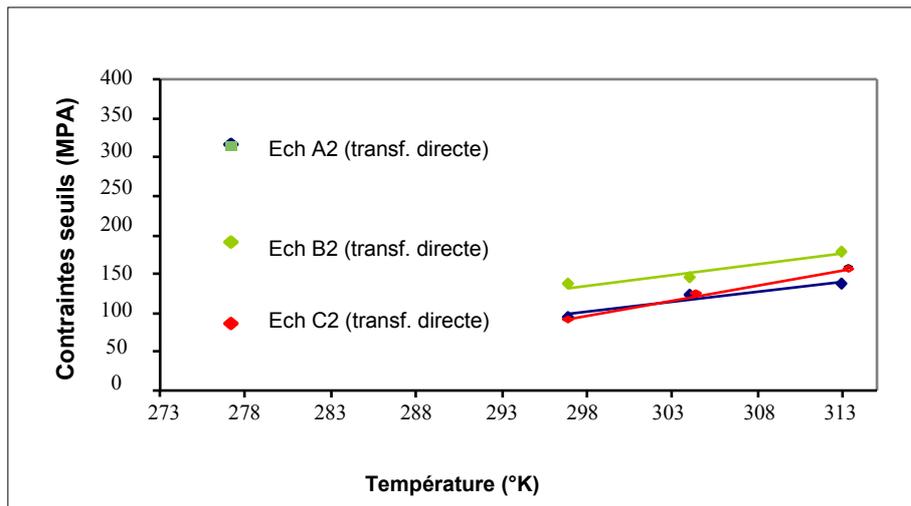


Fig. IV-13. Evolution des contraintes seuils avec la température  
(Effet de stœchiométrie)

Puisqu'il s'agit de la même composition les droites des contraintes seules prennent des valeurs un peu plus proches.

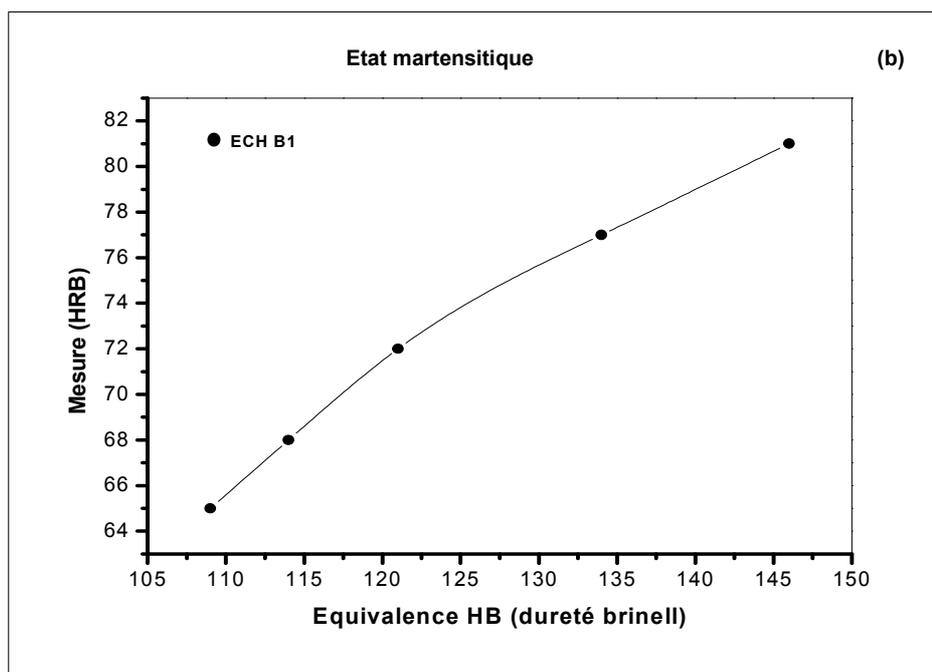
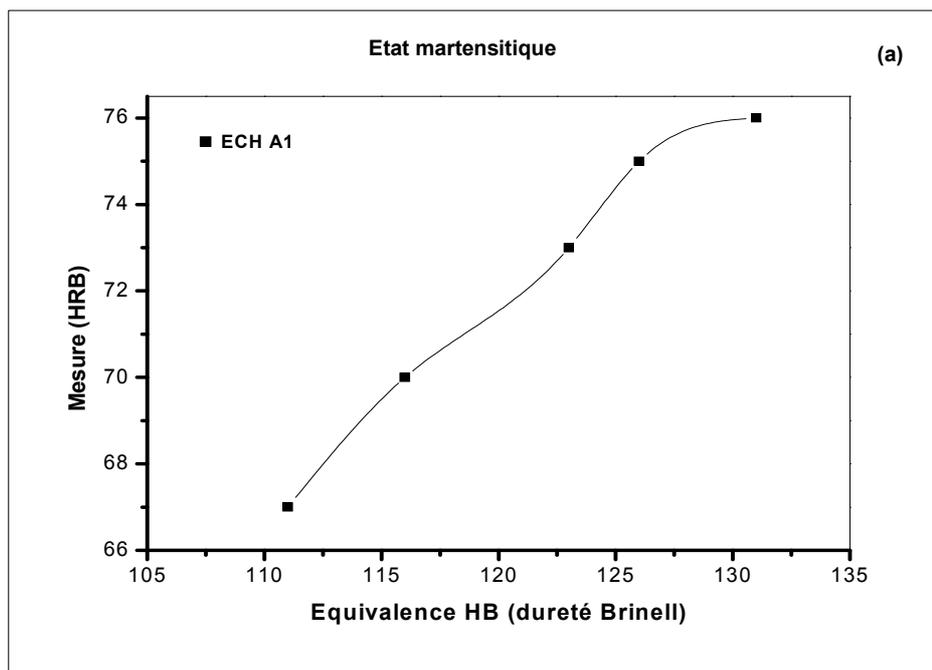
#### IV-5-2. Essai de dureté globale (HRB):

Cet essai (dureté brinell) concerne uniquement les échantillons élaborés par SHS, il porte sur l'étude des propriétés extrinsèques de ces derniers à savoir, l'homogénéisation, la ténacité, et la réponse vis-à-vis des sollicitations extérieures.

L'alliage à mémoire de forme se comporte comme on l'a déjà vu selon la température à laquelle il est soumis, par exemple, si on opère à basse température on dit que le matériau est dans un **état martensitique**, or si on bascule vers des températures ambiantes ou un peu plus élevées on parle d'un **état austénitique**. Donc on a trouvé la nécessité d'effectuer ce teste de dureté dans des **conditions basses températures** (phase martensitique) ensuite dans des **conditions hautes températures ou ambiante** (phase austénitique).

##### IV-5-2-1. Etat martensitique :

Les essais (HRB) ont été réalisés à une température avoisinant les (5 °C)  $T = 280$  °K. On a obtenus les résultats suivants : (figures IV-14-a, b, c)



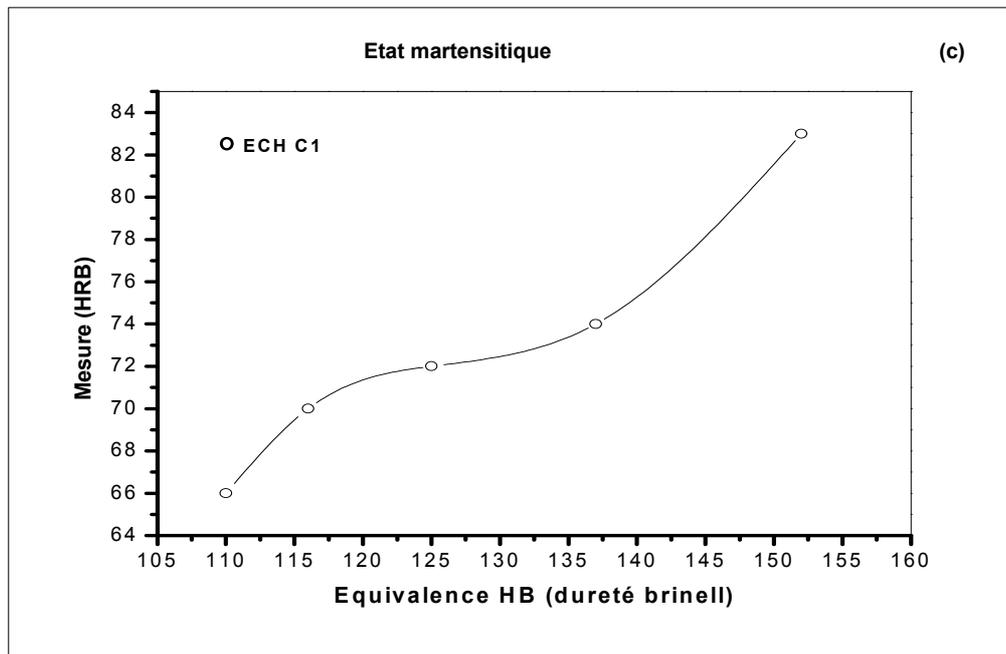


Fig. IV-14 (a, b, c). Essai (HRB) pour les trois échantillons élaborés

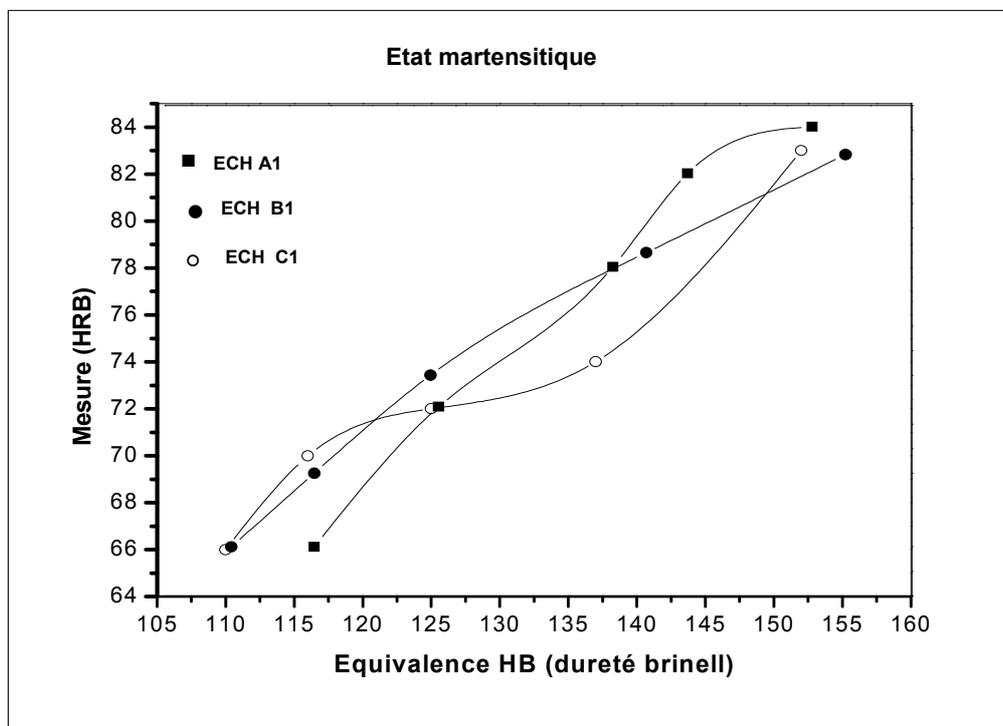
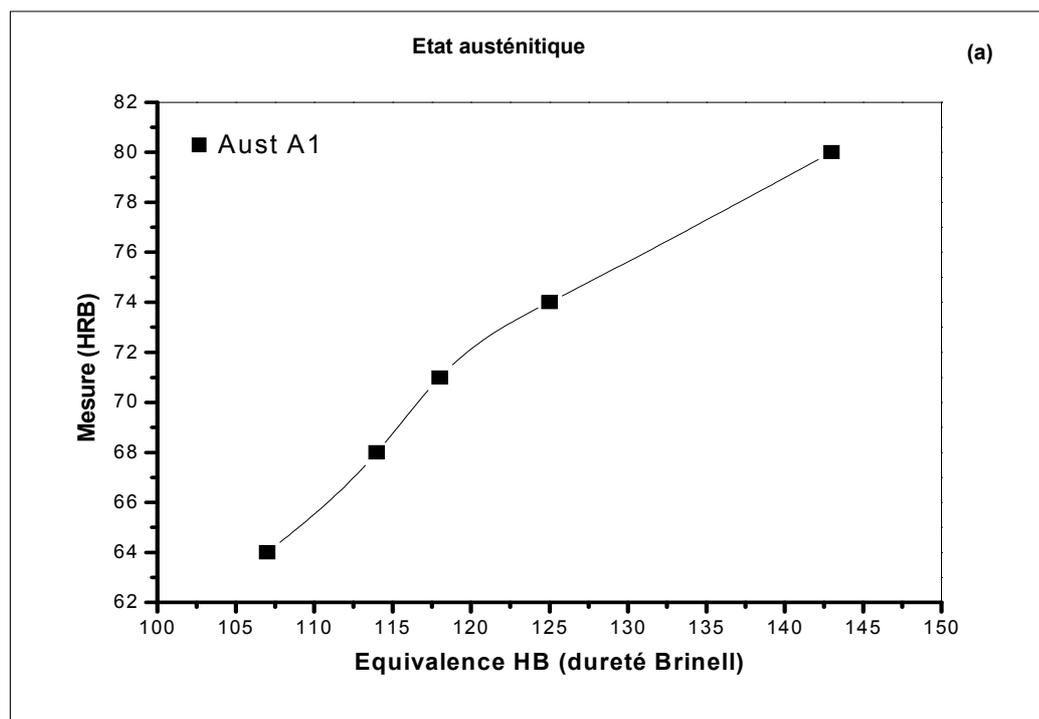


Fig. IV-15. Comparaison entre les courbes de dureté obtenues (état martensitique).

- On remarque dans cette série de tests, qu'au fur et à mesure que la force appliquée est grande, la pénétration de la bille est moins importante, -le travail s'effectue à des températures basses- pour tous les échantillons, on a la confirmation qu'ils sont homogènes (les valeurs des mesures prises convergent, ainsi que les formes des entailles provoquées sur les surfaces).
- La température à laquelle sont soumis les matériaux influe directement sur l'allure des courbes obtenues.
- On constate aussi que les déformations subis par les échantillons sont à peine remarquées donc, on peut les situer dans le domaine de l'élasticité, les matériaux peuvent reprendre leur forme initiale par un retour à l'ambiante, ou simple chauffage.
- On comparant les résultats obtenus par les trois échantillons, on remarque qu'ils agissent presque dans le même intervalle de variation, cela est peut être dû au rapprochement dans la structure

#### IV-5-2-2. Etat austénitique :

Les essais (HRB) ont été réalisés à une température supérieure à l'ambiante environ (35 °C), soit  $T = 308$  °K. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures suivantes : (figures IV-16-a, b, c).



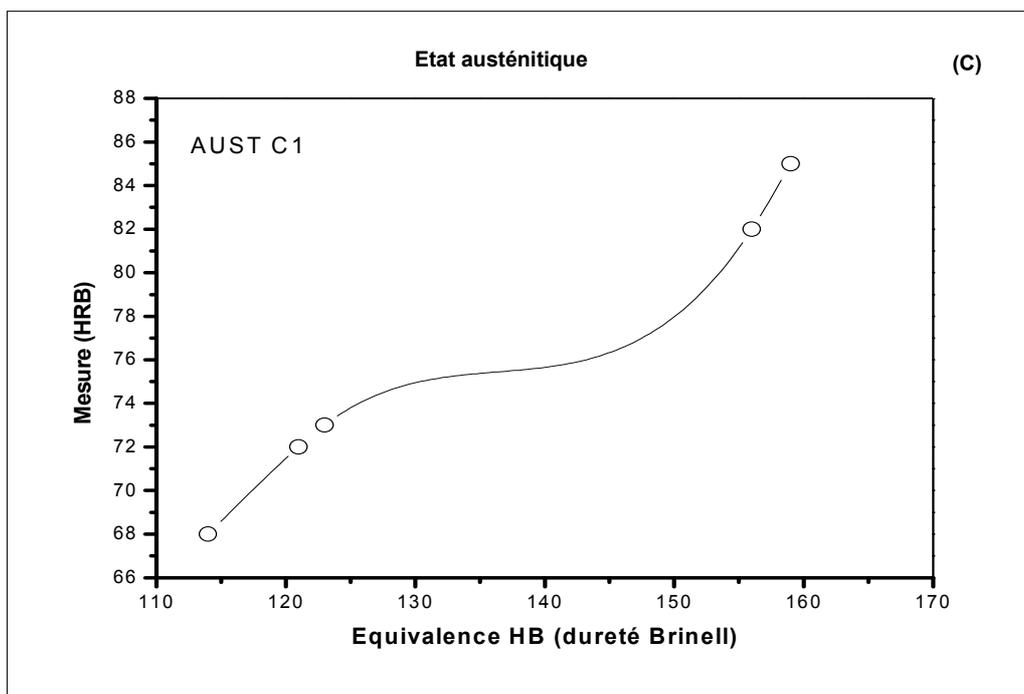
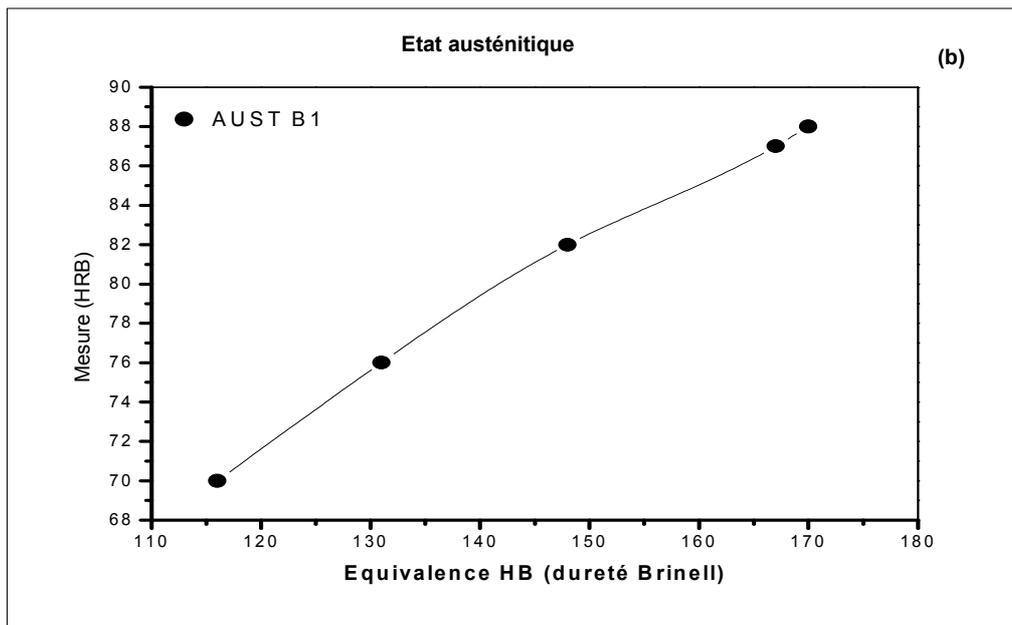


Fig. IV-16 (a, b, c). Dureté BRINELL pour les matériaux testés.  
[Y. AMIOUR. K. ZEMMOUR et Al]

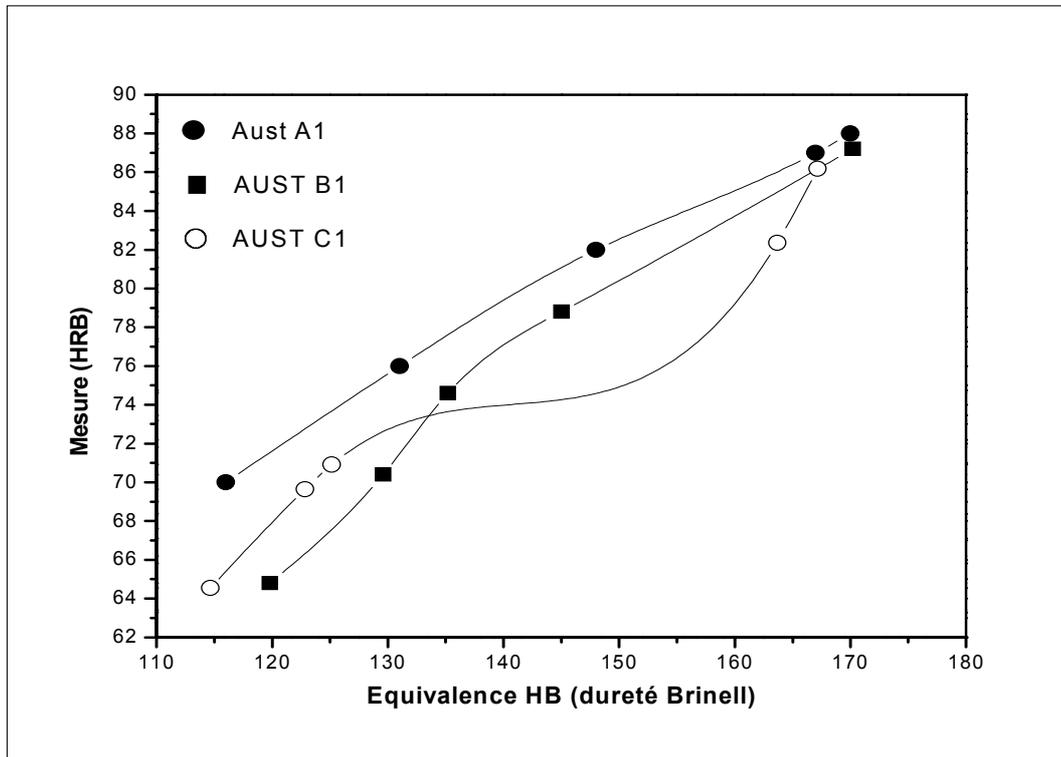


Fig. IV-17. Comparaison entre les courbes de dureté obtenues (état austénitique).  
[Y. AMIOUR, K. ZEMMOUR et Al]

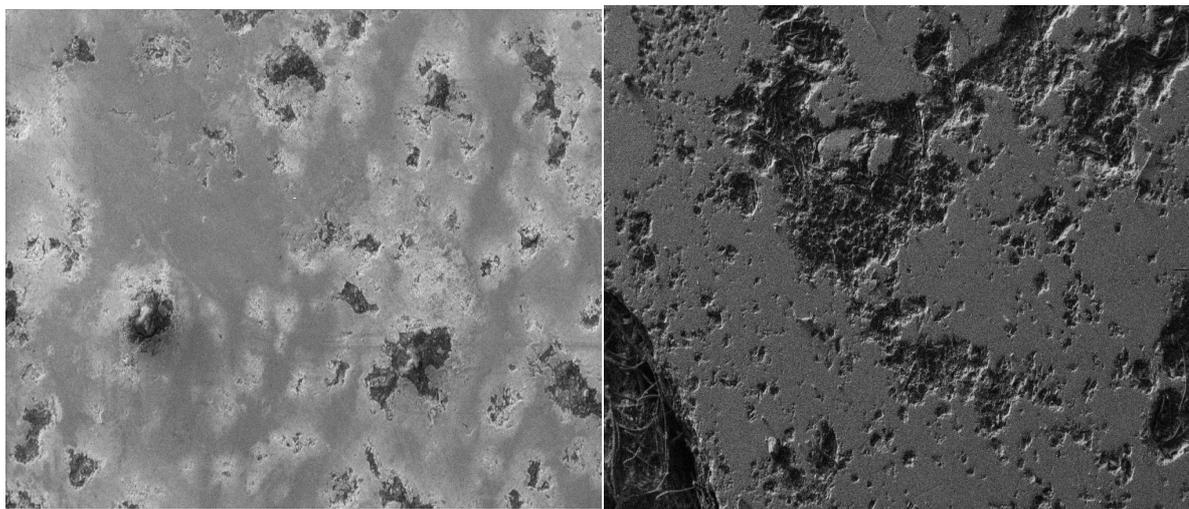
- On remarque que même à une température aussi élevée, les testes confirment l'homogénéisation des échantillons (les entailles produites à plusieurs endroits sur la surface apparaissent pour des rapports de force similaires).
- La pénétration de la bille de Brinell est plus profonde que dans le cas précédent, on peut donc en déduire que la température influence directement sur les échantillons voir sur l'allure des courbes de dureté obtenues (état austénitique).
- On constate aussi que les déformations subies par les échantillons dépassent largement les limites de l'élasticité, donc permanentes et peuvent être visibles à l'œil nu.
- Par rapport aux résultats précédents, les forces appliquées sont remarquablement inférieures à celles utilisées lorsque le matériau était en état martensitique.
- En outre, si on compare les résultats à l'état martensitique avec ceux à l'état austénitique, on réalise que, l'allure des courbes n'a pas beaucoup changé par contre le domaine d'application de la contrainte subit un changement important à cause de cette montée de température.

## 6. Analyse microstructurale:

L'interprétation de résultats par la microscopie électronique à balayage, permet d'appréhender les changements de la microstructure et la morphologie de chaque échantillon à différentes échelles d'agrandissement.

### IV-6-1. Effet de stœchiométrie :

Chaque stœchiométrie étant représentée par deux échantillons, l'analyse a été portée sur les photos tout en essayant de donner quelques explications possibles concernant les éventuelles phases présentes dans les produits finaux.



a). Micrographie de l'échantillon A<sub>1</sub>

b). Micrographie de l'échantillon A<sub>2</sub>

Concernant l'échantillon A<sub>1</sub>, le grandissement est de 100 fois plus grand, la taille des particules est de 20 $\mu$ m. L'unique couleur observée (gris foncé) confirme la présence d'une seule phase (CuZnAl). Ces résultats sont en accord avec ceux du diffractomètre (figure IV-5-a). Bien que cet agrandissement ne soit pas trop élevé, on observe un grand nombre de cavités de tailles différentes, avec quelques raies de polissage. Le grand nombre de plaquettes fines sous forme d'aiguilles observées à l'intérieur des cavités rend la structure lamellaire, cela provient du refroidissement de l'alliage pendant la transformation de transition de la phase mère austénite (haute température) vers la phase martensitique produit (basse température).

La figure IV-5-b), représente l'échantillon A<sub>2</sub> Cette photo agrandie 300 fois permet de voir une taille des particules de l'ordre de 200  $\mu$ m. Le contraste observé sur la surface de l'échantillon prouve l'existence de différentes phases dans cet alliage. On remarque aussi que la couleur grise foncée couvre presque la totalité de la surface de l'échantillon, cela

concorde avec les résultats obtenus par le diffractomètre qui montre la prédominance d'une seule phase (CuZnAl). On remarque également de petites protubérances, caractéristiques de la porosité de l'échantillon.

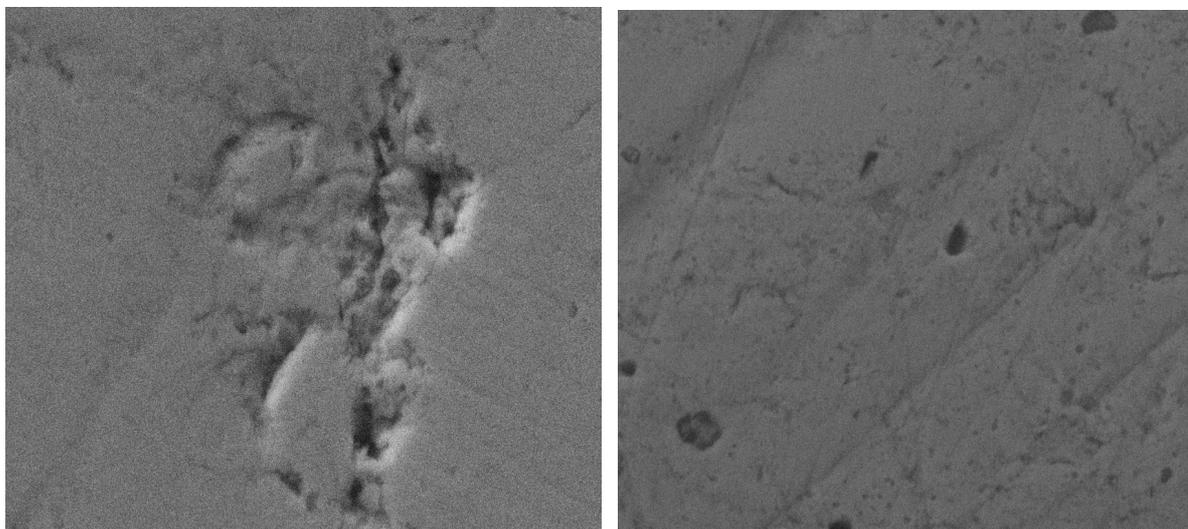
a). Micrographie de l'échantillon B<sub>1</sub>b). Micrographie de l'échantillon B<sub>2</sub>

Fig. IV- 6. Microscopie issue de la stœchiométrie II

La figure IV-6-a, montre la microstructure observée de l'échantillon B<sub>1</sub> sous un agrandissement 10.000 fois plus grand, (particules de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ ). L'unique couleur représente la phase dominante avec la présence de pores, cavités et de rayures de polissage.

La figure IV-6-b, agrandie 10.000 fois concerne l'échantillon B<sub>2</sub>, On a pu obtenir des particules de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ . Les grains ne sont pas toujours apparus ce qui prouve la densité du matériau. Dans ce cas, il est évident de faire une attaque thermique pour révéler la forme et la taille des grains.

Les rayures du polissage apparaissent sur la surface avec quelques petits pores réparties aléatoirement sur tout l'échantillon.

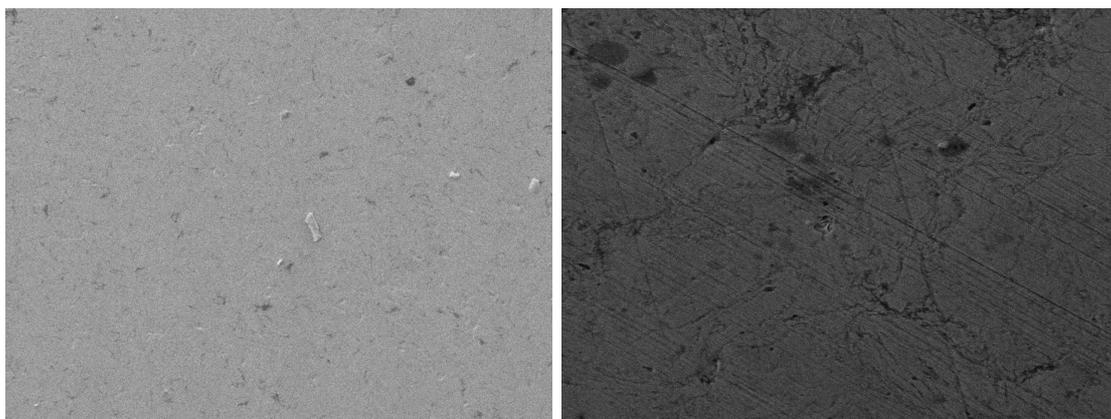
a). Micrographie de l'échantillon C<sub>1</sub>b). Micrographie de l'échantillon C<sub>2</sub>

Fig. IV-7 Microscopie issue de la stœchiométrie III

Cette photo agrandie 3000 fois concerne l'échantillon C<sub>1</sub> avec des tailles de grains qui avoisine les 20  $\mu\text{m}$  on constate la présence de quelques pores ainsi que de petites cavités et des rayures du polissage. Les phases dominantes se présentent presque sur la totalité de l'échantillon et possèdent des couleurs variant entre le gris foncé, clair et blanchâtre. Ces phases sont CuZnAl, CuZn, et Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>, et toutes responsables de l'effet mémoire. (Fig. IV-7-a)

Avec un grossissement 10.000 fois plus grand et une taille des particules de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$ , l'échantillon C<sub>2</sub> présente les mêmes caractéristiques sauf que ce dernier comporte un nombre plus important de porosité. L'échantillon présente une seule couleur grise caractéristique de la seule phase dominante présentée généralement par les alliages à mémoire de forme. (Fig. IV-7-b)

## V- Conclusion générale et perspectives

Nombreuses sont les fées qui se sont penchées sur le berceau des AMF. Aujourd'hui, ces matériaux ont atteint une certaine "maturité" comme en témoigne leur large utilisation dans de nombreux domaines. Désormais, l'avenir des AMF semble se définir en termes de composantes de structures adaptatives, notamment pour le contrôle actif et passif des structures composites car les éléments de commande en AMF cumulent les fonctions de capteur, processeur et actionneur, permettant une intégration maximum dans un espace minimum.

Ce travail reposé sur l'élaboration par SHS des alliages ternaires à base de cuivre de type  $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Zn}_{(1-y)}\text{Al}_{(1-z)}$  avec  $0.294 < x < 0.305$ ;  $0.739 < y < 0.746$  et  $0.828 < z < 0.960$ , contenant l'effet mémoire de forme, l'influence de différents traitements thermomécaniques (traction, dureté) sur la structure et la stœchiométrie, la réaction à la sollicitation (contrainte-déformation) et sur l'influence de la température à laquelle ont été soumis les matériaux testés (élaborés et référence). Les échantillons élaborés avaient les compositions suivantes :

- A1, A2 appartenant à la stœchiométrie I (69,5 % Cu, 13,3% Zn, 17,2%Al, % en masse).
- B1 et B2, appartenant à la stœchiométrie II (70,6 % Cu, 25,9% Zn, 4%Al, % en masse)
- C1 et C2 relatifs à la stœchiométrie III (69,9 % Cu, 26,1% Zn, 4%Al, % en masse).

En faisant varier deux principaux paramètres qui sont la stœchiométrie et la structure, on a pu cerner certains problèmes liés aux comportements des AMF (évolution du rapport contrainte-déformation en fonction de la température, détections des contraintes seuils,.....) et donc, mettre en évidence tout l'intérêt apporté avec cette étude. En dernier, une comparaison entre les résultats obtenus par les échantillons synthétisés par SHS avec ceux fournis (élaborés conventionnellement) a été nécessaire pour valider les séries de tests effectuées aux échantillons synthétisés par des nouvelles méthodes autres que conventionnelles, (SHS, Explosion Thermique par exemple).

L'analyse structurale (DRX) vient confirmer nos dires concernant les échantillons élaborés par SHS et leurs aptitudes à contenir l'effet mémoire de forme. Concernant les clichés des rayons X, on a obtenu des pics intenses, caractérisant la phase CuZnAl qui confère

au matériau l'effet mémoire, on a constaté aussi une petite variation dans la position de ces pics pour les échantillons A1, A2, B2, C1. Ce changement de position peut être relié aux paramètres expérimentaux (temps de broyage, écart de stœchiométries,...), prouvant l'existence d'une transformation de phase de type martensitique relative à l'effet mémoire de forme.

Par contre l'analyse micrographique nous a donné une image nette quant à l'existence d'une phase dominante de couleur sombre entourée par d'autre phase claire, les échantillons élaborés présentent quelques porosités ouvertes. En général, le contraste observé dans toutes les photos confirme l'existence de cette même phase pouvant contenir l'effet mémoire. Cependant, la taille des grains n'a pu être révélée même avec des grossissements élevés ; ceci est dû probablement à la densité élevée des échantillons allant de 90% jusqu'à 98%. Pour révéler la taille des grains, il est préférable d'effectuer des traitements thermiques sur les échantillons élaborés avec des températures allant jusqu'à 600° C suivis par des trempes rapides.

En guise de perspectives, l'intégration d'un modèle numérique complet (une modélisation) permettant de simuler les principaux phénomènes du comportement des AMF (formation de la phase R, l'apparition de boucles internes liées à des charge-décharge partielle dans le domaine de l'élasticité et dissymétrie du comportement en traction et en compression, décrire les dynamiques moyennes une extension) est plus utile pour une bonne compréhension ce genre de problème. On s'appuyant sur les informations expérimentales nécessaires, on peut améliorer ces modèles grâce à une meilleure compréhension des mécanismes et l'importance à tel ou tel paramètre sur le comportement global de ces matériaux.

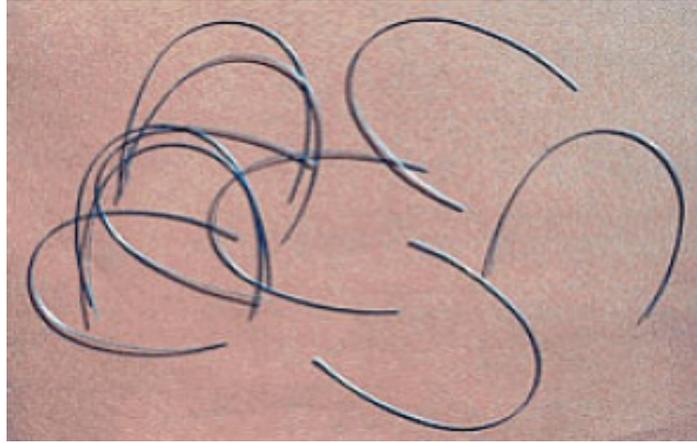


Fig. I-1 Fil dentaire.



Fig. I-2. Passage à niveau modélisé à partir d'actionneurs.



Fig. I-3. Interrupteurs électriques; tuyaux; antennes de téléphone cellulaire.



Fig. I-4. L'utilisation des AMF dans l'optique.

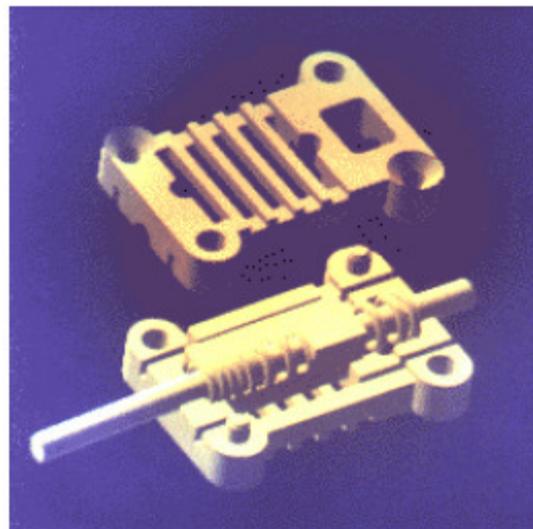
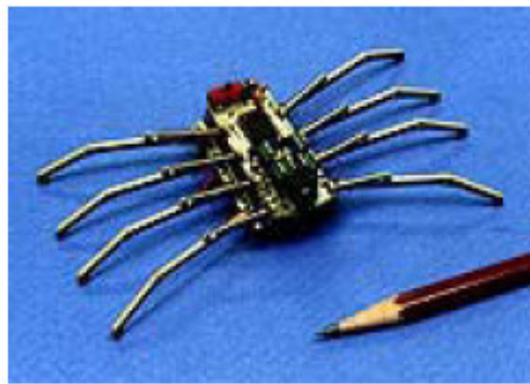
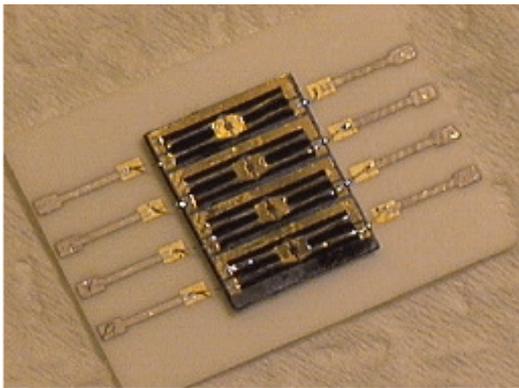


Fig. I-5. Actionneurs en AMF

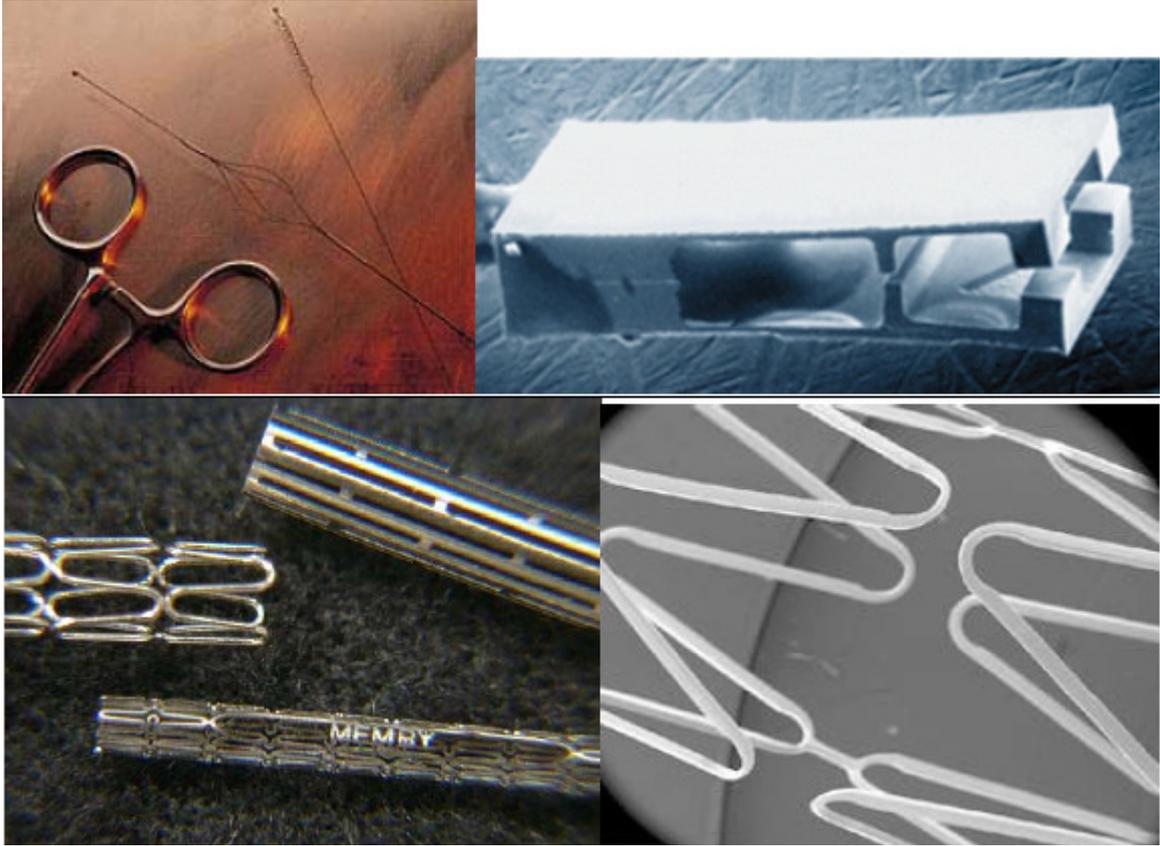


Fig. I-6. Outils chirurgicaux