

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

BADJI MOKHTAR ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار عنابة

**FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER

Par

Ouarda NEMIRI

**"Etude de l'influence du temps de recuit sur la
transformation martensitique de l'alliage à mémoire
de forme TiNi équiatomique".**

Option: Physique des Matériaux et Applications

Directeur du Mémoire: **Soliman BELKAHLA** Pr. U. de Annaba

Devant le Jury:

Président: **Ali GASMI** Pr. U. de Annaba

Examineurs: **Bouzid BOUDJEMA** Pr. U de Skikda

Youcef BOUMAIZA M.C. U. de Annaba

Mostepha BENCHIHEUB M.C. U. de Annaba

Membre invitée: **Saïda CHOUF** M.C. (B) U. de Annaba

Soutenu le: 10 – 06 -2010

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents "PAPA et MAMAN" qui m'ont encouragés, soutenus et aidés pendant toutes les années de mes études et qui m'ont consacrés leur vie pour que je réussisse dans la mienne.

"Qu'Allah le Tout Puissant les protège et me les garde"

A mes grands parents qui m'ont toujours donnés les bénédictions pour mes réussites.

"Je leur offre l'expression de mes plus humbles sentiments"

A mes chers frères Mohamed Lamine et Toufik.

A mes chères sœurs Nardjes et Sara.

A mon beau frère Réda.

A toute la famille Nemiri et Mallem, tantes et oncles.

A mes cousins et cousines.

A toutes mes copines et à tous ceux qui m'aiment et m'estiment.

"Je dédis ce travail à tous ceux qui m'ont aidés de près ou de loin"

REMERCIEMENTS

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

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

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

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur **Ali GASMI** qui m'a fait un grand honneur d'accepter de présider le jury.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **Bouzid BOUDJEMA**, professeur à l'institut de physique de l'université de Skikda, qui m'a fait l'honneur d'accepter de juger ce travail et de se déplacer pour participer à mon jury de thèse.

Que Monsieur **Youcef BOUMAIZA**, trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour ses conseils, sa gentillesse et sa disponibilité pour juger mon mémoire de magister.

Je remercie également Monsieur **Mostepha BENCHIHEUB** pour son aide dans la partie expérimentale, pour son sourire qui m'a encouragé et m'a donné la patience de la recherche scientifique ainsi que pour l'honneur qu'il me fait d'accepter de participer au jury.

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

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

خلاصة

دراستنا تعتمد على تبين تأثير زمن التسخين على التحول المارتنسيستيكي للخليط ذو ذاكرة الشكل تيتان - نيكيل المتساوي الذرات لهذا العيانات التي استعملناها في دراستنا خضعت لمعالجات ترموميكانيكية متمثلة في تجنيس لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 850 °م متبوعة بتقليص للسلك قدره 30% في مجال من الحرارة يتراوح بين 460 - 530 °م خلال زمن تسخين يقدر من 5 - 1440 دقيقة.

التقنيات التطبيقية التي استعملناها هي طريقة المقاومة الكهربائية RE (طريقة الأربعة نقاط) والفرق الكالوريمتري عن طريق الكنس DSC وكذلك القدرة الكهروحرارية PTE.

النتائج التجريبية المحصل عليها تبين أن كل هذه المعالجات تساعد في الطور القبل المارتنسيستيكي (الطور R) الذي يكون مستقر رغم طبيعة المعالجة والتي نستطيع تأكيده عن طريق منحنيات المقاومة الكهربائية والفرق الكالوريمتري عن طريق الكنس وانطلاقا من هذه الأخيرة نستطيع إخراج خصائص التحول المارتنسيستيكي كنقاط التحول بسبب الدقة الجيدة مقارنة مع نتائج المقاومة الكهربائية كذلك نستطيع الحصول على جميع محاولات المنحنيات التي تبين الهدف من دراستنا.

تحليل النتائج يمكننا كذلك من إظهار تأثير زمن التسخين الذي ينقل نقاط التحول كلما ازداد الزمن الذي يكون واضح و جلي أكثر بالنسبة للنقاط M_S و M_F كذلك نتائج القدرة الكهروحرارية تبين بأن زيادة زمن وحرارة التسخين تزيد في قيمة القدرة الكهروحرارية.

في الأخير نستنتج أن المعالجات الترموميكانيكية تولد صفحة جديدة (الصفحة R) التي تقع بين الأوستينيت والمارتنسييت وفي نفس الوقت تسهل التحول المارتنسيستيكي عن طريق حذف العيوب.

RESUME

Notre étude a porté sur l'étude de l'effet du temps de recuit sur la transformation martensitique de l'alliage à mémoire de forme TiNi équiatomique. A cet effet, trois séries de sept échantillons ont été préparées. Ces échantillons ont subis les traitements thermomécaniques suivants: un traitement d'homogénéisation de 30 min à 850°C, suivi d'un écrouissage de 30% puis d'un recuit à 460, 505 et 530°C pour des temps de maintien variant de 5min à 1440 min.

Les dispositifs qu'on a utilisés pour la caractérisation de nos échantillons sont: la résistance électrique (RE) (méthodes de quatre points), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et le pouvoir thermoélectrique (PTE).

Des résultats expérimentaux obtenus, nous avons pu déduire que les traitements thermomécaniques appliqués favorisaient l'apparition de la phase prémartensitique (appelée également phase R) qui reste stable quelle que soit la nature des traitements ultérieurs subis par les échantillons.

Les courbes de la R.E et les thermogrammes de D.S.C nous ont permis de déterminer les caractéristiques de la transformation martensitique telles que: les points de transformation.

L'analyse des résultats nous a permis également de montrer l'effet du temps de recuit sur les caractéristiques de la transformation martensitique thermoélastique.

ABSTRACT

Our study is based to show the effect of the annealing time on the martensitic transformation of shape memory alloy TiNi for our sample underwent with thermomechanical treatments: homogenisation at 850°C for 30 min followed by a cold hardening at 30% and heating at temperature range of 460°C to 530°C during several annealing times of 5 min with 1440 min.

The experimental technics used in these work are the electrical resistance (R.E) (four points), Differential Scanning Calorimetric (D.S.C) and Thermoelectric Power (P.T.E).

The experimental results obtained show that all these treatments support the appearance of the premartensitic phase (the phase R) which is stable such as the treatment nature which has can confirm it by the curves of the R.E and the D.S.C thermograms, starting from the latter one extracted the characteristics from the martensitic transformation such as the points of transformation, because of the good precision compared to R.E, as one also induction all the possibilities of the curves which show the aim of our work.

The analysis of the results has also enabled to us to show the effect of the annealing time which shifts the points of transformation that one increases the time, which is clear much at points M_s and M_F , while the results of the P.T.E as show as the increase in the time and temperature of annealing increases the P.T.E.

Finally, one can conclude that the thermomechanical treatments make the birth of a new phase (phase R) which is located between austenite and martensite and at the same time facilitate the martensitic transformation of another dimensioned by the suppression of the defects.

Liste des symboles

Symbole	Désignation	Unité
AMF	Alliage à Mémoire de Forme	
CFC	Cubique à Face Centrée	
CC	Cubique Centré	
HC	Hexagonale Compact	
RE	Résistance Electrique	
DSC	Differential Scanning Calorimetric	
M _S	Martensite Start	(°C)
M _D	Température au dessus de laquelle la T.M. ne peut être induite même si on augmente la contrainte.	(°C)
M _F	Martensite Finish	(°C)
A _S	Austénite Start	(°C)
A _F	Austénite finish	(°C)
H _T	Hystérésis de la transformation en température	(°C)
e _r	Etalement de la transformation directe	(°C)
e _c	Etalement de la transformation inverse	(°C)
ΔG	Variation des énergies libres	
G _A	Energie libre de Gibbs de la phase austénitique	
G _M	Energie libre de Gibbs de la phase martensitique	
T ₀	Température d'équilibre	(°C)
ΔH	Variation de l'enthalpie	
ΔS	Variation de l'entropie	
S _M	Entropie de la phase martensitique	
S _A	Entropie de la phase austénitique	
σ _A	Contrainte uniaxiale appliquée	(MPa)
ρ	Masse volumique	(Kg/m ³)
ε	Déformation de transformation	(%)
M _S ^σ	Température de début de transformation sous contrainte	(°C)
α'	Structure Cubique ou tétragonale centrée	
B ₂	Phase mère (Austénitique)	
R	Phase prémartensitique	
B' ₁₉	Phase martensitique	
T _R	Température de début de la phase R	(°C)
V	Tension électrique	(mV)
R	Résistance électrique	(Ω)
I	Courant électrique	(A)

Liste des figures

Chapitre -1-

Figures	Légende	Pages
I-1	Description schématique d'un shuffle	21
I-2	Représentation schématique de la formation d'une variante de martensite	22
I-3	Variantes auto accommodantes a) à deux dimensions, b) à trois dimensions	23
I-4	Caractéristiques cristallographiques d'une transformation martensitique	24
I-5	Courbes donnant la fraction transformée en fonction de la température	25
I-6	Variation de la résistivité électrique en fonction de la température	26
I-7	Courbes des puissances dégagées et absorbées en fonction de la température (enthalpie de transformation) pour un cycle de transformation	26
I-8	Divers catégories de transformation martensitique	27
I-9	Représentation schématique d'une transformation par "burst" (a) et d'une transformation "thermoélastique" (b)	28
I-10	Représentation schématique des variations des énergies libres de l'alliage et de la martensite en fonction de la température	32
I-11	Schématisation de la Loi de Clausius-Clapeyron (1) – à température constante et contrainte croissante (2) – à contrainte constante et température décroissante	34

Chapitre -2-

Figures	Légende	Pages
II-1	Effet mémoire de forme simple sens	39
II-2	Représentation schématique de l'effet mémoire de forme dans le plan des variantes favorisées par la contrainte appliquée	40
II-3	Représentation schématique de l'effet mémoire double sens	41
II-4	Représentation schématique de l'effet caoutchoutique.	43
II-5	Diagramme d'état pour la transformation $A \leftrightarrow M$	45
II-6	Représentation schématique de l'effet superélastique.	46
II-7	Représentation schématique de l'effet pseudoélastique	47

Chapitre -3-

Figures	Légende	Pages
III-1	Diagramme de phase du TiNi	54
III-2	Trois résultats relatifs au diagramme d'équilibre TiNi	55
III-3	Influence de la quantité de Nickel sur la température M_s	56
III-4	Structure monoclinique de la martensite	57
III-5	Changement de structure associé à la transition de la phase R	58
III-6	Stabilisation de la martensite après un maintien prolongé à l'état biphasé	60
III-7	Effet des additifs en métal de la transition 3d sur la température M_s	61
III-8	Variation de l'enthalpie de la transformation inverse et des températures de transformation (M_s et A_s) après une déformation à froid	64
III-9	Radiographie du pied illustrant une agrafe osseuse	66
III-10	Exemple de fonctionnement d'une agrafe à basse et haute température	66
III-11	Arcs pour appareils dentaires	67
III-12	Photo illustrant un Stent	68
III-13	Pose d'un Stent dans une artère	68
III-14	Représentation schématique d'un dispositif Frangibolt	69

Chapitre -4-

Figures	Légende	Pages
IV-1	Schéma du dispositif utilisé pour la mesure de la résistance électrique	78
IV-2	Schéma du dispositif de mesure de Calorimétrie différentiel à balayage (DSC)	79
IV-3	Schéma du dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique (PTE) par la méthode différentielle	80

Chapitre -5-

Figures	Légende	Pages
V-1	Evolution des courbes de résistance électrique en fonction du temps de maintien à 460°C ($\varepsilon = 30\%$).	84
V-2	Evolution des courbes de résistance électrique en fonction du temps de maintien à 505°C ($\varepsilon = 30\%$).	85
V-3	Evolution des courbes de résistance électrique en fonction du temps de maintien à 530°C ($\varepsilon = 30\%$).	86
V-4	Evolution des thermogrammes de DSC en fonction du temps de maintien à 460°C ($\varepsilon = 30\%$).	88
V-5	Evolution des thermogrammes de DSC en fonction du temps de maintien à 505°C ($\varepsilon = 30\%$).	89
V-6	Evolution des thermogrammes de DSC en fonction du temps de maintien à 530°C ($\varepsilon = 30\%$).	90
V-7	Effet de la température de recuit sur les points de transformation	93
V-8	Effet du temps de recuit sur les points de transformation	95
V-9	Evolution de A_s en fonction de la température de recuit	96
V-10	Evolution de A_f en fonction de la température de recuit	96
V-11	Evolution de M_s en fonction de la température de recuit	97
V-12	Evolution de M_f en fonction de la température de recuit	97
V-13	Evolution du PTE en fonction de la température de recuit pour les différents temps de maintien	99
V-14	Evolution du PTE en fonction du temps de recuit pour les trois températures retenues	100

Liste des tableaux

Tableaux	Légende	Pages
I-1	Exemple d'alliages présentant une transformation martensitique	21
III-1	Propriétés physico-chimiques et thermomécaniques de l'alliage Ti-Ni	53
III-2	Comparaison des différentes propriétés des alliages à mémoire de forme	65
IV-1	Résumé des différents traitements thermomécaniques subis par les échantillons utilisés dans cette étude	75
V-1	Récapitulatif des résultats obtenus en calorimétrie pour l'ensemble des échantillons	91

Table des matières

DEDICACE	2
REMERCIEMENTS.....	3
خلاصة	5
RESUME.....	6
ABSTRACT.....	7
Liste des symboles	8
Liste des figures.....	9
Liste des tableaux.....	12
Table des matières.....	13

CHAPITRE -I-

GENERALITES SUR LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

I-1 DEFINITION DE LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE.....	18
I-2 CARACTERISTIQUE MACROSCOPIQUE DE LA T.M.	22
I-3 CARACTERISTIQUE MICROSCOPIQUE DE LA T.M.	23
I-4 CARACTERISTIQUE PHYSIQUE DE LA T.M.....	24
I-4.1 LES TEMPERATURES DE TRANSFORMATION.....	24
I-5 CLASSIFICATION DE LA T.M.	28
I-5.1 TRANSFORMATION PAR "BURST"	28
I-5.2 TRANSFORMATION MARTENSITIQUE THERMOELASTIQUE	29
I-6 ASPECT CINÉTIQUE	29
I-6.1 LA GERMINATION.....	30
I-6.2 LA CROISSANCE	30
I-7 ASPECT THERMODYNAMIQUE.....	31
I-7.1 DETERMINATION DE LA TEMPERATURE T_0	31
I-7.2 TRANSFORMATION INDUITE SOUS CONTRAINTE	33

CHAPITRE –II-

GENERALITES SUR LES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME

II-1 INTRODUCTION.....	36
II-2 DEFINITION.....	37
II-3 PROPRIETES THERMOMECHANIQUES DES AMF.....	38
II-3.1 EFFET MEMOIRE DE FORME.....	38
a) <i>L'effet mémoire de formes simples sens</i>	38
b) <i>L'effet mémoire de forme double sens</i>	41
II-3.2 PSEUDOELASTICITE.....	42
a) <i>L'effet caoutchoutique</i>	42
b) <i>L'effet superélastique</i>	44
c) <i>L'effet pseudoélastique</i>	47

CHAPITRE –III-

PRINCIPAUX ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME

III-1 PRINCIPAUX ALLIAGES INDUSTRIELS.....	49
III-1.1 LES ALLIAGES A BASE DE CUIVRE.....	49
a) <i>Le système Cu-Zn-Al</i>	50
b) <i>Le système Cu-Al-Be</i>	50
c) <i>Le système Cu-Al-Ni</i>	51
III-1.2 LES ALLIAGES A BASE DE FER.....	51
III-1.3 LES ALLIAGES A BASE DE Ti-Ni.....	52
a) <i>Les structures d'équilibre liées au diagramme de phases Ti-Ni</i>	54
b) <i>Structures hors d'équilibre</i>	57
c) <i>Résistance à la corrosion</i>	59
d) <i>Vieillessement et stabilisation</i>	60
e) <i>Influence des éléments d'addition</i>	61
f) <i>Influence des traitements thermomécaniques</i>	62
III-2 APPLICATION DES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME.....	65
III-2.1 APPLICATIONS MEDICALES.....	66
a) <i>Plaques et agrafes d'ostéosynthèse</i>	66
b) <i>Arcs et implants dentaires</i>	67
c) <i>Stent</i>	68
III-2.2 APPLICATIONS AERONAUTIQUES & AEROSPATIALES.....	69
a) <i>Manchon d'accouplement</i>	69
b) <i>Dispositif Frangibolt</i>	69
c) <i>Panneaux solaires</i>	70
d) <i>Ouverture d'une trappe</i>	70
e) <i>Antenne de satellite</i>	70

III-2.3 DIVERSES APPLICATIONS	70
a) Lunetterie	70
b) Chapeau	70
c) Soutien gorge	71
d) Ossatures des tentes	71
e) Architecture	71
f) Systèmes de sécurité	71

CHAPITRE –IV-

LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

IV–1 INTRODUCTION	73
IV–2 PROBLEMATIQUE	73
IV–3 ALLIAGE ETUDIE	74
IV–4 TECHNIQUES DE CARACTERISATION	76
IV-4.1 CARACTERISATION THERMIQUE	76
a) La Résistance Electrique "RE"	76
b) La Calorimétrie Différentielle à Balayage "DSC"	78
IV-4.2 CARACTERISATION STRUCTURALE	79
a) Le Pouvoir Thermoélectrique "PTE"	79

CHAPITRE –V-

RESULTATS ET DISCUSSION

V-1 INTRODUCTION	82
V-2 RESULTATS & DISCUSSION	82
V-2.1 CARACTERISATION THERMIQUE PAR "RE"	82
V-2.2 CARACTERISATION THERMIQUE PAR "DSC"	87
a) Evolution des points de transformation	91
b) Influence de la température de restauration	92
c) Influence du temps de recuit sur les points de transformation	94
V-2.2 CARACTERISATION STRUCTURALE PAR "PTE"	98
a) Introduction	98
b) Evolution du PTE en fonction de la température de recuit	98
c) Evolution du PTE en fonction du temps de recuit	99

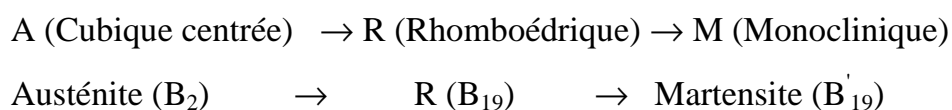
CONCLUSION GENERALE	101
---------------------------	-----

Introduction générale

Parmi les nombreux alliages qui subissent une transformation à l'état solide de type martensitique, certains présentent une transformation thermoélastique qui est à l'origine de l'effet mémoire de forme et de la pseudoélasticité.

Différents types d'alliages à mémoire de forme (AMF), couvrant un large domaine de température (-200 à +200°C), ont été développés afin de répondre aux exigences des industriels. Les alliages à mémoire de forme les plus couramment utilisés sont les alliages à base de cuivre (Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Be...), ceux à base de fer (Fe-Pt, Fe-Mn-Si, ...) et les alliages base Ti-Ni.

Dans certaines conditions, (vieillissements, traitements thermomécaniques, éléments d'addition), l'alliage Ti-Ni présente une transformation martensitique qui se décompose en deux étapes:



L'objet de ce travail est de préciser l'influence de la température de restauration et du temps de maintien à ces températures sur les caractéristiques de la transformation martensitique de l'alliage équiatomique Ti-Ni par des mesures de résistivité électrique, calorimétrie différentielle à balayage et pouvoir thermoélectrique.

Après un rappel bibliographique des principaux aspects physiques de la transformation martensitique (chapitre I), nous présentons dans le second chapitre les propriétés générales des alliages à mémoire de forme.

Dans le troisième chapitre, sont exposées de façon non exhaustive l'état actuel des connaissances sur l'alliage étudié Ti-Ni.

Le quatrième chapitre est consacré aux différentes techniques expérimentales ayant servi lors de la caractérisation de la transition martensitique.

Enfin, dans le cinquième et dernier chapitre, sont récapitulés l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions.

CHAPITRE -I-

GENERALITES SUR LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

CHAPITRE -I-

GENERALITES SUR LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

I-1 DEFINITION DE LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

De nombreux travaux ont été effectués pour étudier et classer les transitions de phases à l'état solide. On peut citer les travaux de Burger [1] qui a réparti les transitions à l'état solide en deux grandes classes:

Les transitions reconstructives: dans cette première classe, les liaisons entre les atomes (ou ions) sont rompues et le mouvement aléatoire des atomes reconstruit la nouvelle phase. Il s'ensuit que ce type de transformation n'est possible que si la diffusion des atomes est présente et s'effectue sur des distances supérieures à la distance interatomique et à des températures suffisamment élevées.

Exemple: phénomène de précipitation.

Les transitions displacives: dans cette catégorie, les déplacements relatifs des ions sont de l'ordre du dixième de la distance interatomique (très inférieurs à la dimension de la maille) et se produisent de manière coopérative, corrélée pour un très grand nombre d'ions. Les transitions displacives peuvent donc exister à toute température et se produire lors de chauffages ou refroidissements très rapides sans modification du degré d'ordre et de la composition chimique.

Exemple: la transformation martensitique

La transformation martensitique fait partie de la seconde classe avec des caractéristiques particulières que nous allons préciser. Une transformation martensitique est un changement de phase à l'état solide qui, trempé depuis la phase haute température de structure CFC (dite Austénite) conduit à une phase basse température de structure quadratique centrée CC (dite Martensite) (cas des aciers au carbone). Le nom de martensite a été suggéré en 1895 en l'honneur du métallurgiste Allemand Adolf Martens, qui a étudié les microstructures et leurs influences sur le comportement mécanique des aciers. Par la suite, le terme de "martensite" s'est étendu aux produits obtenus par des mécanismes analogues. En effet, l'appellation "transformation martensitique" a été généralisée pour l'ensemble des alliages qui présentent une transformation à l'état solide avec des caractéristiques semblables ou analogues à celles observées dans les aciers [2]. Cependant, certaines structures non métalliques peuvent également présenter une transformation de type martensitique telles que: la zircone ZrO_2 , la kératine, le polyéthylène cristallisé ainsi que certains cristaux de protéines biologiques et certaines céramiques [3, 4].

Parmi les différentes définitions proposées pour définir "la transformation martensitique", on peut citer:

-- En 1979, Guénin donne comme définition: "c'est une transformation martensitique sans diffusion (donc displacive) du premier ordre avec déformation homogène du réseau" [5].

-- Dans la même année (1979), Cohen a présenté une autre définition légèrement modifiée: "c'est une transition structurale displacive du premier ordre présentant une déformation homogène de réseau cristallographique constitué essentiellement par un cisaillement" [8].

-- En 1995, Christain et al [6] modifient cette définition et donnent: "c'est une transformation de phases sans diffusion atomique, engendrée par nucléation et croissance, caractérisée par une déformation homogène du réseau constitué principalement par un cisaillement".

-- Enfin, Clapp [7] propose la définition suivante: "une transformation martensitique entraîne un mouvement coopératif d'atomes à travers une interface en produisant un changement de forme et un son".

La synthèse de l'ensemble des définitions présentées, fait ressortir pour qu'une transition à l'état solide soit classée comme une transformation martensitique, si elle satisfait aux conditions suivantes [8]:

- Elle est du 1^{er} ordre
- Elle est displacive
- Il y a une déformation homogène du réseau cristallin

Transformation du 1^{er} ordre: il y a une discontinuité des grandeurs physiques reliées aux dérivées premières du potentiel thermodynamique: volume, pression, déformation, chaleur spécifique, module élastique. Dans ce cas, on peut observer la présence simultanée des phases haute et basse température, séparées par une interface nette (appelée "plan d'habitat").

Transformation displacive: dans ce type de transformation, les déplacements des atomes se font de façon coopérative corrélée sur des distances inférieures à la distance interatomique. C'est pour cette particularité, que ce type de transformation est également dénommé transformation "militaire". La transformation martensitique, qui fait partie de ce type de transformation, se distingue donc par l'absence de phénomènes de diffusion.

Déformation homogène du réseau cristallin: impose un champ de déformation identique en tout point du cristal, cela se traduit en particulier par la déformation d'une droite en une droite et un plan en un autre. La transformation s'opère par un cisaillement et peut s'accompagner par des déplacements d'atomes à l'intérieur de la maille dits "shuffles" (figure I-1).

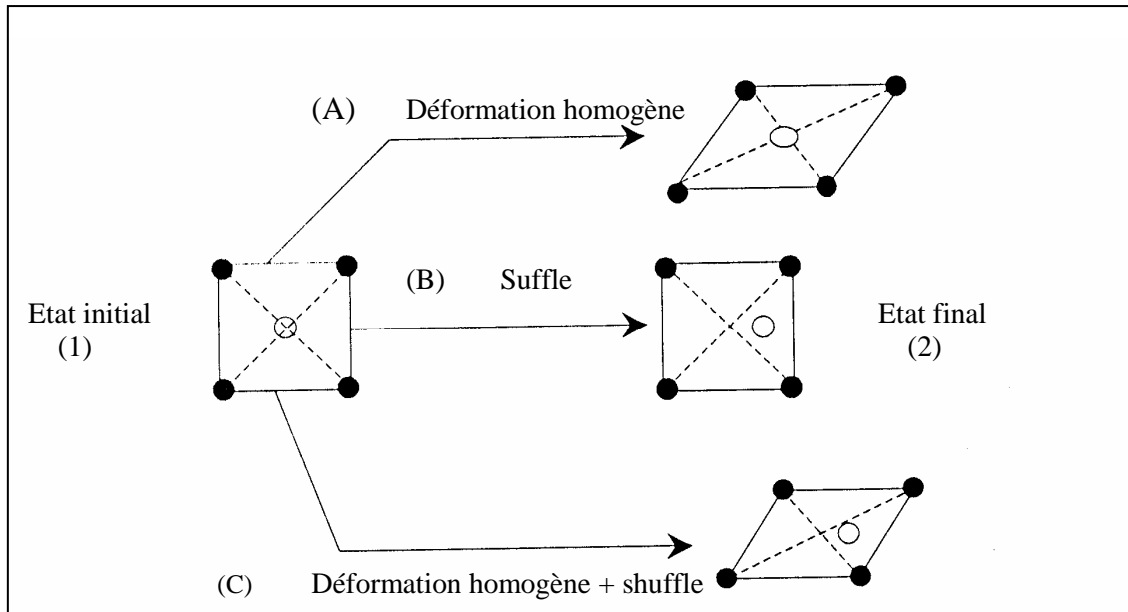


Figure I-1: Description schématique d'un shuffle.

La phase martensitique est facilement déformable sous contrainte en comparaison avec la phase austénitique qui a besoin d'une contrainte plus importante pour être déformée de la même quantité.

Dans le tableau I-1 ci-dessous, nous donnons quelques exemples de matériaux qui présentent une transformation martensitique:

Matériaux	Concentration (% at.)	Transformation au refroidissement
Fe-Ni	27-34	C.F.C \longrightarrow C.C
Au-Cd	47,5	C.C \longrightarrow H.C
In-Tl	25-27	C.C \longrightarrow C.F.C
Cu-Zn-Al	21% Zn et 6% Al	C.C \longrightarrow C.F.C
Fe-Mn-Si		C.F.C \longrightarrow H.C
Cs-Cl NH ₄ -Cl		Structure NaCl \longrightarrow structure CsCl
KNO ₃		Rhomboédrique \longrightarrow Orthorhombique
ZrO ₂		Tétragonal \longrightarrow Monoclinique

Tableau I-1: Exemple d'alliages présentant une transformation martensitique [9-11].

I-2 CARACTERISTIQUE MACROSCOPIQUE DE LA T.M.

A l'échelle du microscope optique, l'interface phase mère/martensite est un plan facile à observer au microscope optique. Il correspond rarement à un plan cristallographique simple. Il est le plus souvent d'indices irrationnels, invariants en dimension et en orientation lors de la transformation, que l'on nomme également "plan d'habitat" ou "plan d'accellement" (figure I-2).

La figure I-2 montre schématiquement l'apparition d'une plaquette unique de martensite dans un monocristal d'austénite. La transformation peut être décrite par un cisaillement homogène parallèle au plan d'habitat. Généralement, il existe plusieurs possibilités d'orientation de la martensite, appelées "variante". Elles sont caractérisées par des plans d'habitats distincts et des cisaillements d'orientations différentes. Par exemple, dans un monocristal d'austénite de structure cubique, il existe 24 possibilités d'orientation de la martensite, qui peuvent conduire à 24 variantes de martensite qui se différencient par l'orientation de leur plan d'habitat et par la direction du cisaillement qui les ont fait naître. Ces 24 variantes de martensite sont équiprobables et elles se forment de façon à accommoder leurs déformations respectives. Ce groupe de variantes dites "auto accommodantes" permet une transformation sans déformation macroscopique (figure I-3) [12].

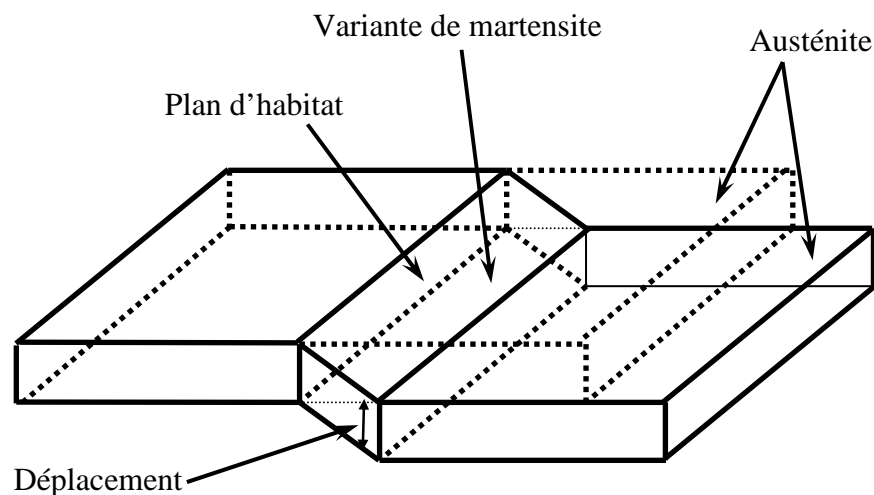


Figure I-2: Représentation schématique de la formation d'une variante de martensite.

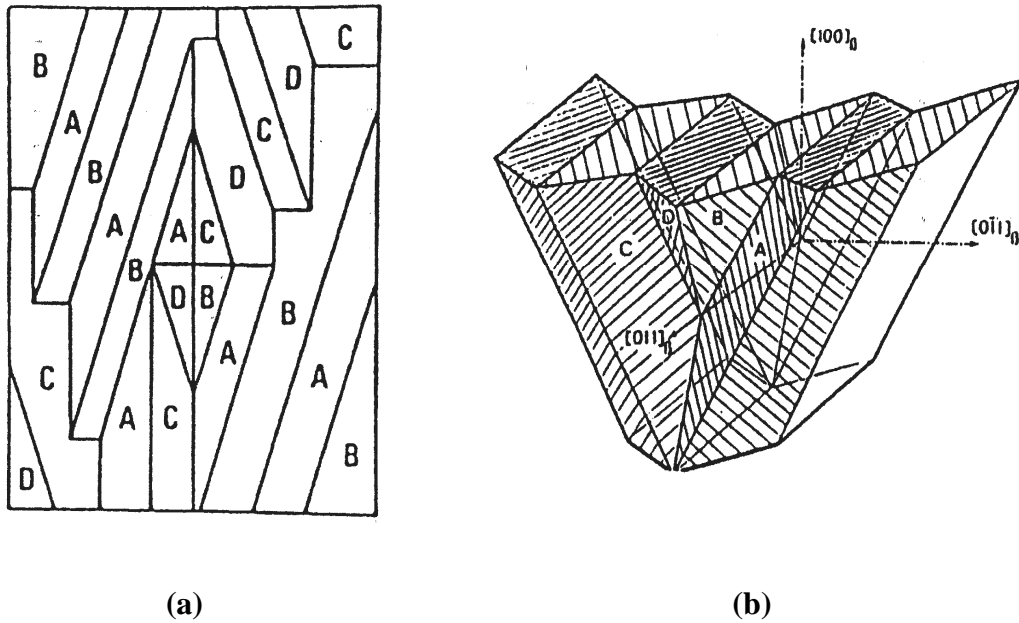


Figure I-3: *Variantes auto accommodantes* [12]

(a) - à deux dimensions

(b) - à trois dimensions

I-3 CARACTERISTIQUE MICROSCOPIQUE DE LA T.M.

L'étude de la cristallographie de la phase mère et de la martensite formée, amène à relier une maille de l'austénite à une maille de même multiplicité de la martensite. On définit ainsi une déformation homogène B du réseau (transformation de Bain) qui reste néanmoins différente de la déformation macroscopique P_1 observée. En fait, il doit exister une déformation additionnelle permettant de passer de B à P_1 sans modifier la structure de la martensite (à réseau invariant); elle comporte d'une part, une combinaison de glissements ou de micro maclages (P) et d'autre part, une rotation rigide (R), telle que:

$$P_1 = RPB$$

Grâce à la théorie cristallographique, il est possible de définir les plans d'habitat, la valeur et la direction du cisaillement macroscopique ainsi que les relations d'orientation entre les deux phases à partir d'un nombre minimum de données: les structures de la phase mère et de la martensite, le système de glissement ou maclage [13].

La figure I-4 décompose schématiquement les étapes géométriques de la transformation martensitique.

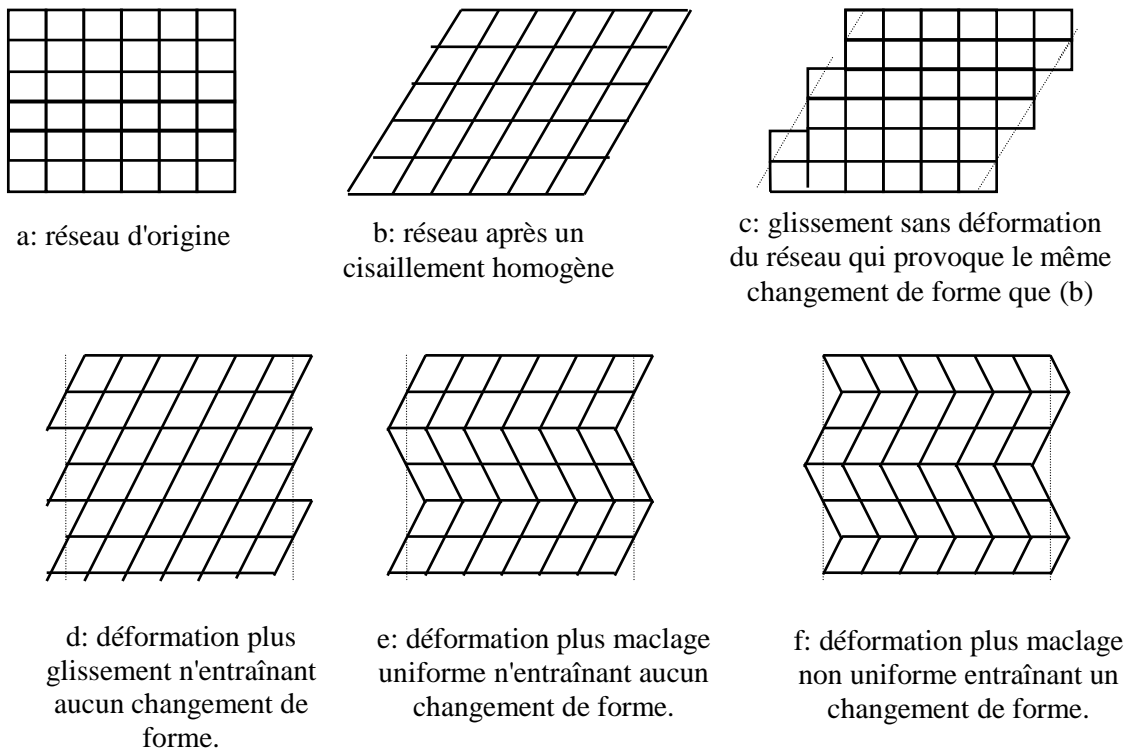


Figure I-4: *Caractéristiques cristallographiques d'une transformation martensitique.*

Les relations d'orientations cristallographiques peuvent s'énoncer de la façon suivante [5]:

- Un plan dense de la matrice est parallèle à un plan dense de la martensite.
- Une direction dense de la matrice contenue dans le plan précédent est parallèle à une direction dense de la martensite.

I-4 CARACTERISTIQUE PHYSIQUE DE LA T.M.

I-4.1 LES TEMPERATURES DE TRANSFORMATION

Lors du refroidissement d'un échantillon porté à haute température, celui-ci se transforme spontanément en martensite à partir d'une certaine température, notée conventionnellement [6] M_{s10} (10% de martensite formée). La transformation se poursuit au cours du refroidissement jusqu'à la température M_{F90} (90% de martensite formée), température à laquelle on considèrera que la totalité de l'austénite s'est transformée en martensite (figures I-5, I-6 et I-7).

Au chauffage, la transformation inverse débute à la température A_{S90} (90% de martensite subsistante), et se termine à la température A_{F10} (10% de martensite subsistante). Ces températures de transformation sont également notées:

- ** M_S : martensite start (début de la transformation directe)
- ** M_F : martensite finish (fin de la transformation directe)
- ** A_S : austénite start (début de la transformation inverse)
- ** A_F : austénite finish (fin de la transformation inverse)

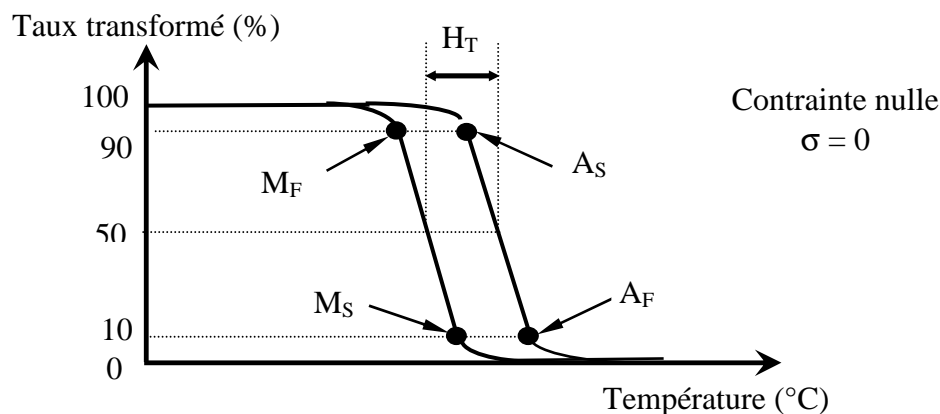


Figure I-5: Courbe donnant la fraction transformée en fonction de la température.

Ce cycle de transformation (figure I-5) se caractérise également par un étalement en température au chauffage (e_c) et au refroidissement (e_r) ainsi que par une hystérésis thermique H_T . Ces grandeurs sont définies comme suit:

$$e_c = A_{F10} - A_{S90}$$

$$e_r = M_{S10} - M_{F90}$$

$$H_T = A_{50\%} - M_{50\%}$$

La détermination des températures de transformation de phase s'effectue en analysant tout phénomène physique associé directement à la transformation. Diverses techniques peuvent être employées: la dilatométrie [14], la résistivité électrique [15,16], la Calorimétrie Différentielle à Balayage [17] (Differential Scanning Calorimetric: DSC en anglais). Les points de transformation déterminés par des mesures de résistivité électrique et ceux obtenus à partir de la DSC [18] devraient être similaires vu l'absence de contraintes extérieures appliquées sur l'échantillon.

Dans certains cas, la transformation inverse peut ne pas avoir lieu, c'est le cas des aciers au carbone où une décomposition par diffusion apparaît à une température inférieure à A_s .

Contrairement aux transformations reconstructives, une transformation martensitique est pratiquement indépendante de la température et ne peut être évitée même par une trempe très énergique. Cependant la température de début de la transformation martensitique M_s est sensible à de nombreux facteurs tels que: la composition chimique, les traitements thermomécaniques, la taille des grains... etc.

Les figures (I-6) et (I-7) représentent respectivement la variation de la résistivité électrique en fonction de la température ainsi celle de l'enthalpie de transformation.

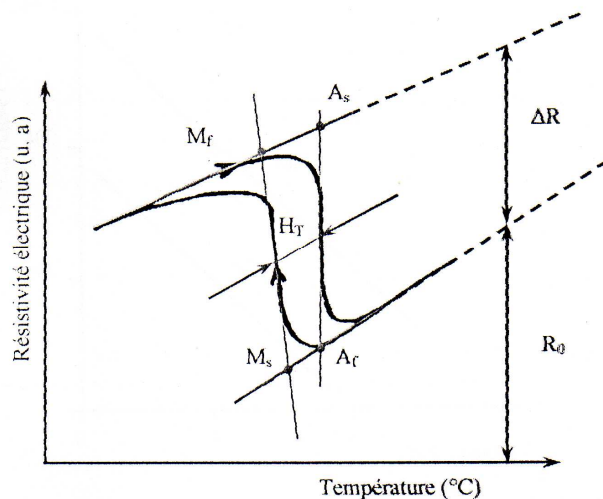


Figure I-6: Variation de la résistivité électrique en fonction de la température

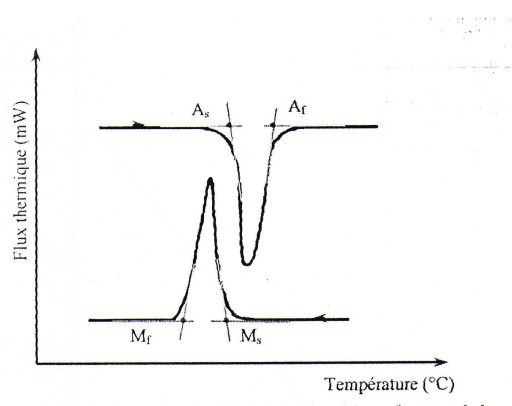


Figure I-7: Courbes des puissances dégagées et absorbées en fonction de la température (enthalpie de transformation) pour un cycle de transformation.

Il est à noter qu'une contrainte externe peut modifier la position d'équilibre et influencer la cinétique de la transformation martensitique. Ces contraintes ont comme conséquence directe d'élever la température de transformation M_s . Cette dernière augmente d'une manière linéaire avec la contrainte appliquée; cependant si la température est trop élevée par rapport à M_s , il peut y avoir compétition entre le processus de transformation martensitique et celui de la déformation plastique de la phase mère. On définit ainsi une température M_d , au dessus de laquelle, même en présence de contraintes externes, la transformation martensitique ne peut être induite.

De plus, l'étude des positions relatives des points de transformation M_s , M_f , A_s et A_f conduit à distinguer différents types de transformation martensitique (figure I-8):

-- transformation avec une forte hystérésis en température: $M_f < M_s < A_s < A_f$, (transformation irréversible) (figure I-8a).

-- transformation avec une faible hystérésis en température: $M_f < M_s < A_s < A_f$, (transformation réversible peu étalée) (figure I-8b).

-- transformation avec une faible hystérésis en température: $M_f < A_s < M_s < A_f$, (transformation réversible très étalée) (figure I-8c).

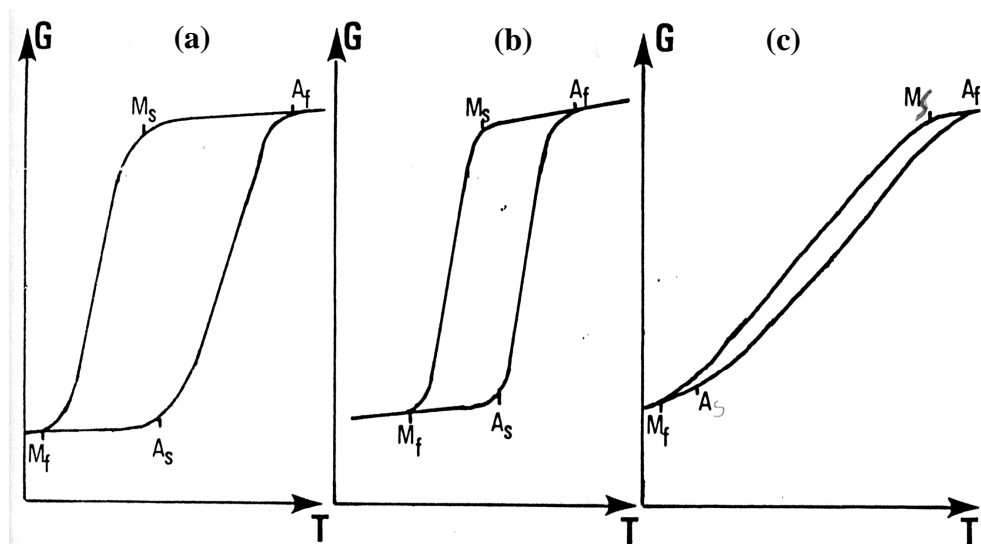


Figure I-8: Diverses catégories de transformations martensitiques.

L'énergie élastique emmagasinée semble être responsable de l'étalement en température.

I-5 CLASSIFICATION DE LA T.M.

Selon les allures de la transformation martensitique et les valeurs prises par l'étalement en température et l'hystérésis, on distingue deux grandes classes de transformation (figure I-9).

I-5.1 TRANSFORMATION PAR "BURST"

Dans ce type de transformation, la nucléation est plus difficile que la croissance et cette dernière s'effectue par un processus d'avalanche, "burst", à une vitesse proche de celle du son, conduisant à des microstructures sévèrement déformées et largement irréversibles. Chaque variante de martensite croît très rapidement à travers le grain d'austénite jusqu'à ce qu'elle rencontre un obstacle: une autre variante, un joint de grain, un précipité, etc. ... La transformation inverse ne peut alors se produire que par germination de la phase austénitique à l'intérieur des plaquettes de martensite (ou à partir de l'austénite résiduelle). On rencontre ce type de transformation dans les alliages présentant de fortes hystérésis (figure I-9a) et généralement ils ne présentent pas, ou très peu, d'effet mémoire de forme (cas des aciers).

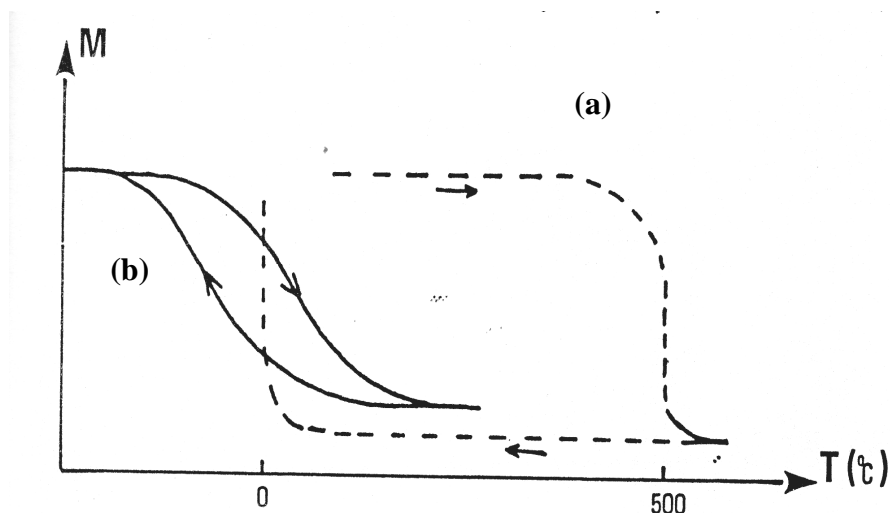


Figure I-9: Représentation schématique d'une transformation par "burst" (a) et d'une transformation "thermoélastique" (b).

I-5.2 TRANSFORMATION MARTENSITIQUE THERMOELASTIQUE

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

Enfin, selon les positions relatives des points de transformation, on peut considérer deux types de transformations thermoélastiques:

a/ *Transformation thermoélastique type I*: ce sont les transformations à très faible étalement et hystérésis (de 5 à 20 C) et les points de transformation s'échelonnent comme suit: $M_f < M_s < A_s < A_f$. (Exemple: Au-Cd), (figure I-8b).

b/ *Transformation thermoélastique type II*: dans ce type de transformation, l'hystérésis reste faible mais l'étalement est plus important et les points de transformation s'échelonnent dans l'ordre suivant: $M_f < A_s < M_s < A_f$. (Exemple: Cu-Zn-Al), (figure I-8c).

I-6 ASPECT CINÉTIQUE

La transformation martensitique peut être décomposée en deux étapes: *germination* et *croissance*. Ces deux phénomènes sont les deux processus physiques fondamentaux qui gouvernent la cinétique globale de la transformation.

I-6.1 LA GERMINATION

C'est l'ensemble des phénomènes qui précèdent et conduisent à l'apparition du premier volume de martensite à partir de la phase mère [19, 20]. Ce phénomène a fait l'objet de nombreux travaux. Plusieurs théories ont été développées afin d'expliquer cette étape complexe de la formation de la martensite. Mise à part la théorie classique de germination [8] qui consiste à étudier la variation d'énergie libre due à la formation d'un petit volume de martensite en fonction de ses dimensions, l'ensemble des théories reposent sur le rôle primordial joué par les défauts et plus particulièrement par les dislocations.

** Ainsi, Cohen [21] suppose la présence d'embryons de martensite dans l'austénite à partir de boucles de dislocations. Leur croissance se ferait alors par l'apparition de nouvelles boucles.

** D'après Olson, des fautes d'empilements comprises entre deux dislocations dissociées pourraient aussi jouer le rôle d'embryon de martensite.

** Esterling et Tholen [22] considèrent une interaction élastique entre un germe de martensite et une dislocation qui relaxeraient le champ de déformation élastique associé à l'embryon.

** G. Guénin a développé un modèle de nucléation de la martensite basé sur le concept du mode "mou localisé" de Clapp et appuyé par des mesures des constantes élastiques. La nucléation de la martensite aurait lieu à l'intérieur des zones mécaniquement instables situées à proximité de défauts de cisaillement du réseau [23,24] Le type de défaut envisagé étant principalement des dislocations.

La diversité de ces théories montre que le phénomène de germination n'est pas totalement élucidé même si les défauts cristallographiques semblent y jouer un rôle prépondérant.

I-6.2 LA CROISSANCE

Elle correspond au développement de la martensite à partir du 1^{er} germe. Cette étape ne nécessite pas d'activation thermique et peut s'effectuer à une vitesse comparable à la vitesse de propagation d'une onde élastique (de l'ordre de la vitesse du son 200m/s) [25].

L'observation au microscope optique permet de scinder le processus de la croissance de la martensite, au sein de l'austénite, en deux stades consécutifs:

** **Le 1^{er} stade**: consiste à la formation d'une plaquette très mince de martensite pour minimiser les déformations.

** **Le 2^{ème} stade**: la plaquette s'épaissit par le déplacement des interfaces qui varient selon les types de transformation:

* *Lors d'une transformation thermoélastique*: les premières aiguilles formées engendrent un champ de contraintes dans l'austénite qui va favoriser la croissance de nouvelles aiguilles, en générale de taille inférieure. Ces nouvelles aiguilles ont pour rôle d'accommoder les déformations élastiques créées par les aiguilles déjà formées.

* *Pour une transformation par burst*: la cinétique de croissance est explosive et la plaquette de martensite croit rapidement jusqu'à atteindre sa taille finale conditionnée par la rencontre d'un gros obstacle (précipité, inclusion, ...).

I-7 ASPECT THERMODYNAMIQUE

I-7.1 DETERMINATION DE LA TEMPERATURE T_0

L'étude thermodynamique de la transformation martensitique s'avère complexe du fait des interactions mutuelles entre les deux phases. Pour simplifier cette étude, nous allons nous intéresser à l'analyse thermodynamique de la transformation d'un monocristal d'austénite en un monocristal de martensite.

Puisque la transformation martensitique est une transformation sans diffusion, sa composition ne se modifie pas au cours de la transition. Les phases initiale et finale, n'étant différentes que par leur structure cristallographique, on peut ramener le système à un seul constituant [5] possédant deux phases différentes dont la température d'équilibre est T_0 . L'étude de la variation des enthalpies libres des deux phases, (austénite et martensite), schématisée par la figure I-10 peut s'énoncer par la relation suivante:

$$\Delta G_A^M = G^M - G^A = \Delta H_A^M - T\Delta S_A^M$$

avec:
$$\begin{cases} G^A = H^A - TS^A \\ \text{et} \\ G^M = H^M - TS^M \end{cases} \quad \text{où:} \quad \begin{cases} A : \text{austénite} \\ M : \text{martensite} \end{cases}$$

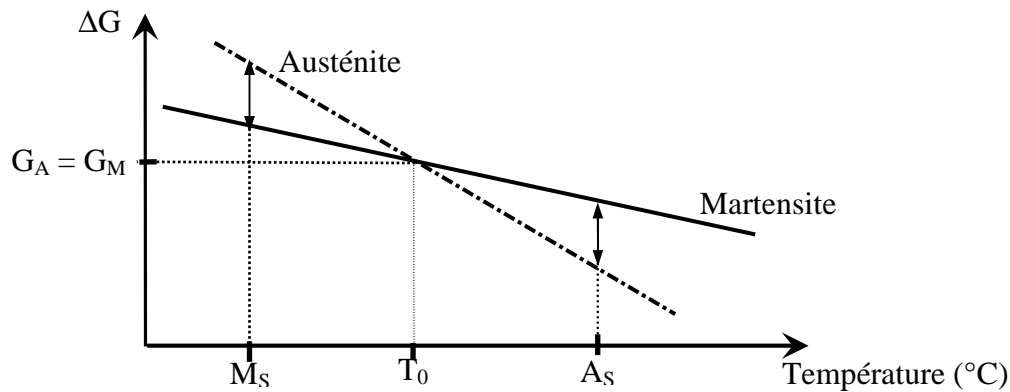


Figure I-10: Représentation schématique des variations des énergies libres de l'austénite et de la martensite en fonction de la température

Au refroidissement, la transformation martensitique directe (austénite → martensite) se produira si la quantité ΔG_A^M est négative. Cependant, la transformation ne débutera qu'à une température M_S inférieure à T_0 , pour laquelle la même quantité ΔG_A^M est nulle, car il faut une énergie disponible suffisante pour compenser la formation d'une interface et d'une déformation élastique voir plastique de la phase mère et éventuellement de la martensite. La phase austénitique est thermodynamiquement stable pour les températures supérieures à T_0 car $G^A < G^M$ alors que la phase martensitique est thermodynamiquement stable pour les températures inférieures à T_0 ($G^M < G^A$). Pour une première évaluation de T_0 , Kaufman et Cohen

[26] ont proposé la relation suivante:

$$T_0 = \frac{M_S + A_S}{2}$$

Cette relation ne pouvant s'appliquer que pour les transformations à faible hystérésis très étalées ($T_0 < M_S$!!!), Tong et Wayman [27] ont proposé alors la relation suivante:

$$T_0 = \frac{M_S + A_F}{2}$$

Les transformations du premier ordre, telle que la transformation martensitique, se distinguent par le fait qu'à la température de transition on a:

$$S^A \neq S^M \quad \text{c'est à dire} \quad \Delta S \neq 0$$

Il existe donc une variation d'enthalpie ΔH associée à la transformation qui se manifeste soit par un dégagement soit par une absorption de chaleur entre le système et le milieu extérieur. Ainsi, on observe pour:

-- la transformation directe austénite \rightarrow martensite : $\Delta S < 0$ d'où $\Delta H < 0$, donc on a un dégagement de chaleur et la transformation est dite "exothermique".

-- la transformation inverse martensite \rightarrow austénite : $\Delta S > 0$ d'où $\Delta H > 0$, donc on a une absorption de chaleur et la transformation est dite "endothermique".

I-7.2 TRANSFORMATION INDUITE SOUS CONTRAINTE

La martensite peut être induite de façon thermique ou par l'application d'une contrainte dans un domaine de température au dessus de M_s . L'application d'une contrainte externe aura pour effet de perturber l'équilibre thermodynamique. Il convient alors d'ajouter un terme à l'énergie libre de Gibbs, terme qui traduit la réalisation d'un travail mécanique par rapport aux forces extérieures:

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

où:
$$\begin{cases} V_0 = \text{volume initial de la phase austénitique non déformée} \\ \sigma = \text{contrainte appliquée} \\ \varepsilon = \text{déformation associée} \end{cases}$$

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

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

En différenciant cette équation et en supposant ΔH , ΔS , V_0 et $\Delta \varepsilon$ constants pour une température donnée, on aboutit à une équation de type Clausius–Clapeyron:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\Delta S}{V_0 \sigma \Delta \varepsilon}$$

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

Sur la figure I-11, nous représentons l'évolution de M_S^σ qui correspond à la température à laquelle la martensite peut être initiée sous une contrainte uni-axiale σ [28].

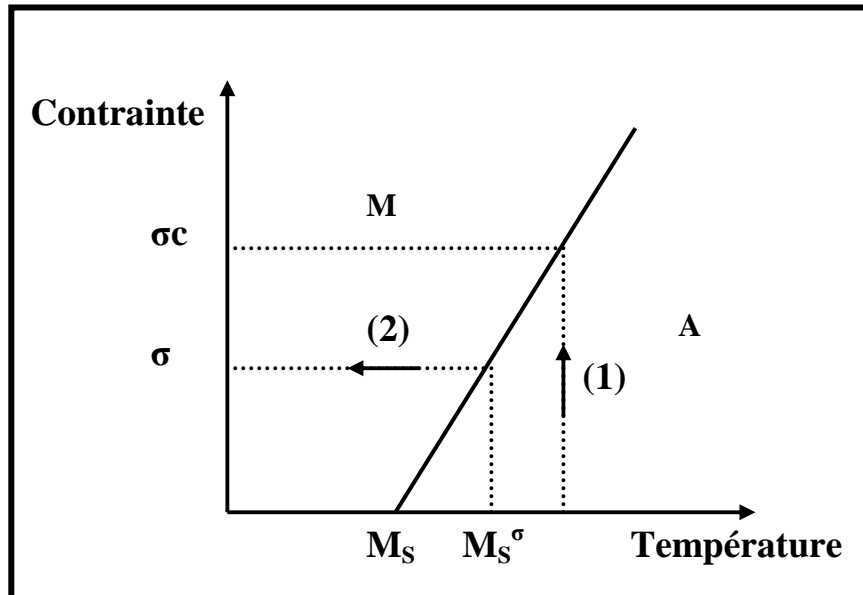


Figure I - 11: Schématisation de la loi de Clausius - Clapeyron

- (1) à température constante et contrainte croissante
- (2) à contrainte constante et température décroissante

CHAPITRE –II-

GENERALITES SUR LES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME

CHAPITRE –II-

GENERALITES SUR LES ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME

II-1 INTRODUCTION

Les alliages présentant l'effet mémoire de forme (AMF) sont connus pour leurs propriétés thermomécaniques insolites et spectaculaires qui permettent de les classer parmi les matériaux dits "intelligents". Ces propriétés peuvent se présenter sous diverses formes: effet mémoire de forme simple sens, effet mémoire double sens, pseudoélasticité, capacité d'amortissement, etc. ...

Comme on l'a vu précédemment (cf. paragraphe I-5.2), une transformation thermoélastique est caractérisée d'une part par une faible hystérésis [29] et un faible étalement en température (5 à 30K) et d'autre part par la création de variantes de martensite n'entraînant que des déformations élastiques. On peut ajouter également que le mot "thermoélastique" décrit l'équilibre qui existe entre les énergies thermique et élastique. La croissance des variantes évolue en fonction de la température d'où le caractère "*anisotherme*" de ce type de transformation.

Pour ce type de transformation, le processus de germination est plus facile que le processus de croissance, et à chaque température comprise entre M_S et M_F correspond un taux de martensite formé et la transformation inverse est obtenue par l'inversion du sens du déplacement des interfaces.

Au début, la présence d'une transformation martensitique thermoélastique était considérée comme une condition nécessaire pour qu'un matériau puisse présenter le

phénomène d'effet mémoire de forme. Cependant, de récents travaux ont montré, notamment dans le cas des alliages à base de fer, que ce phénomène est lié à une transformation non thermoélastique de type $cfc \leftrightarrow hp$ [30,31]. Ainsi, la thermoélasticité n'est plus une condition nécessaire pour l'obtention de l'effet mémoire de forme, par contre une complète réversibilité cristallographique reste essentielle [32]. Néanmoins, la thermoélasticité donne à ces alliages d'autres propriétés remarquables telles que: l'effet mémoire simple sens, la superélasticité, l'effet caoutchoutique, etc. ...

II-2 DEFINITION

La découverte de l'effet mémoire de forme est due à Olander et Scheil. Ils montrèrent, qu'après une déformation et un vieillissement en phase martensitique, l'alliage Au–Cd retrouvait sa forme initiale par un simple chauffage [30, 33-34].

Peu de temps après, en 1938, Greninger et Mooradian, et parallèlement Kurdyunov, constatèrent l'existence du même phénomène dans le laiton (Cu–Zn). Les travaux menés les années suivantes permirent de mettre en évidence ces propriétés dans plusieurs systèmes: alliages base cuivre (Cu-Al, Cu-Sn, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Be, etc. ...), alliages base titane nickel (Ti-Ni, Ti-Ni-Cu, etc. ...), alliages base fer (Fe-Si-Cu, Fe-Pt, etc. ...), etc. ...

En 1951, le caractère réversible de l'effet mémoire a été observé par Chang et Read. Mais ce n'est qu'en 1956 que le terme "mémoire de forme" apparaît pour la première fois dans la littérature avec la publication des travaux de Hornbogen et Wassermann [34].

Il faut attendre 1962 pour que le phénomène de mémoire de forme soit découvert dans un intermétallique d'une austénite de Nickel-Titane par Buchler et Wiley (plus connu sous le nom de "Nitinol").

La norme française NFA 51–080 définit l'effet mémoire de forme comme suit: *"Un alliage métallique possède une mémoire de forme, si après déformation permanente à basse température, il retrouve sa forme initiale par un simple chauffage"* [35].

L'existence de ce phénomène est due à l'existence d'une transformation de phase réversible de type martensitique entre les domaines haute et basse températures. Wayman et Shinizu [36] ont conclu que l'effet mémoire de forme peut être universellement corrélé avec une transformation martensitique thermoélastique.

II-3 PROPRIETES THERMOMECHANIQUES DES AMF

II-3 1 EFFET MEMOIRE DE FORME

a) L'effet mémoire de formes simples sens

L'effet mémoire de forme [37] est certainement la propriété la plus caractéristique et la plus distinctive des alliages à mémoire de forme. L'effet mémoire de forme se manifeste par une récupération d'une déformation apparemment plastique en phase basse température (martensite), par simple chauffage en phase haute température (austénite). La déformation mise en jeu correspond à la réorganisation des variantes de martensite par mouvement des interfaces.

En effet, l'application d'une contrainte en phase martensitique provoque la réorientation de certaines variantes de martensite, entraînant une déformation macroscopique. Le retrait de la contrainte ne permet pas à toutes les variantes de retrouver leur orientation initiale. Une déformation subsiste alors et un simple chauffage au dessus de A_f permet de restituer la forme initiale. Les figures II-1 et II-2 représentent schématiquement ce phénomène qui peut-être illustré en quatre étapes.

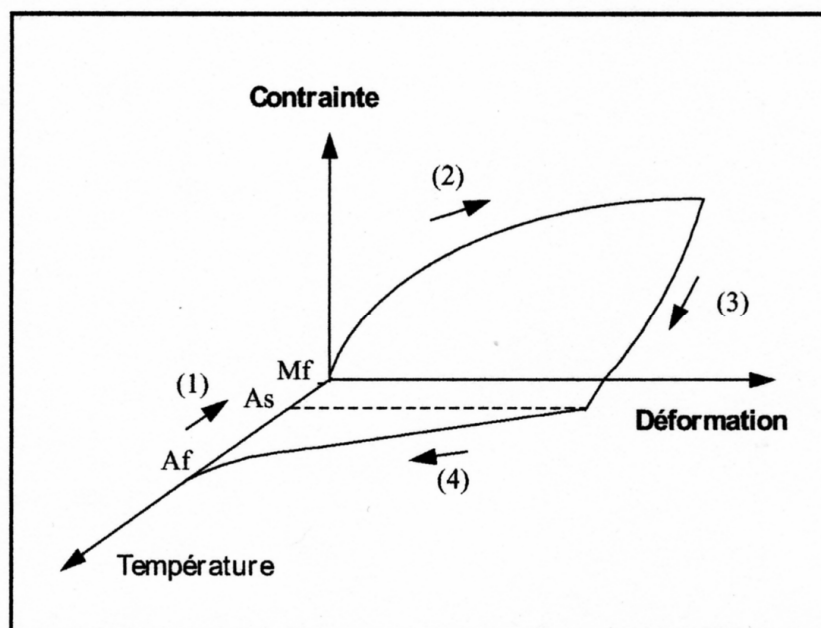


Figure II-1: *Effet mémoire de forme simple sens*

** **Etape 1:** l'échantillon est refroidi à une température inférieure à M_f (phase martensitique). L'auto-accommodation des variantes est telle que l'échantillon garde sa forme par rapport à la phase haute température.

** **Etape 2:** l'échantillon est déformé à basse température. Sous l'effet de la contrainte, il y a un processus de réorientation des variantes de martensite, et on observe alors une déformation macroscopique de l'échantillon. Cette déformation est le résultat du déplacement des interfaces martensite–martensite. D'autre part, la contrainte favorise la croissance des variantes dont le cisaillement est orienté dans le sens de la contrainte appliquée.

** **Etape 3:** après le retrait de la contrainte, on observe une déformation permanente.

** **Etape 4:** quand on chauffe l'échantillon à une température supérieure à A_f , ce dernier retrouve sa forme initiale.

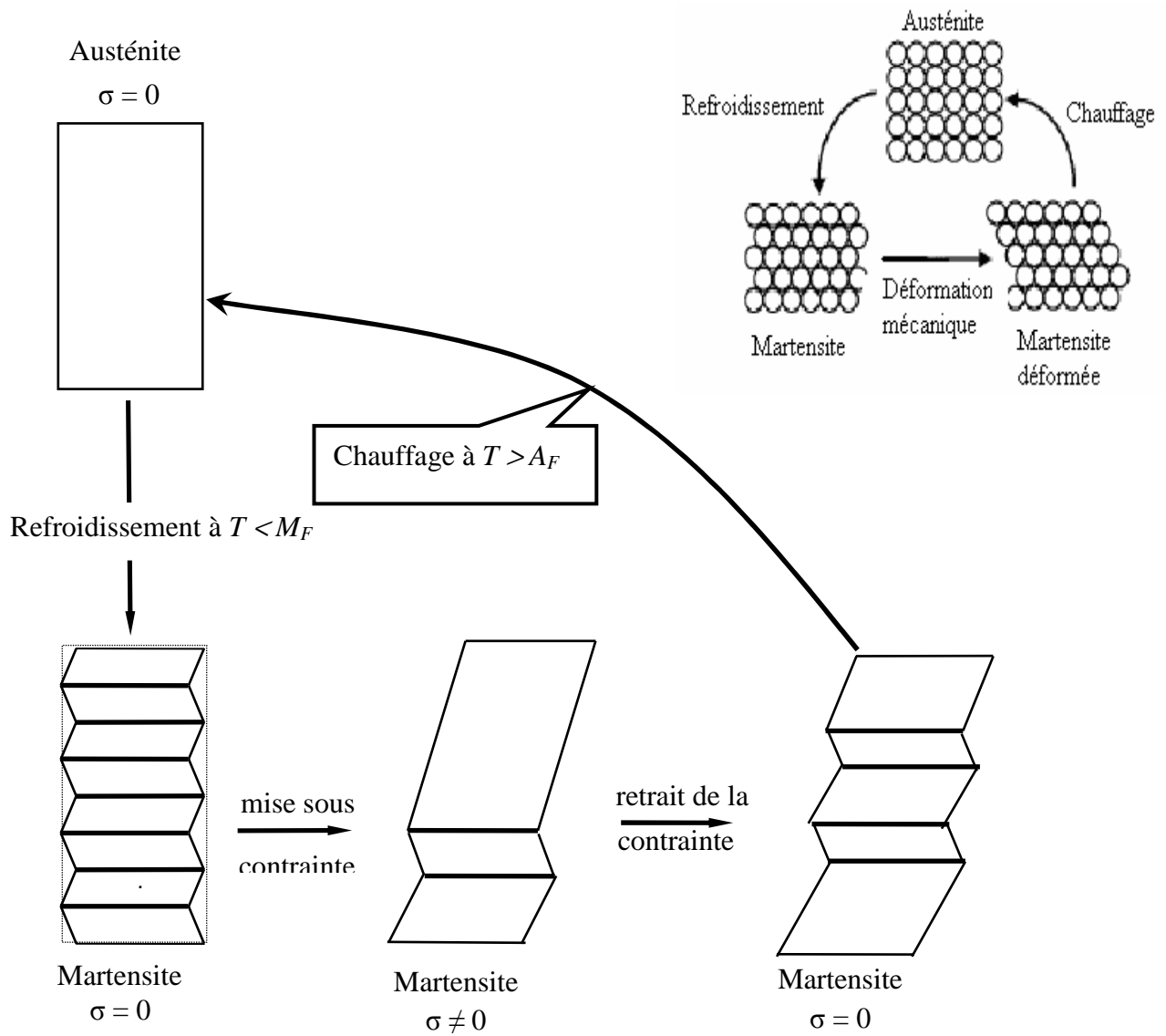


Figure II-2: Représentation schématique de l'effet mémoire de forme dans le plan des variantes favorisées par la contrainte appliquée.

b) L'effet mémoire de forme double sens

On parle d'effet mémoire double sens [38] lorsque l'échantillon présente un changement de forme spontané au refroidissement, c'est à dire au cours de la transformation martensitique induite thermiquement sans application de sollicitation mécanique extérieure. L'échantillon a donc mémorisé une forme "basse température" et une forme "haute température" et le passage de l'une à l'autre s'effectue par simple changement de température (figure II-3). Cette déformation spontanée de l'échantillon au refroidissement est associée à la nucléation préférentielle de certaines variantes de martensite dans des sites privilégiés (précipitation orientée, dislocations...). Les principaux traitements d'éducation [15, 39-42] consistent en un:

- cyclage thermomécanique
- cyclage mécanique de l'effet mémoire
- cyclage de l'effet superélastique
- vieillissement sous contrainte de la martensite ou de l'austénite
- etc. ...

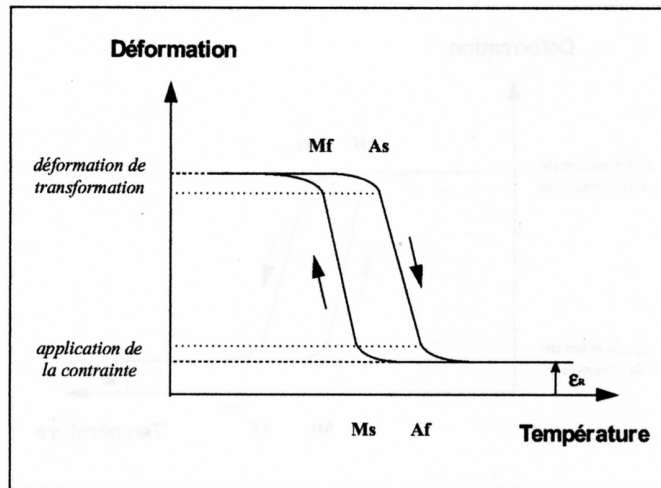


Figure II-3: Représentation schématique de l'effet mémoire double sens

Il est à noter qu'un alliage à mémoire de forme peut fournir un travail moteur au chauffage (transformation inverse), mais au refroidissement, la transformation directe ne permet que la récupération de la forme initiale.

II-3.2 PSEUDOELASTICITE

L'effet mémoire de forme est un phénomène d'origine purement thermique, par contre la superélasticité (ou la pseudoélasticité) peut être considérée comme un effet mémoire mécanique.

a) L'effet caoutchoutique

Cet effet mémoire dit par "réorientation" décrit le comportement sous contrainte des interfaces martensite – martensite à température inférieure à M_S . En effet, pour une température $T < M_F$, l'effet d'une contrainte sur un échantillon entièrement martensitique donne lieu à une réorientation de variantes de martensite, initialement auto accommodantes par un déplacement des interfaces martensite-martensite. Wayman et Shinizu supposent que la déformation des plaquettes de martensite s'accommode par des mécanismes de maclage en accord avec le fait que de nombreuses martensites sont finement maclées. La croissance de certaines variantes favorablement orientées par rapport à la contrainte appliquée s'effectue au détriment des autres variantes et donne lieu à une déformation macroscopique (figure II-4). Au retrait de la contrainte à la température d'essai ($T < M_F$), une partie de la déformation est résorbée par retour partiel des interfaces tandis qu'une autre partie de la déformation va subsister.

Si l'on soumet de nouveau l'échantillon à un cycle de contrainte $(0, \sigma, 0)$, on décrit alors un fuseau dans le plan (σ, ε) dont la pente est beaucoup plus faible que celle correspondant à un comportement élastique habituel. Ce comportement pseudo-élastique est appelé "*effet caoutchoutique*".

Si maintenant à partir de cet état ($T < M_F, \sigma = 0, \varepsilon = \varepsilon_r$) on réchauffe l'échantillon au dessus de la température A_F , il y a transformation inverse par retour des interfaces de la martensite vers la phase initiale haute température: on retrouve ainsi la forme initiale, c'est "*l'effet mémoire direct*" ou "*l'effet mémoire de forme simple sens*". L'effet mémoire de forme est beaucoup plus prononcé dans un monocristal que dans un polycristal. En effet, l'irréversibilité est en générale plus forte

en polycristallin qu'en monocristallin en raison de la déformation plastique induite par l'accommodation aux joints de grains à cause de l'accommodation aux joints de grains.

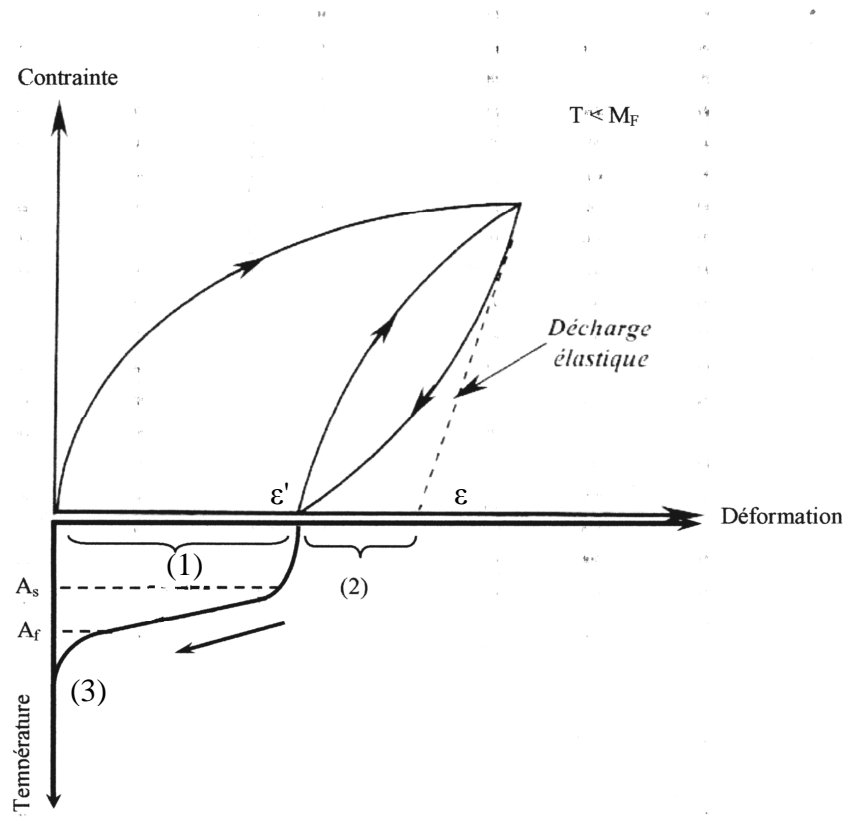


Figure II-4: Représentation schématique de l'effet caoutchoutique.

- (1) déformation permanente après retrait de la contrainte ($T < M_F$)
- (2) déformation pseudo-élastique de type caoutchoutique
- (3) récupération de la déformation (1) lors du chauffage au dessus de A_F , c'est l'effet mémoire simple sens.

b) L'effet superélastique

Le terme de superélasticité (ou super thermoélasticité) traduit la capacité des alliages à mémoire de forme à se déformer de plusieurs pour-cent sous l'effet d'une contrainte extérieure dans le domaine austénitique [37]. En effet, comme la ou les variantes de martensite engendrées sont uniquement celles favorisées par la contrainte, on obtient des déformations importantes dans le sens de la contrainte. Lorsque la contrainte est annulée, on observe une réversion totale de la martensite et donc de la déformation [43-45].

Si on se place dans le diagramme σ - T (figure II-5) en un point totalement austénitique $(0, T_1)$, et qu'on augmente la contrainte en isotherme jusqu'à σ_{S1} , on obtient une déformation élastique due à l'austénite, et à partir de σ_{S1} , on induit la transformation martensitique. L'énergie motrice nécessaire à la transformation martensitique est apportée par la contrainte appliquée. Si on se place maintenant à une température T_2 , supérieure à T_1 , la contrainte σ_{S2} nécessaire à l'apparition de la martensite sera supérieure à σ_{S1} . On obtient ainsi une variation linéaire de la contrainte σ_S (nécessaire à l'apparition de la martensite) avec la température. Cependant, pour une certaine température T donnée, supérieure à M_s , il existera une contrainte critique σ_C au dessus de laquelle on ne peut induire la transformation. Et, au delà de cette température notée M_d , l'effet superélastique n'est plus observé. Une étude thermodynamique de la transformation induite par une contrainte uniaxiale conduit à une extension de la loi de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{\rho}{T_0 \varepsilon} \Delta H$$

avec: ρ : masse volumique

ΔH : enthalpie de transformation.

ε : déformation maximum par effet superélastique.

T_0 : température d'équilibre

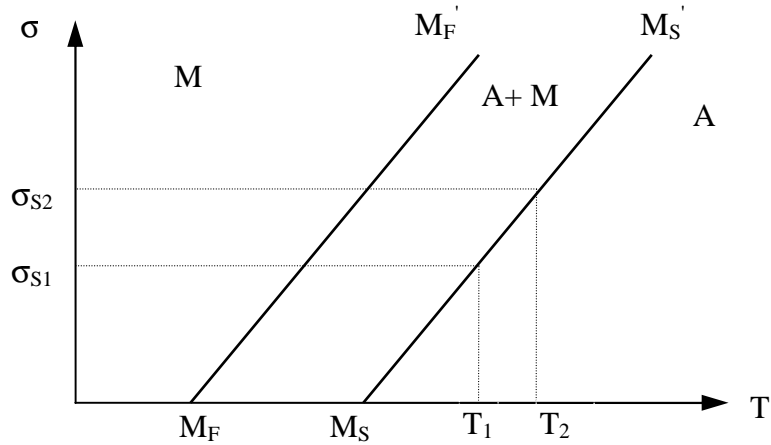


Figure II-5: Diagramme d'état pour la transformation $A \leftrightarrow M$.

La déformation de transformation est expliquée par la nucléation et la croissance préférentielle de certaines variantes sous l'effet de la contrainte. Les variantes privilégiées sont celles dont le facteur de Schmid est le plus élevé. Il est représentatif de l'orientation relative du cisaillement de la variante considérée et de la contrainte uniaxiale. Une martensite ainsi formée possède les mêmes caractéristiques de réversibilité et d'hystérésis que la martensite dite "thermique".

Dans le cas d'un monocristal (figure II-6a), on observe le développement d'une seule variante de martensite (celle favorisée par la contrainte). Dans le cas d'un polycristal, il va se développer, dans chaque grain une variante différente (figure II-6b). De part les frottements aux joints de grains, la pente de la zone de transformation ne va plus être quasi nulle comme dans le cas du monocristal. Quand la martensite a envahi tout le cristal, on a une déformation élastique due uniquement à de la martensite.

A la décharge, l'allure générale de la courbe est la même avec cependant une hystérésis puisque les températures de début et de fin de transformation inverse différent des températures de transformation directe. La disparition de la déformation à contrainte décroissante traduit *l'effet superélastique*. On obtient alors les courbes caractéristiques de l'effet superélastique pour un monocristal et un polycristal représentées sur la figure II-6.

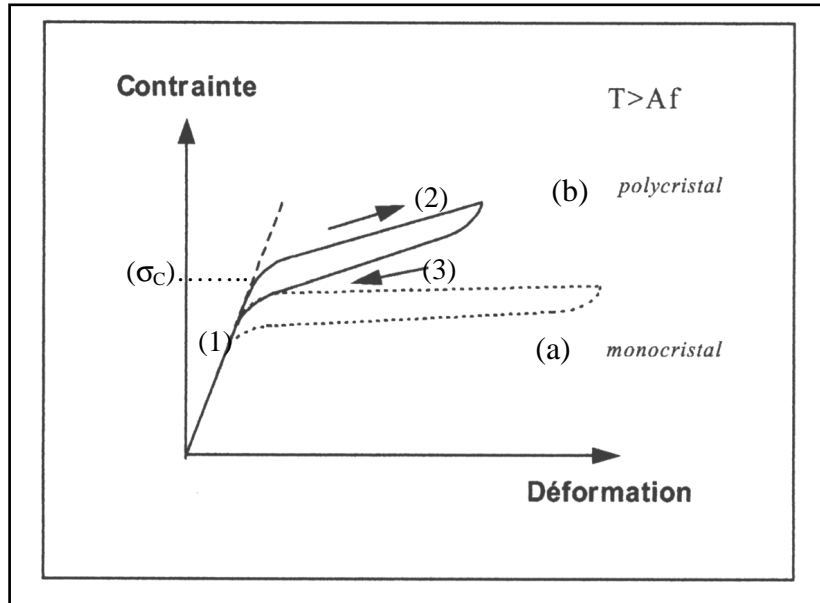


Figure II-6: Représentation schématique de l'effet superélastique

Zone 1: déformation élastique de l'austénite

Zone 2: formation de la martensite induite par la contrainte à partir de la contrainte critique (σ_c)

Zone 3: réversion de la déformation élastique de l'austénite sans aucune déformation résiduelle.

Le terme de superélasticité (ou super thermoélasticité) traduit donc la capacité que possède un alliage à mémoire de forme à se déformer de plusieurs pour-cent sous l'effet d'une contrainte extérieure dans le domaine austénitique.

A titre d'exemple [6]:

Cu-Zn-Al	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Monocristaux} \\ \text{Polycristaux} \end{array} \right.$	déformation de 10%
		déformation de 3%

c) L'effet pseudoélastique

Lorsque la température d'essai est inférieure à la température de transformation M_s , le terme *pseudoélasticité* [46-50] est utilisé pour décrire le comportement d'un échantillon soumis à une contrainte croissante (figure II - 7). La courbe contrainte-déformation obtenue ne possède plus de partie élastique linéaire.

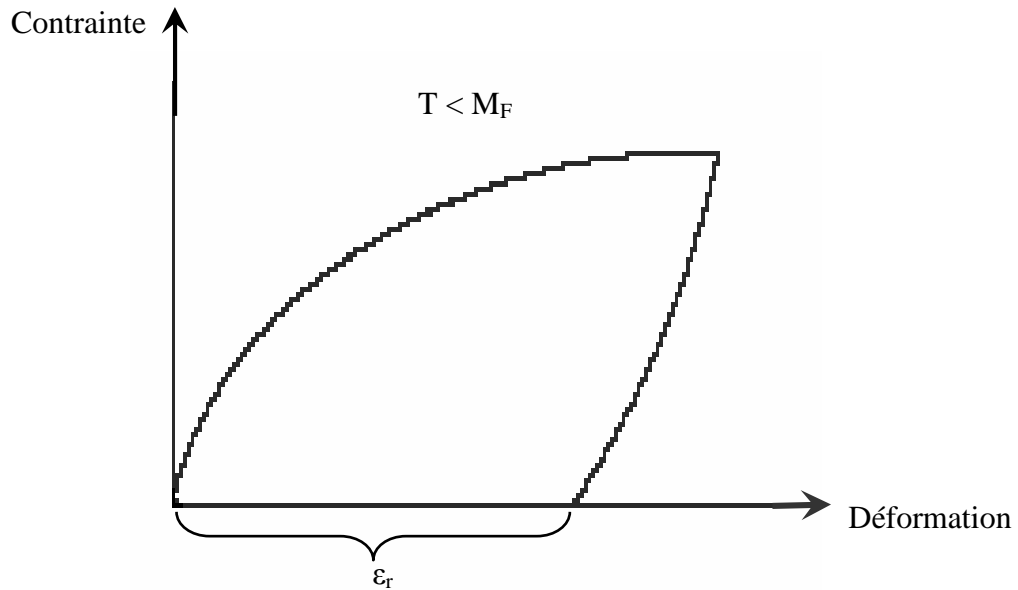


Figure II – 7 : Représentation schématique de l'effet pseudoélastique.

CHAPITRE –III–

PRINCIPAUX ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME

CHAPITRE –III-

PRINCIPAUX ALLIAGES A MEMOIRE DE FORME

III-1 PRINCIPAUX ALLIAGES INDUSTRIELS

Différents types d'alliages à mémoire de forme (AMF), couvrant un large domaine de températures (-200 à + 200°C), ont été développés afin de répondre aux exigences des industriels. On peut citer les alliages à base cuivre (Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Be, ...), ceux à base fer (Fe-Pt, Fe-Mn-Si, ...), les alliages base Ti-Ni, ... etc. Nous présentons succinctement ci-dessous les principales familles des alliages à mémoire de forme utilisés à l'échelle industrielle: la famille des alliages base cuivre, base fer et celle à base Ti-Ni. Une attention particulière sera donnée à l'alliage Ti-Ni, l'alliage qui fait l'objet de notre étude.

III-1.1 LES ALLIAGES A BASE DE CUIVRE

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

a) Le système Cu-Zn-Al

Les alliages Cu-Zn-Al peuvent être considérés comme dérivés des alliages binaires Cu-Zn qui présentent une transformation martensitique à partir de la phase β . Cependant la transformation martensitique n'intervient dans les laitons β que pour des températures inférieures à l'ambiante et l'obtention de la phase β métastable dans le domaine de composition correspondant nécessite une trempe sévère difficile à mettre en œuvre. L'adjonction de l'aluminium à l'alliage binaire Cu-Zn, permet l'obtention d'une transformation martensitique dans une gamme de température beaucoup plus large tout en lui conférant des conditions métallurgiques plus aisées. Cependant, ces alliages sont très sensibles au vieillissement [39,51] et au phénomène de stabilisation [52-54], ce qui les rend difficilement utilisables au dessus de 100°C. L'augmentation du pourcentage d'aluminium permet de diminuer la température depuis laquelle on trempe et on utilise généralement des alliages dont la composition est comprise entre 4 et 8% d'aluminium pour laquelle l'alliage présente une transformation avec une bonne réversibilité. Généralement l'élément ajouté à cet alliage est le nickel qui permet, en très faible dose, d'améliorer la trempabilité et la tenue au vieillissement de l'alliage [25,55], notamment en diminuant la propension de la martensite à se stabiliser.

b) Le système Cu-Al-Be

Les alliages à mémoire de forme haute température ($M_S < 200^\circ\text{C}$) type Cu-Al-Be peuvent être considérés comme un dérivé de l'alliage binaire Cu-Al. Prawdzik et al ont montré que l'addition du Be abaissait les températures de transformation M_S [56]. L'étude effectuée par Belkahla [57-60] a permis de dégager les caractéristiques suivantes: l'adjonction de faibles pourcentages de Be à l'alliage binaire Cu-Al proche de la composition eutectoïde provoque une baisse importante des points de transformation. Le palier eutectoïde est également abaissé en température, mais la température de mise en solution β reste la même et la composition correspondant au maximum de stabilité de la phase β n'évolue pratiquement pas. De plus, la nature de la transformation martensitique $\beta' \leftrightarrow \beta_1$ ne change pas. Ces nouveaux alliages ont des points de transformation qui peuvent couvrir un large domaine de température ($-200^\circ\text{C} < M_S < 100^\circ\text{C}$) tout en conservant une remarquable résistance à haute température et une bonne aptitude à l'EMDS.

c) Le système Cu-Al-Ni

Une autre possibilité de modification de l'alliage binaire Cu-Al consiste en l'addition d'une quantité de nickel [61-63]. Les alliages, proches de la composition eutectoïde, présentent une bonne stabilité thermique dans le domaine d'utilisation. Cependant, ils ne se mettent en forme qu'à haute température ($> 700^{\circ}\text{C}$) et leur température de transformation est limitée vers le bas ($\approx 60^{\circ}\text{C}$). Les alliages se transformant à plus basse température, donc avec une plus forte teneur en aluminium, voient leur transformation changer de nature pour devenir moins réversible; de plus ces alliages deviennent fragiles.

III-1.2 LES ALLIAGES A BASE DE FER

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

-- transformation de structure cubique à faces centrées en cubique (ou quadratique centré) comme dans le Fe_3Pt ordonné ou dans le Fe-Ni-Co-Ti vieilli en austénite [64-66].

-- transformation de structure CFC en hexagonale compacte (phase ϵ) comme dans l'alliage Fe-Mn-Si [67,68].

Les deux premiers alliages mettent en jeu des éléments au coût prohibitif (Pt) et ne présentent pas de propriétés mémoire intéressantes. La dernière catégorie a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années grâce à de relatives bonnes propriétés de mémoire de forme associées à un prix d'alliage assez bas et une possibilité de bonne résistance à la corrosion par adjonction d'autres éléments mais qui donnent un étalement et une hystérésis en température assez importants

III-1.3 LES ALLIAGES A BASE DE Ti-Ni

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

- * une bonne tenue mécanique ($R_m = 800$ à 1000 MPa).
 - * des propriétés thermomécaniques intéressantes: une force de recouvrement récupérable non négligeable lors de changement de phases.
 - * une faible conductivité thermique.
 - * un comportement en fatigue nettement supérieur à celui de ses principaux concurrents (AMF cuivreux), ce qui le rend apte aux fonctionnements répétitifs.
 - * des propriétés chimiques satisfaisantes, en particulier une bonne résistance à l'oxydation ou à la corrosion (car ils sont recouverts d'une couche mince d'oxyde agissant comme une couche de passivation).
- ** Cependant, l'inconvénient majeur que présentent ces alliages est lié à leur mise en œuvre délicate et donc à leur coût de revient élevé.

Les principales caractéristiques physiques des phases haute température (austénite) et basse température (martensite) de l'alliage Ti-Ni sont présentées dans le tableau III-1 ci-dessous [69]:

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

Tableau III-1: Propriétés physico-chimiques et thermomécaniques de l'alliage Ti-Ni.

a) Les structures d'équilibre liées au diagramme de phases Ti-Ni

Parmi les différentes phases de l'alliage binaire Ti-Ni, seul le composé intermétallique proche de la stœchiométrie (de 49 à 54% at de Ni) présente une transformation martensitique et possède les propriétés de mémoire de forme (figure III-1). On peut remarquer sur ce diagramme d'équilibre que le domaine d'existence de la phase Ti-Ni équiatomique est relativement étroit. Cependant, il est à noter que pour cette composition le diagramme d'équilibre Ti-Ni reste assez controversé. La figure III-2 représente trois propositions [70] dont les auteurs sont à peu près d'accord sur la partie supérieure du diagramme ($T > 800^{\circ}\text{C}$), mais des différences apparaissent à plus basses températures. Notamment, la phase β 50-50 est stable jusqu'à la température ambiante pour les propositions (a) et (c) tandis que la proposition (b) indique une décomposition eutectoïde de cette phase à 640°C . Dans ce cas, d'après les diagrammes (a) et (c), une trempe depuis la phase haute température n'est plus exigée vu la stabilité de la phase β jusqu'à la température ambiante, alors que pour le diagramme (b) elle est nécessaire. Néanmoins, la décomposition est très lente, (un mois à 630°C induit seulement une décomposition partielle) et un refroidissement à l'air est suffisant pour ne déceler aucune précipitation.

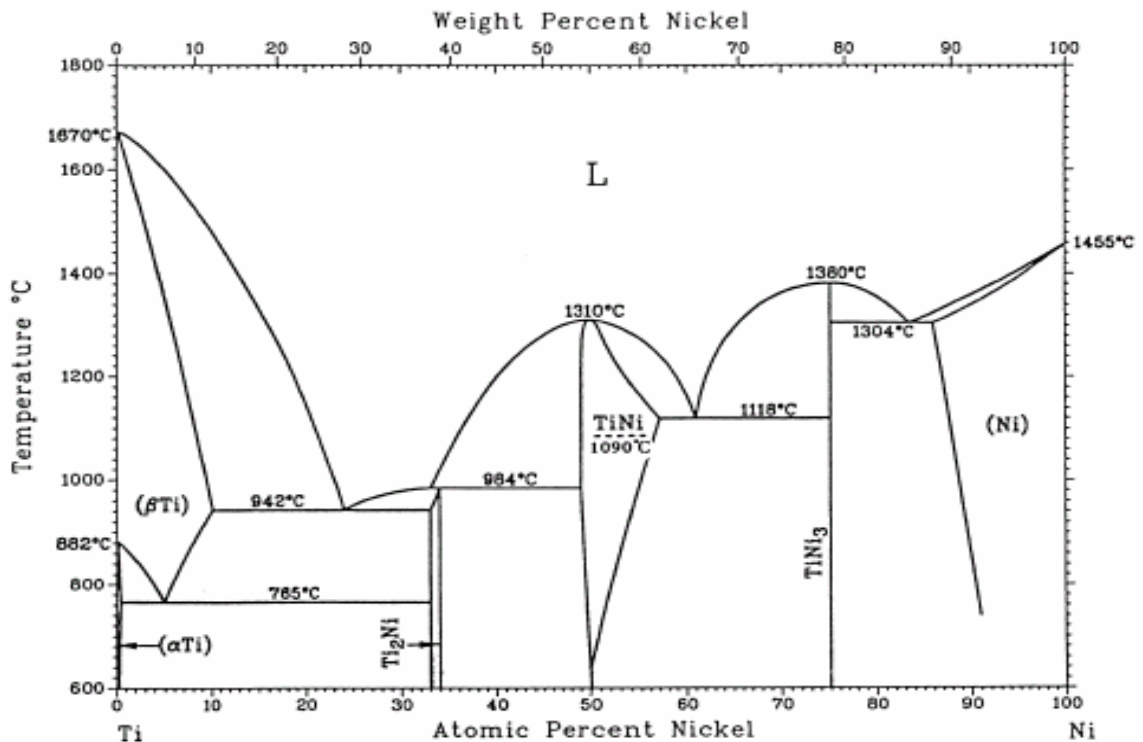


Figure III-1: Diagramme de phases du Ti-Ni [71].

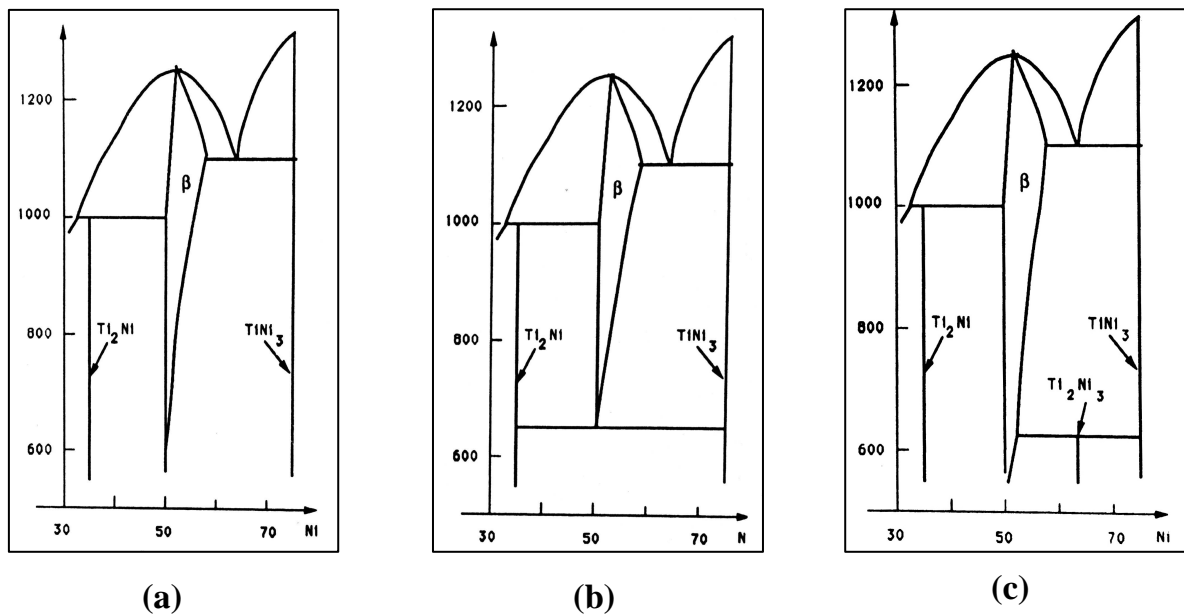
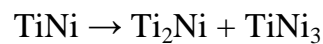


Figure III-2: Trois résultats relatifs au diagramme d'équilibre Ti-Ni [70].

Selon la proposition (b), le diagramme d'équilibre présente, à 640°C, une décomposition de type eutectoïde:



avec Ti_2Ni : pour des solutions riches en Ti.

avec TiNi_3 : pour des solutions riches en Ni.

De faibles variations de la concentration, autour de la composition équiatomique, entraînent des évolutions au niveau des températures de transformation (figure III-3). On remarque ainsi, pour un alliage riche en Ni, la température de transformation M_s sera plus basse que celle pour un alliage riche en titane [72]. D'autre part, M_s qui est de l'ordre de 55 C pour la composition équiatomique peut varier entre -100 C et +80 C lorsque la teneur en titane varie. Ainsi, en moyenne, une variation de 0,1% en titane fait varier M_s de 10 C [69,73].

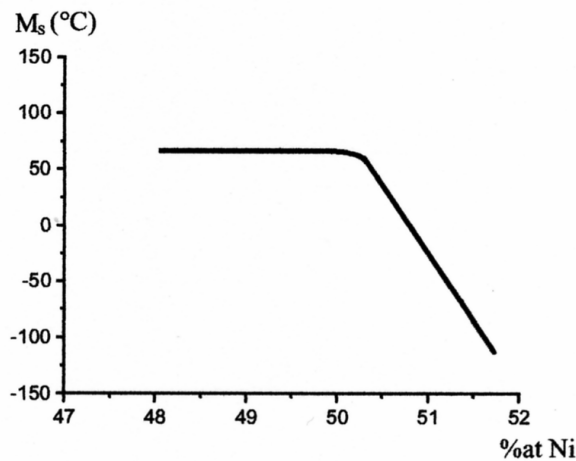
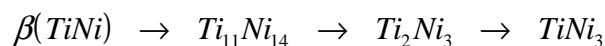


Figure III-3: Influence de la quantité de Nickel sur la température M_s [72].

L'absence d'évolution de M_s lorsque la concentration en Ni est inférieure à 50% peut s'expliquer à partir du diagramme: même à haute température, on n'obtient pas un domaine monophasé β mais un mélange (Ti_2Ni + phase β_{50-50}) et la phase β_{50-50} se transforme bien sûr toujours à la même température.

Par contre, lorsqu'on est sur-stœchiométrique en Ni, on obtient, à haute température, un domaine monophasé β qui se transforme en martensite à des températures différentes suivant la composition. Lorsque on fait subir à ces alliages un recuit de longue durée (600h à 600°C), on constate que leurs points de transformation deviennent comparables à ceux de l'alliage stœchiométrique. Ceci s'explique bien d'après des diagrammes (a) et (c): un maintien prolongé à 600°C provoque la précipitation des phases riches en Ni, $Ti-Ni_3$ (a) et Ti_2-Ni_3 (c) qui ont pour conséquence de faire évoluer la composition de l'alliage sur-stœchiométrique vers la composition équiatomique 50-50. Il semble bien que ces recuits soient insuffisants pour provoquer la décomposition eutectoïde proposée par le diagramme (b). En effet cette décomposition ferait disparaître la phase β et par conséquent la transformation martensitique, ce qui n'est pas le cas. A propos de la précipitation de la phase $Ti-Ni_3$, des études récentes en MET [74] tendent à montrer qu'il s'agirait d'une précipitation séquentielle contrôlée par la diffusion de type:



D'autre part, les techniques de diffraction des électrons, de rayons X et de neutrons, ont permis d'établir que la phase mère a une structure ordonnée B₂ (type C_s Cl), de groupe d'espace *Pm3m* et dont le paramètre de maille élémentaire est $a_0 = 0,301nm$

b) Structures hors d'équilibre

L'alliage équiatomique Ti-Ni, à l'état austénitique, se transforme au refroidissement en une structure hors d'équilibre: la martensite. Si la détermination de la structure de la phase mère B₂ (austénite) paraît facile, celle de la phase basse température (martensitique) est plus complexe. Cette difficulté est due à la complexité du changement cristallographique qui est, non seulement, sensible à l'influence des traitements thermomécaniques mais également à la composition de l'alliage.

Actuellement, les paramètres largement acceptés comme structure standard pour la martensite, sont ceux déterminés par Otsuka [75] pour une structure compacte monoclinique de type B'₁₉ (figure III-4):

$$\begin{cases} a_0 = 0,2899nm \\ b_0 = 0,4622nm \\ c_0 = 0,4120nm \end{cases} \quad \begin{cases} \alpha = 90^\circ \\ \beta = 90^\circ \\ \gamma = 96,8^\circ \end{cases}$$

La transformation martensitique a lieu à basse température à partir de la température M_s. Elle est caractérisée par un changement morphologique, une décroissance de la résistivité électrique, un changement dans le diagramme de diffraction X (ou électronique) et par une réduction de l'intensité, puis la disparition totale de la raie (doublet) de diffraction associée au plan (110) B₂ [76,77].

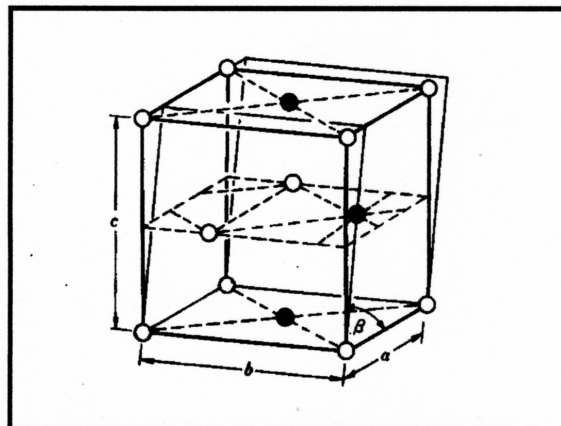


Figure III-4: Structure monoclinique de la martensite [77].

Sous certaines conditions, le passage de l'austénite vers la martensite présente une transition intermédiaire ou transition prémartensitique (dite phase R):

A (Cubique Centrée) \rightarrow R (Rhomboédrique) \rightarrow M (Monoclinique)

A (B_2) \rightarrow R (B_{19}) \rightarrow M (B'_{19})

La phase R, résultante de cette transition prémartensitique, a fait l'objet de plusieurs études depuis le milieu des années 80 [78,79]. C'est la transformation qui devance la transformation martensitique; elle est caractérisée par la manifestation de plusieurs phénomènes inhabituels tels que: l'accroissement rapide de la résistivité électrique, un adoucissement simultané de certains modules élastiques, la présence d'un deuxième pic de frottement intérieur. En microscope électronique, les réflexions de Bragg deviennent très diffuses et un changement dans la microstructure apparaît sur les images en fond clair [80,81].

La phase R, métastable, a une structure rhomboédrique (figure III-5) dont les paramètres sont:

$$\begin{cases} a_0 = 0,602nm \\ \alpha = 90,7^\circ \end{cases}$$

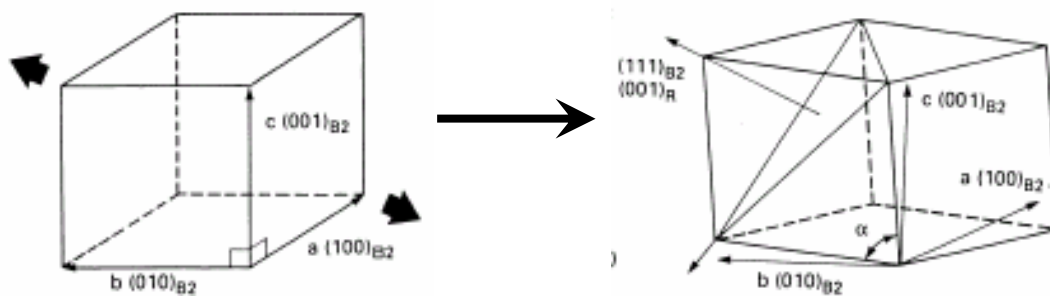


Figure III-5: *Changement de structure associé à la transition de la phase R*

Lors de la transition R, la structure cubique de la phase mère se déforme selon une de ses diagonales et cette distorsion du réseau s'accroît avec la diminution de la température. Si la température continue à décroître, on observe alors le début de la transformation martensitique à la température M_S . Cette transition de phase prémartensitique est caractérisée par une très faible hystérésis, de l'ordre de 1 à 10°C.

L'effet mémoire ne dépasse pas 0,5 à 1% de déformation mais en contrepartie, la stabilité en fatigue de cette phase est excellente (peu d'évolution même après 500 000 cycles) [81,82]

D'après Otsuka [81], la phase prémartensitique R peut être obtenue selon trois modes différents:

** Addition d'un troisième élément tel que le Fe, Al ou Co sans avoir recours à un écrouissage préalable de l'alliage.

** Introduction d'un réarrangement de dislocations, créé lors d'un écrouissage suivi d'une restauration à une température inférieure à la température de recristallisation (typiquement 400-500 C).

** Formation de précipités par des traitements de vieillissement à des températures comprises entre 400-500 C dans le cas des alliages dont la teneur en Ni est supérieure à 50,5% at.

c) Résistance à la corrosion

L'excellent comportement du titane confère aux alliages TiNi une bonne tenue à la corrosion dans différentes circonstances. Le fait que ces matériaux ne se corrodent pas est un élément primordial de leur biocompatibilité.

Dès 1972, Jackson et al ont étudié la corrosion du nitinol en eau de mer ou en atmosphère marine. Ils ont constaté que le nitinol n'est pas altéré après 96 heures d'exposition en atmosphère saline, qu'il n'est pas sensible à l'eau de mer à grande vitesse, qu'il ne présente pas de signe de corrosion sous tension dans l'eau de mer, même sous contrainte supérieure à 100% de sa limite d'élasticité. Ils ont également mentionné l'insensibilité des alliages TiNi à la corrosion par l'hydrogène. Cependant, la résistance à la corrosion des alliages TiNi est inférieure à celle du titane pur [83]

La résistance à la corrosion du TiNi est à comparer à celle des aciers inoxydables, l'oxyde très stable peut cependant être détérioré par des solutions d'acide chlorhydrique très concentrées.

d) Vieillissement et stabilisation

Les alliages Ti-Ni, proches de la composition stoechiométrique, résistent bien au vieillissement jusqu'à des températures de l'ordre de 300 C.

Pour les alliages surstoechiométriques en Ni, on peut faire apparaître une précipitation dès 200 C qui modifie les températures de transformation.

D'après Guénin [84,85], un maintien prolongé à une température où l'alliage est biphasé (β + martensite) peut stabiliser thermiquement la martensite (figure III-6). Il faut cependant remarquer que le blocage de la transformation n'est jamais complet et que la réversion de la martensite reste totale si l'on monte suffisamment haut en température.

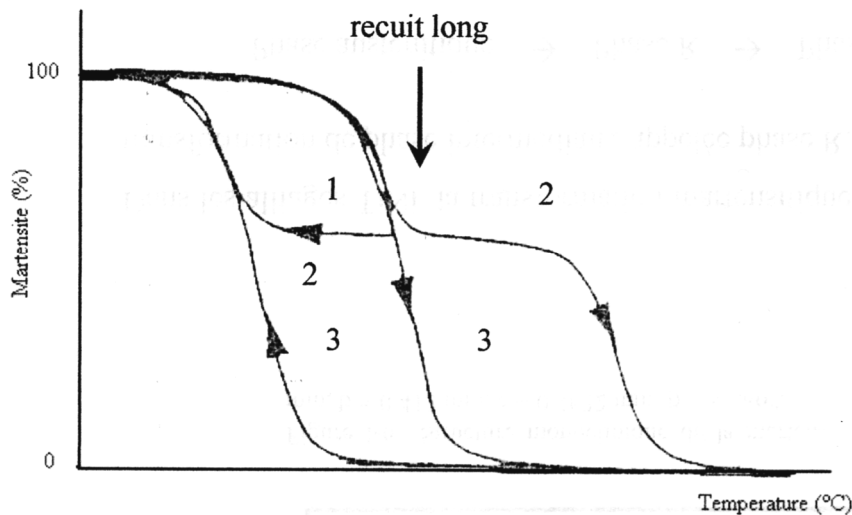


Figure III-6: *Stabilisation de la martensite après un maintien prolongé à l'état biphasé [84].*

Lin et Wu [86] montrent que la température de fin de transformation inverse (A_F) est d'autant plus élevée que le taux d'érouissage est important. En effet, la présence de défauts (dislocations, amas de lacunes), introduits par l'érouissage, peut faire obstacle à la mobilité des interfaces austénite/martensite et induire ainsi une augmentation de la température de la transformation inverse. Cependant, cette stabilisation n'est en aucun cas définitive et un recuit à une température suffisamment élevée ($\cong 400$ C) entraînera la réversion totale de la martensite.

e) Influence des éléments d'addition

L'étude de l'influence des éléments d'addition sur les alliages Ti-Ni a été conduite depuis de nombreuses années. Ces éléments d'addition peuvent être d'intérêt industriel et permettent de modifier les caractéristiques de la transformation, en particulier les températures et l'hystérésis de la transformation, la limite élastique des différentes phases ainsi que la stabilité de l'alliage.

La température de transformation M_s d'un alliage équiatomique est de l'ordre de 60°C , mais peut varier fortement si des ajouts sont faits (figure III-7). Ces ajouts permettent d'obtenir l'effet mémoire de forme sur une gamme de température plus étendue. Un ajout de zirconium élève la température M_s [69] alors que le fer a tendance à la faire diminuer [87]. Il faut noter que le titane est très réactif vis à vis de l'oxygène (surtout à l'état fondu) et qu'on retrouve toujours divers oxydes dans la matrice métallique, même si les teneurs en oxygène peuvent être limitées par des procédés de fusion sous vide. Une augmentation du taux d'oxygène dans l'alliage provoque une diminution de ses points de transformation [69].

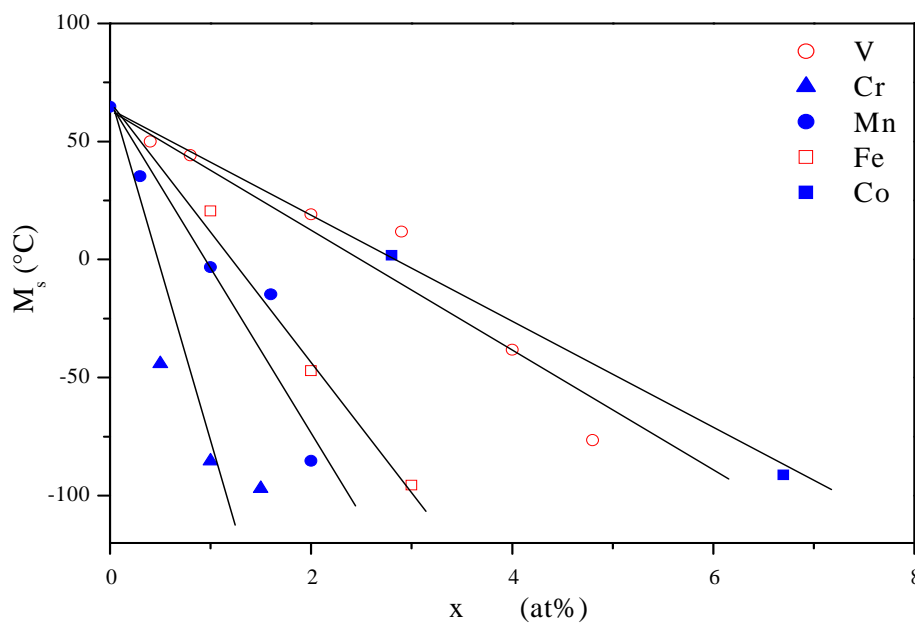


Figure III-7: Effet des additifs en métal de la transition 3d sur la température M_s [88].

L'ajout d'un troisième élément à l'alliage binaire Ti-Ni permet de modifier, en plus des points de transformation, d'autres caractéristiques, en particulier:

- * amélioration de la stabilité.
- * maîtrise de l'hystérésis.
- * augmentation de la limite élastique de l'austénite.
- * augmentation ou diminution de la pseudo "limite élastique" de la martensite.
- * de même, certains éléments d'addition, tel que le cuivre ou le palladium (à partir de 10%) sont à l'origine de la présence d'une autre phase, hors d'équilibre, de structure B_{19} (orthorhombique).

Dans le cas de l'ajout du cuivre, on observe que celui-ci influe assez peu sur la température de transformation martensitique M_s . Lorsque la concentration de Cu est inférieure à 5%, la température M_s reste pratiquement constante, et ne commence à diminuer sensiblement qu'au-delà de 10%.

L'addition de quelque pourcent de cuivre permet de:

- * éviter la phase R.
- * simplifier le comportement réversible du matériau.
- * maîtriser l'étalement de la transformation et de l'hystérésis

f) Influence des traitements thermomécaniques

Les modes d'élaboration et de mise en forme des alliages à mémoire de forme base Ti-Ni sont assez similaires à ceux employés pour le titane et ses alliages. Plusieurs procédés par fusion sont disponibles. D'autres voies originales telles que: la métallurgie des poudres [89], la mécano-synthèse [90], les techniques de solidification rapide [91] et la déposition magnétique de films minces [92] sont également employées à l'heure actuelle. Cependant, il est très important de remarquer que les propriétés générales de l'ensemble des alliages à mémoire de forme dépendent fortement de leurs histoires thermomécaniques. Par exemple, après l'élaboration par fusion, les procédés de mise en forme (travail à chaud ou à froid) affectent fortement les propriétés thermomécaniques y compris les températures de transformation [93].

Abujudom et al [94] montrent que l'écrouissage diminue la température des pics des transformations martensitique et austénitique, mais augmente celle du pic de la phase prémartensitique R. Signalons cependant, que la température T_R , température d'apparition de la phase R, est beaucoup moins sensible à la contrainte que la température de transformation martensitique.

Miyazaki [95] et Saburi [96] montrent que l'effet superélastique n'apparaît pas toujours dans les alliages TiNi, c'est le cas par exemple des alliages pauvres en nickel. Ils relient cette observation à la ductilité de l'alliage. En effet, les dislocations sont naturellement très mobiles dans cet alliage, et on estime qu'une contrainte de 100 MPa suffit à induire leur mouvement, alors que, cette contrainte doit être de l'ordre de 600 MPa dans le cas du CuAlNi par exemple [95]. Ainsi, lors de l'application d'une contrainte, on favorise avant tout la plasticité et non l'effet superélastique. Le seul moyen d'éviter cette plasticité est de gêner le mouvement des dislocations. On peut utiliser à cette fin soit la présence de précipités dans le cas des alliages riches en nickel, soit la présence d'une forte densité de dislocations obtenue par écrouissage (cold working) ou par cyclage thermique (traitement d'éducation).

Depuis les années 1990, des études systématiques [93-97] ont été menées sur l'importance de l'influence de la déformation à froid suivie éventuellement d'un recuite, sur la transformation et les propriétés mécaniques du Ti-Ni. Aujourd'hui, le traitement thermomécanique le plus utilisé consiste en une déformation à froid de 20 à 40% suivi d'un recuit à 430 - 500°C pour des temps de maintien de l'ordre de 1 à 2 heures.

Selon Miyazaki et al. [97], l'écrouissage à froid doit être réalisé à des températures assez proches de M_S après un traitement thermique d'homogénéisation (entre 600 et 1000°C pendant 1h). Selon Wu [98] et Yoshida [99], il est préférable que cette déformation soit introduite par un procédé de multi-passes au lieu d'une seule passe. Cela permet d'obtenir une déformation plus homogène tout au long de la surface de l'échantillon.

Les défauts introduits lors d'un écrouissage sont responsables d'un blocage partiel ou total de la martensite et réduisent ainsi la fraction transformée [82]. Par conséquent, on observe une diminution de l'enthalpie durant la transformation inverse ($\Delta H_{M \rightarrow A}$) ainsi que des points de transformation par rapport à l'état non déformé. Cette diminution des températures de transformation est d'autant plus importante que le taux d'écrouissage est élevé (figure III-8).

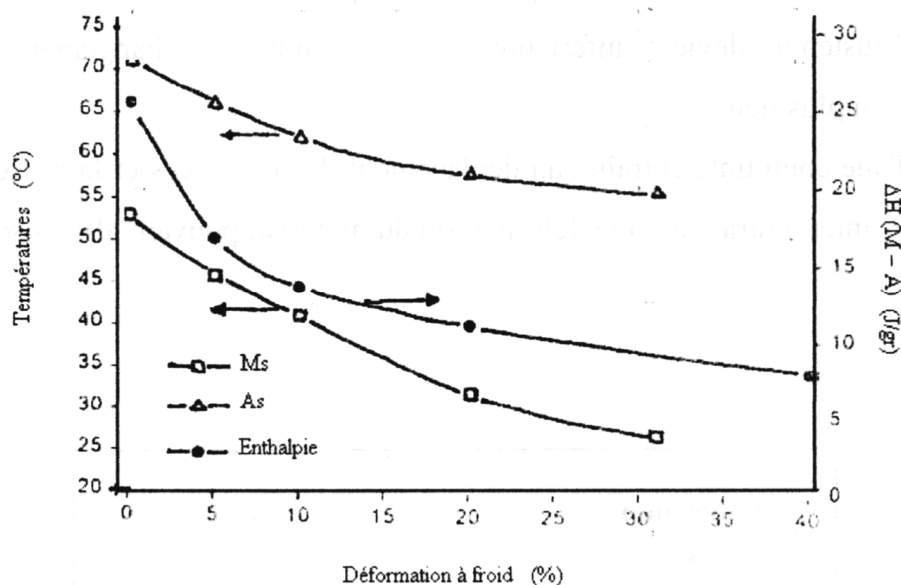


Figure III-8: Variation de l'enthalpie de la transformation inverse et des températures de transformation (M_S et A_S) après une déformation à froid [100].

Une comparaison entre les caractéristiques des alliages à mémoire de forme (base cuivre et base Ti-Ni) peut être déduite des travaux de Melton [72] et Wu [101]. Les propriétés des différentes catégories d'alliages à mémoire de forme sont résumées dans le tableau 1 ci-dessous:

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

Tableau III-2 : Comparaison des différentes propriétés des alliages à mémoire de forme [84].

III-2 APPLICATION DES ALLIAGES A MÉMOIRE DE FORME

Depuis la découverte des propriétés exceptionnelles du NiTi, ce matériau a intéressé le monde industriel et en particulier celui médical du fait de sa biocompatibilité. Un certain nombre d'applications est en cours de développement dans des secteurs d'activité très divers par exemple: connecteurs, aéronautique, automobile, robotique, biomédical, etc. ... Avec ce matériau, il est possible de produire des fils fins (0,1 mm), des feuilles d'épaisseurs de 0,5mm et des tubes de diamètre extérieur de 0,2mm. Nous donnons ci-dessous une liste non exhaustive de quelques applications:

III-2.1 APPLICATIONS MEDICALES

L'utilisation de ce matériau en tant que biomatériaux est très prometteuse du fait de ses propriétés de mémoire de forme et de superélasticité que l'on ne retrouve dans aucun alliage métallique conventionnel.

a) Plaques et agrafes d'ostéosynthèse

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

Les agrafes à mémoire de forme sont couramment utilisées pour immobiliser les fractures et de promouvoir l'ostéosynthèse. L'agrafe est implantée directement dans la zone fracturée. A la température du corps humain, ses extrémités se contractent en exerçant une compression sur les deux segments osseux ce qui permet d'immobiliser les deux fragments osseux en cours de consolidation. Les agrafes, exploitant l'effet mémoire de forme, permettent de maintenir ainsi une force constante et uniforme sur les deux segments d'un os fracturé (figures III-9 et III-10).



Figure III-9: Radiographie du pied illustrant une agrafe osseuse.

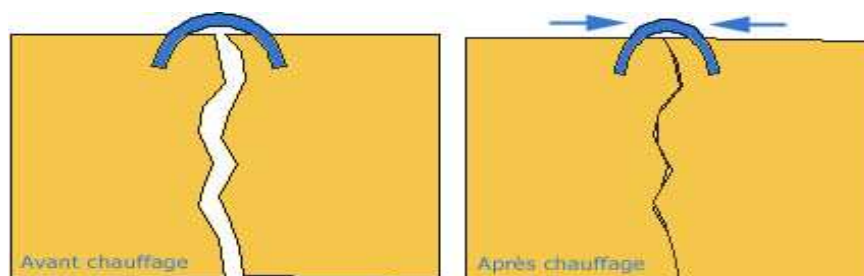


Figure III-10: Exemple de fonctionnement d'une agrafe à basse et haute température.

b) Arcs et implants dentaires

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

- réduction de la durée du traitement
- pose facile et immédiate
- réduction des visites de contrôle et d'ajustement
- meilleure tolérance par les patients [102,103].

Dés 1985, Fukuyo [104] proposait d'utiliser les AMF pour la réalisation d'implants dentaires endos osseux. L'utilisation des AMF dans ce type d'intervention assure une meilleure fixation de l'implant dans la mâchoire grâce à l'exploitation de la mémoire de forme. Parmi les autres avantages, il faut citer la fiabilité de la fixation dès l'implantation, la simplicité technique de l'intervention et une plus grande homogénéité dans la répartition des contraintes liées à la mastication sur le parodonte.



Figure III-11: *Arcs pour appareils dentaires.*

c) Stent

Ce composant, en Ti-Ni, utilise l'effet mémoire de forme simple sens, il se déploie à la température du corps humain pour permettre aux personnes ayant des problèmes vasculaires d'éviter l'obstruction d'un vaisseau ou d'une artère (figures III-12 et III-13). Le stent peut être également utilisé en urologie et en gastroentérologie.

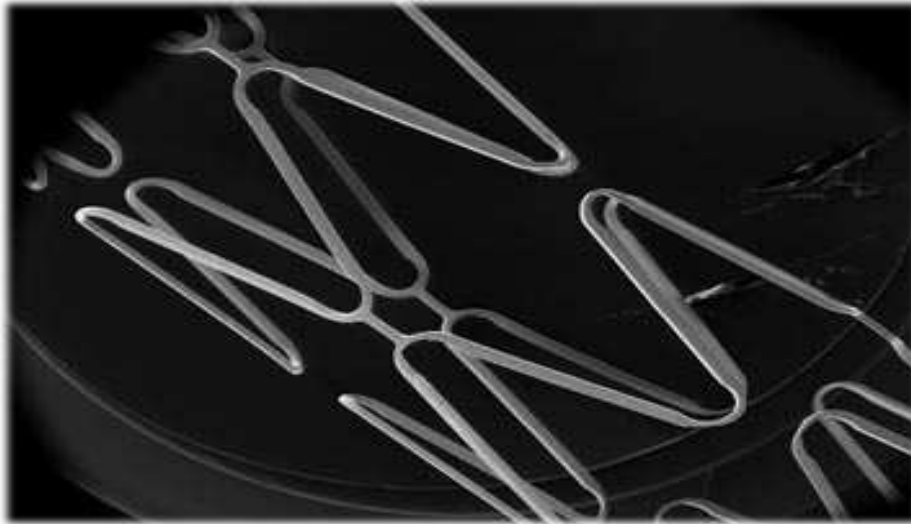


Figure III-12: Photo illustrant un Stent.

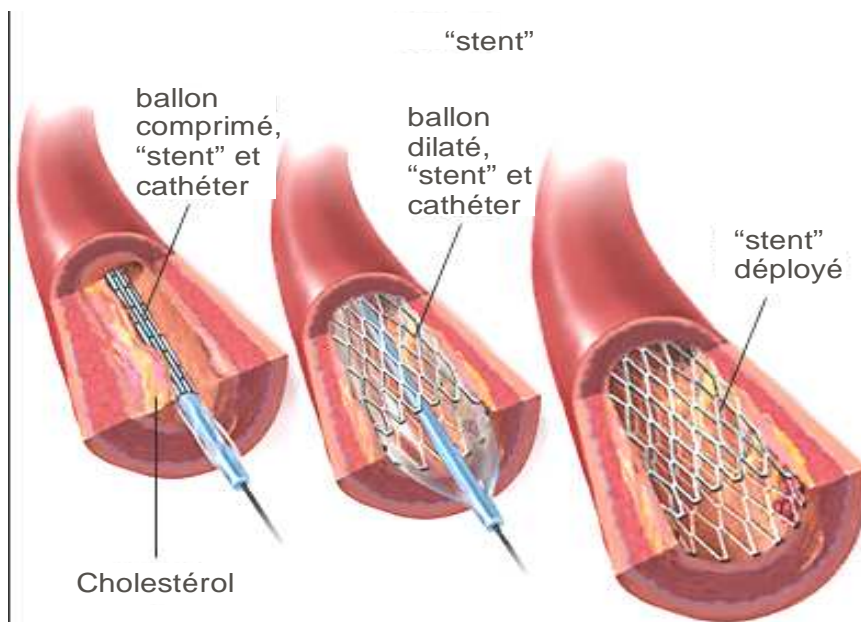


Figure III-13: Pose d'un stent dans une artère.

III-2.2 APPLICATIONS AERONAUTIQUES & AEROSPATIALES

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

a) Manchon d'accouplement

Le réel succès des manchons s'explique par le fait que la mémoire de forme était, pour le raccordement de tubes en titane, la seule solution envisageable. En effet, les circuits hydrauliques des avions de combat F-14 sont en titane et de nombreux problèmes de raccordement se posaient suite à la mauvaise soudabilité du matériau. Les manchons en Ti-Ni 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) et au retour à température ambiante, l'AMF retrouve sa forme initiale. Il en résulte alors une force de contact importante responsable du maintien des tubes avec une parfaite étanchéité

b) Dispositif Frangibolt

Ce système est utilisé dans l'aérospatial afin de remplacer les systèmes de désaccouplement pyrotechnique (mauvais pour les structures). La pièce en AMF est chauffée, ce qui occasionne une reprise de la forme initiale et exerce une pression sur le boulon qui se rompt et donc désolidarise l'ensemble (figure III-14).

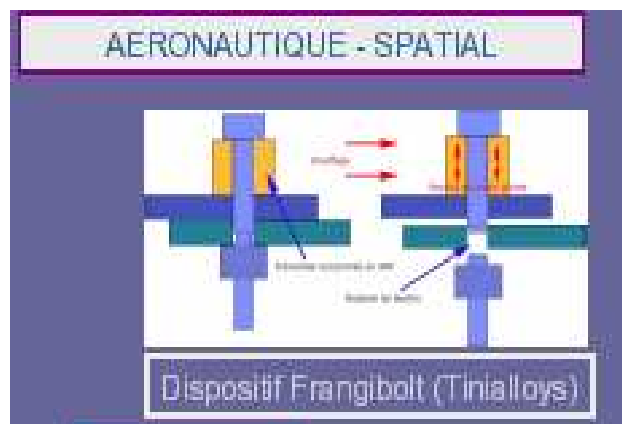


Figure III-14: Représentation schématique d'un dispositif Frangibolt.

c) Panneaux solaires

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

d) Ouverture d'une trappe

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

e) Antenne de satellite

Les antennes des satellites sont très grandes. Ce qui crée des difficultés lors de leur mise en orbite. Pour les emporter plus facilement, on a inventé l'antenne en alliage à mémoire de forme. On fabrique l'antenne à haute température, puis on l'entasse en rond à basse température pour la transporter facilement dans le navire spatial. Une fois en orbite, on utilise la chaleur produite par le soleil pour que l'antenne retrouve sa forme initiale.

III-2.3 DIVERSES APPLICATIONS

Aujourd'hui, les dispositifs à base d'alliages à mémoire de forme intervenant dans notre vie quotidienne sont en nombre croissant. On peut citer:

a) Lunetterie

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

b) Chapeau

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

c) Soutien gorge

Les baleines utilisant la superélasticité des AMF permettent d'avoir un meilleur confort pour la personne portant un tel soutien-gorge. De plus, les baleines vont pouvoir reprendre leur forme initiale après être déformées lors d'un lavage en machine

d) Ossatures des tentes

Ces tentes se déplient toutes seules; ce sont les arceaux métalliques qui ont été conditionnés à prendre une forme voûtée pour tendre la toile

e) Architecture

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

f) Systèmes de sécurité

** *Trappes d'évacuation* de fumée pour des locaux (immeuble, usine, bateaux, ...); un actionneur en AMF double sens déclenche l'ouverture de la trappe dès que la température critique est dépassée (incendie). Le retour à une température normale provoque la fermeture de la trappe.

** *Sprinklers d'extinction d'incendie*: un ressort en AMF se déclenche dès que la température critique est atteinte (65°C) permettant le passage de l'eau.

** *Valves de circuit de gaz*: un ressort en AMF simple sens se déclenche dès que la température augmente (incendie), ce qui coupe l'arrivée de gaz et évite toute explosion.

CHAPITRE –IV–

LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE –IV-

LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

IV-1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps l'alliage à mémoire de forme qui a fait l'objet de notre travail de recherche, ainsi que les traitements thermiques employés. Puis dans un deuxième temps, nous décrirons brièvement les différentes techniques expérimentales utilisées dans le but de caractériser le matériau. Mais auparavant, nous rappelons succinctement la problématique de notre thème de recherche

IV-2 PROBLEMATIQUE

De nombreux travaux ont étudié l'influence des traitements thermomécaniques sur le comportement de la transformation martensitique dans le cas des alliages base Ti-Ni [105-109]. Il ressort de ces travaux que pour un taux d'écrouissage égal ou supérieur à 30%, on assiste à un blocage total de la transformation martensitique. Cependant, des traitements de recuits appropriés permettent de débloquent totalement ou partiellement cette transformation. Le choix des traitements thermique (température-temps) va dépendre de la séquence de la transformation à étudier. En effet, par exemple un traitement d'une heure à 450°C va permettre de mettre en évidence la présence de la phase R lors du refroidissement et la transformation va se dérouler en deux étapes ($A \rightarrow R \rightarrow M$). Alors qu'un recuit d'une demi-heure à 850°C

va donner, au refroidissement, une transformation en une seule étape ($A \rightarrow M$). La présence ou pas de la phase pré-martensitique R est donc fortement liée à l'état microstructural du matériau.

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre présent travail. Nous allons essayer de préciser l'influence de la température du recuit ainsi que du temps de maintien à ces températures sur la séquence de la transformation martensitique dans le cas de l'alliage Ti-Ni équiatomique.

A cet effet, nous avons adopté les traitements thermiques suivants:

- 1/ homogénéisation 30min à 850°C
- 2/ laminage à froid (réduction totale de 30%)
- 3/ recuits à différentes températures, (460, 505 et 530°C), pendant différents temps de maintien.

Les échantillons ainsi préparés seront caractérisés par différentes techniques: Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC), Pouvoir Thermoélectrique (PTE) et Résistance Electrique (RE).

IV-3 ALLIAGE ETUDIE

Parmi les différents alliages à mémoire de forme développés, notre choix s'est porté sur l'alliage équiatomique Ti-Ni, non seulement pour ses remarquables propriétés et son intérêt dans le domaine industriel, mais également pour des raisons pratiques. En effet, l'alliage équiatomique Ti-Ni possède des points de transformation largement au dessus de la température ambiante ($\approx 60^\circ C$) ce qui ne nécessite pas pour son étude de moyens cryogéniques qui font défaut au laboratoire de Annaba.

L'alliage utilisé a été fourni gracieusement par le Laboratoire d'Elaboration et de Transformation de Matériaux (CEA, Saclay, France). L'alliage est obtenu par fusion à l'arc puis laminé à chaud (800°C) pour se présenter sous forme d'une tôle de dimensions ($L = 125 \text{ mm}$, $l = 55 \text{ mm}$, $e = 2 \text{ mm}$) avec une composition atomique $Ti_{50}Ni_{50}$ et une teneur en oxygène $\sim 600 \text{ ppm}$.

A la réception de l'alliage, ce dernier présente une transformation complètement bloquée. Un traitement d'homogénéisation à 850°C pendant ½ h permet de débloquent la transformation et donne comme points de transformation les résultats suivants (ces caractéristiques sont déterminées par des mesures de DSC selon la norme Afnor [35]):

$$M_S = 32^\circ\text{C} \quad A_S = 60^\circ\text{C} \quad \Delta H^{(M \leftrightarrow A)} = 24,65\text{J/g}$$

Après ce traitement d'homogénéisation, nous avons laminé notre plaque, en phase martensitique, jusqu'à l'obtention d'un taux d'écroutissage de 30%. Il est à noter que ce résultat (30% d'écroutissage) est obtenu en plusieurs passes.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés particulièrement à l'influence du de la température de recuit et du temps de maintien sur les caractéristiques de la transformation martensitique du Ti-Ni. A cet effet, 3 séries de 07 échantillons, écroutis 30%, ont été maintenus à différents temps de maintien à 460, 505 et 530°C (tableau IV-1):

Taux d'écroutissage	N° des échantillons	Temps de recuit	Températures de recuits
30 %	1	5 min	460°C
	2	10 min	
	3	30 min	505°C
	4	60 min	530°C
	5	300 min	
	6	600 min	
	7	1440 min	

Tableau IV-1: *Résumé des différents traitements thermomécaniques subis par les échantillons utilisés dans cette étude.*

Il est à noter qu'au préalable, tous les échantillons ont subi un traitement dit "standard" qui consiste en un maintien à 850°C pendant deux heures suivi d'un refroidissement à l'air libre.

IV-4 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Dans ce qui suit, nous allons décrire les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation thermique et microstructurale de l'alliage TiNi équiatomique étudié. Les principales méthodes utilisées pour caractériser et déterminer les propriétés physiques de la transformation martensitique en générale et des alliages à mémoire de forme en particulier sont: la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la résistivité électrique et la dilatométrie. Les techniques permettant de caractériser leurs propriétés mécaniques sont classées séparément parce que les contraintes externes appliquées affectent les mécanismes de la transformation.

Dans le cas des AMF, l'utilisation de la DSC et de la résistivité permet de mesurer certaines propriétés telles que: les températures et les enthalpies de transformation, l'hystérésis et l'étalement de la transformation.

IV-4.1 CARACTERISATION THERMIQUE

a) La Résistance Electrique "RE"

C'est la première méthode choisie pour caractériser thermiquement nos échantillons. Elle peut s'effectuer selon deux modes: le mode "informatisé" qui consiste à mettre au point l'automatisation de la mesure de la résistivité à l'aide d'une carte d'interface [110] et le mode "classique" (sans automatisation) qui est la technique usitée dans notre présent travail et qui permet d'obtenir des résultats assez précis et en temps réel avec un appareillage simple (table traçante).

Le principe de cette méthode est basé sur la mesure des variations de résistance électrique de l'échantillon pendant la transformation. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre I, la transformation martensitique n'entraîne que de faibles variations dimensionnelles, donc les variations de résistance sont dues essentiellement à celles de la résistivité de l'échantillon.

La résistance électrique des métaux et alliages métalliques est la manifestation macroscopique du phénomène microscopique suivant: les électrons de conduction ne vont pas en ligne droite entre les deux contacts électriques, mais sont diffusés par les imperfections (défauts, précipités, inclusions, ...) du réseau cristallin qui les détournent à chaque fois de la direction moyenne qu'ils doivent emprunter. Les écarts à la périodicité parfaite peuvent avoir plusieurs origines:

- * l'agitation thermique des atomes du cristal,
- * les défauts ponctuels intrinsèques ou extrinsèques (lacunes, ...),
- * les défauts linéaires (dislocations, ...),
- * les transitions structurales.

La figure IV-1 montre le schéma du système utilisé pour la mesure de la résistance électrique par la méthode des quatre points. On fait passer à travers l'échantillon un courant électrique continu d'intensité constante ($I=1A$) fourni par une alimentation stabilisée en courant, et on mesure la tension électrique générée U (mV) directement sur une table traçante Sefram X-2Y. La cellule de mesure de la résistance électrique est formée par une plaque en aluminium, isolée électriquement par une feuille de mica, sur laquelle ont été fixés quatre fils de kanthal. Le contact électrique est fait par pression mécanique des fils de kanthal sur l'échantillon. Cette cellule est reliée au reste du système par des prises électriques installées sur un support mobile qui permet de plonger la cellule dans un bain d'huile thermostaté de marque Haake F3. La régulation de la température du bain se fait avec une précision d'environ $\pm 0,2^{\circ}C$. Un cycle de mesure est constitué en général par une montée en température de $-40^{\circ}C$ à $+140^{\circ}C$ puis une descente. L'ensemble des courbes obtenues en résistance électrique sont tracées par rapport à R_0 (valeur mesurée à $100^{\circ}C$).

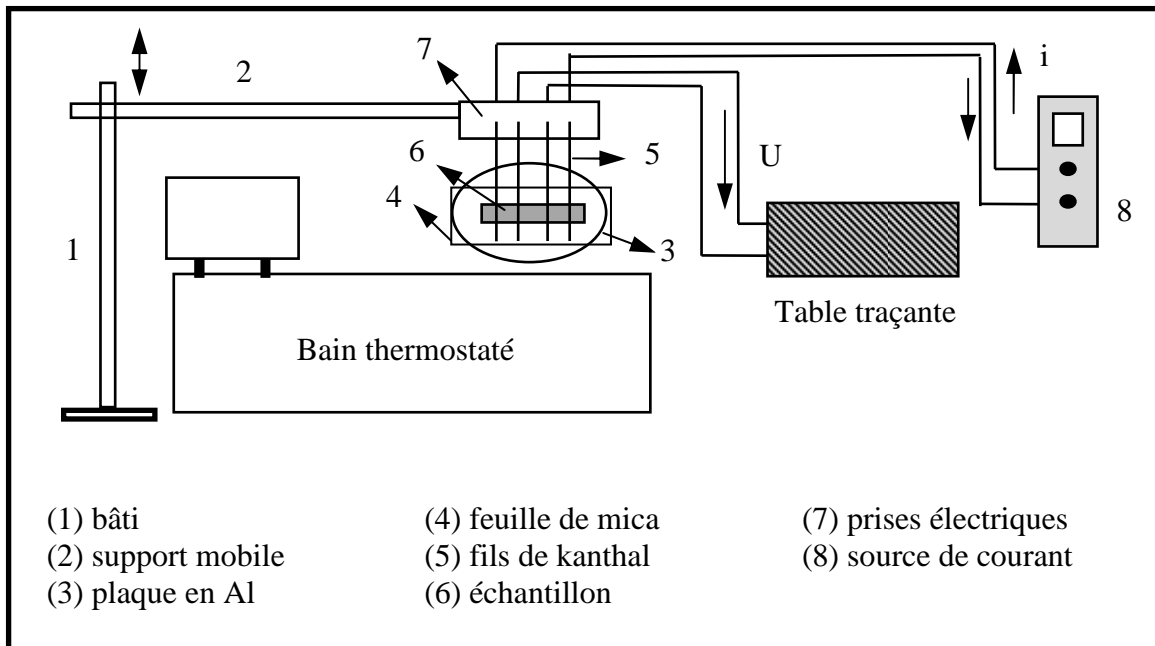


Figure IV-1: Schéma du dispositif utilisé pour les mesures de résistance électrique.

b) La Calorimétrie Différentielle à Balayage "DSC"

La méthode de mesure choisie pour déterminer les points et les enthalpies de transformation est la Calorimétrie Différentielle à Balayage (Differential Scanning Calorimetric: DSC en anglais). En effet, la transformation austénite → martensite est exothermique tandis que la transformation inverse est endothermique. La calorimétrie différentielle à balayage permet d'une part de mesurer la chaleur dégagée (ou absorbée) pendant la transformation et d'autre part, elle permet de déterminer les températures de transformation.

Le dispositif utilisé dans notre travail est un appareil Setaram DSC 131 Evo qui permet des balayages en température entre -170°C et 600°C à des vitesses inférieures à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Dans notre étude, nous avons choisi de travailler sur des échantillons de masse variant de 5 à 10 mg avec une cinétique de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Cette vitesse est suffisante pour que les transformations directes et inverses soient nettement mises en évidence et elle est assez faible pour avoir un bon équilibre entre la température du creuset (référence) et celle de l'échantillon.

Le principe de fonctionnement de l'appareil est schématisé dans la figure IV-2. L'échantillon à mesurer ainsi qu'un échantillon de référence (creuset vide) sont

introduits dans une enceinte hermétique, balayée par un gaz inerte (argon ou azote) et régulée en température.

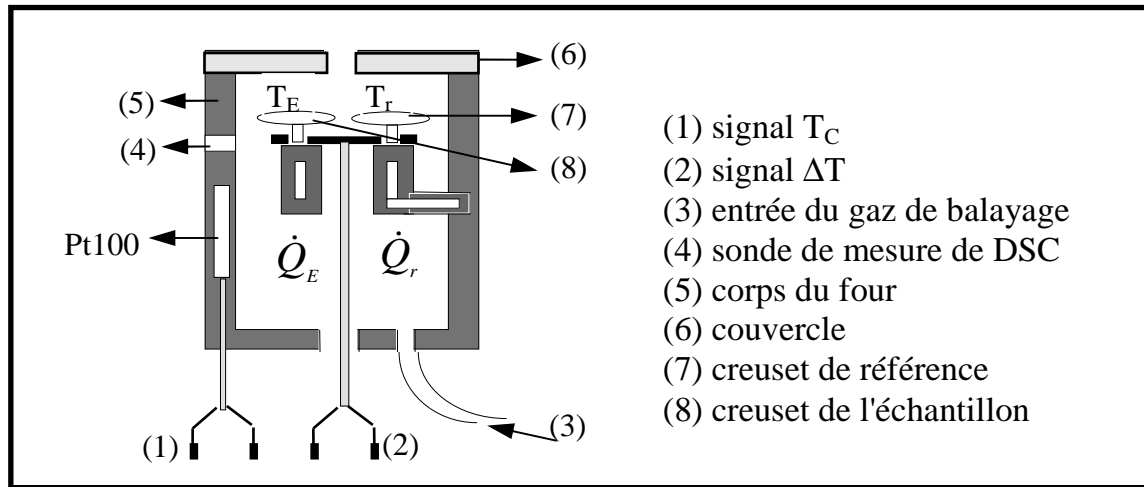


Figure VI-2: Schéma du dispositif de mesure de calorimétrie DSC.

La cellule mesure en permanence la différence de température entre l'échantillon testé et le creuset de référence. Lorsque cet échantillon subit une transformation de phase, le dégagement ou l'absorption de chaleur qui résulte va donner une fluctuation de température ΔT . Et par la mesure de cette fluctuation ΔT , on peut estimer le flux de chaleur dégagé (absorbé) par l'échantillon. Cette opération est réalisée par ordinateur en tenant compte des différences d'inerties thermiques, de la résistance thermique du contact creuset-thermocouple, des sensibilités des thermocouples et des paramètres d'étalonnage de la cellule.

IV-4.2 CARACTERISATION STRUCTURALE

a) Le Pouvoir Thermoélectrique "PTE"

La mesure du pouvoir thermoélectrique (PTE) est une technique très sensible aux phénomènes de mise en ordre et de précipitation. La sensibilité de cette méthode à la composition de l'alliage et à son évolution structurale est grande et son emploi est très aisé. En effet, la mesure est rapide, directe et n'exige pas de dimensions géométriques strictes des échantillons. Le principe de mesure du pouvoir thermoélectrique est décrit ci-dessous. Le dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique schématisé sur la figure IV-3 et qui découle de l'effet Seebeck, a été mis au point au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon [111, 112].

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

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

Afin d'obtenir une bonne reproductibilité des mesures, on mesure le PTE d'un échantillon témoin avant chaque opération. Dans notre cas, l'échantillon témoin est un fil d'aluminium pur, (de même nature que celui utilisé comme métal de référence), dont le PTE est connu et égal à: $-1,6 \mu V/K$.

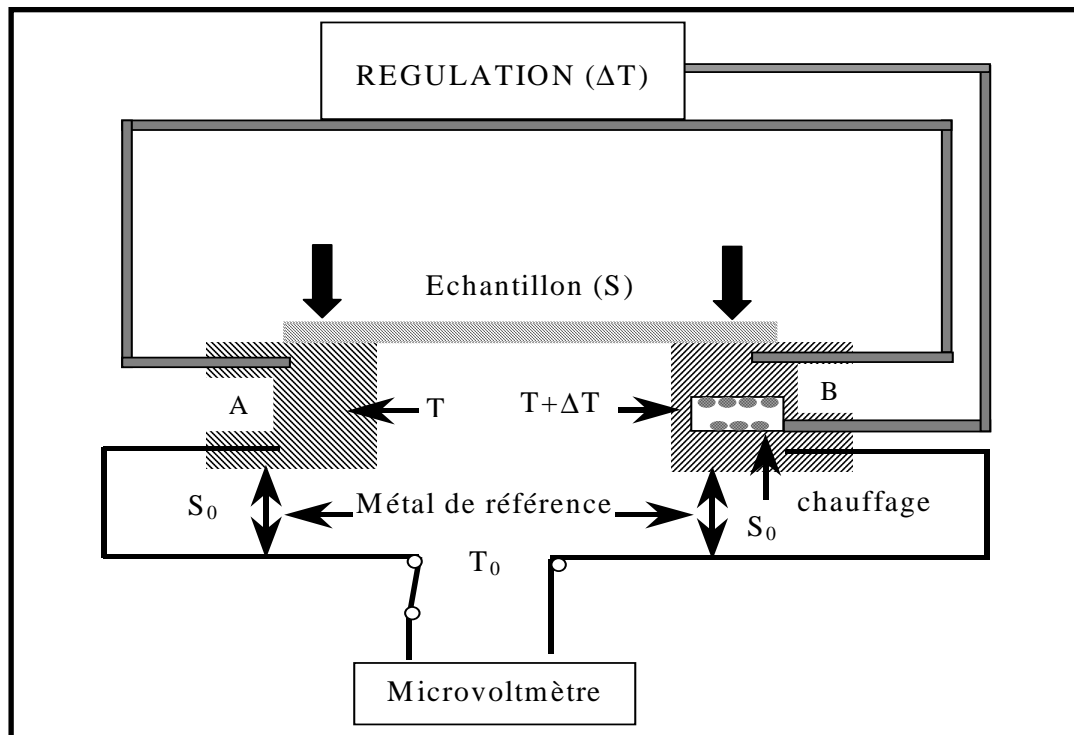


Figure IV-3: Schéma du dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique (PTE) par la méthode différentielle.

CHAPITRE –V-

RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE –V-

RESULTATS ET DISCUSSION

V-1 INTRODUCTION

Le but de cette étude consiste, comme on l'a signalé précédemment, à mettre en évidence l'effet du temps de recuit ainsi que la température de restauration sur les caractéristiques de la transformation martensitique de l'alliage Ti-Ni équiatomique

V-2 RESULTATS & DISCUSSION

V-2.1 CARACTERISATION THERMIQUE PAR "RE"

Les figures V-1, V-2 et V-3 représentent les variations de la résistance électrique en fonction de la température pour les différents échantillons recuits respectivement à 460, 505 et 530°C pendant: 5min (temps court), 60min (temps moyen) et 1440min (temps long).

Nous pouvons remarquer sur ces trois figures, et quel que soit le traitement thermomécanique appliqué, une augmentation de la résistance électrique au refroidissement. Cette augmentation de la résistance électrique observée au refroidissement est caractéristique de la présence de la phase R ($A \rightarrow R$) suivie d'une diminution de la résistance électrique due à la transformation martensitique directe ($R \rightarrow M$). En effet, la transformation martensitique se caractérise par une diminution notable de la résistance électrique. Au chauffage, on observe la transformation inverse

M \rightarrow A. La phase prémartensitique R est moins marquée au chauffage qu'au refroidissement.

On remarque ainsi, que la transition (R \rightarrow M) s'accompagne d'une diminution notable de la résistance électrique, alors que la transformation prémartensitique (A \rightarrow R) est caractérisée par son augmentation. D'après les pentes des courbes observées dans les domaines martensitique et austénitique, on peut déduire que la variation de la résistance électrique en fonction de la température est plus importante dans la phase basse température (martensite) que dans la phase haute température (austénite).

D'autre part, l'amplitude du palier entre la position des pics R* et M* est d'autant plus importante que le temps de maintien aux différentes températures de recuit est court (ce qui correspond à un taux de défauts plus important). Ce palier entre la position des pics R* et M* correspond à la distance qui sépare les deux pics que l'on observe en DSC au refroidissement.

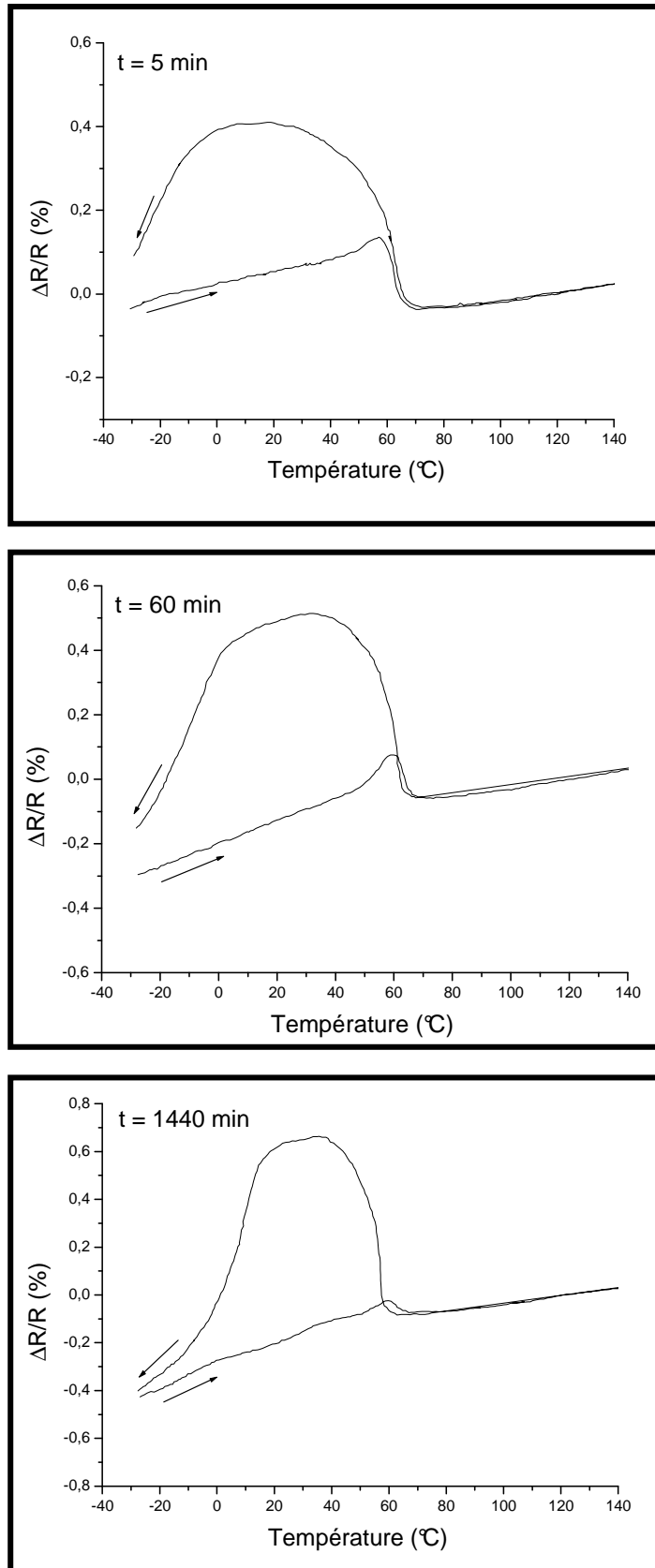


Figure V-1: Evolution des courbes de résistance électrique en fonction du temps de maintien à 460°C ($\epsilon = 30\%$).

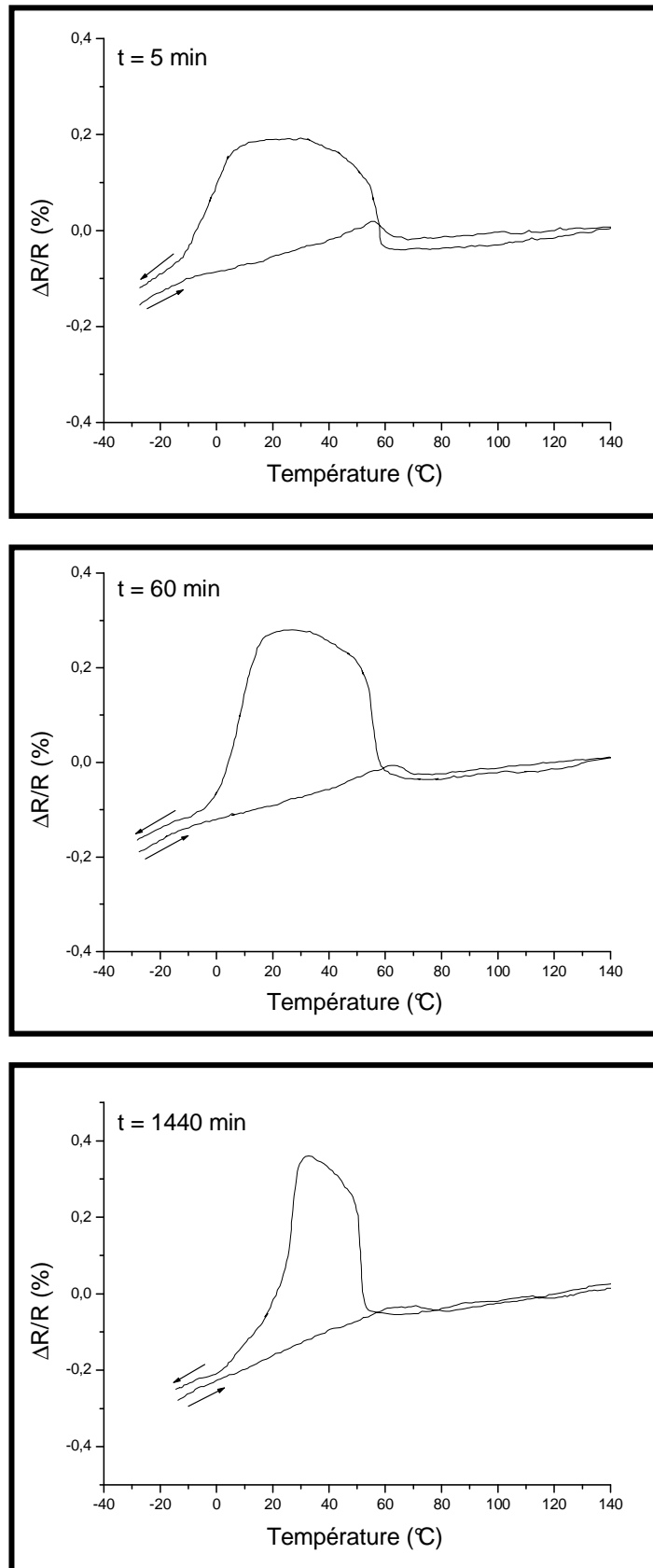


Figure V-2: Evolution des courbes de résistance électrique en fonction du temps de maintien à 505°C ($\varepsilon = 30\%$).

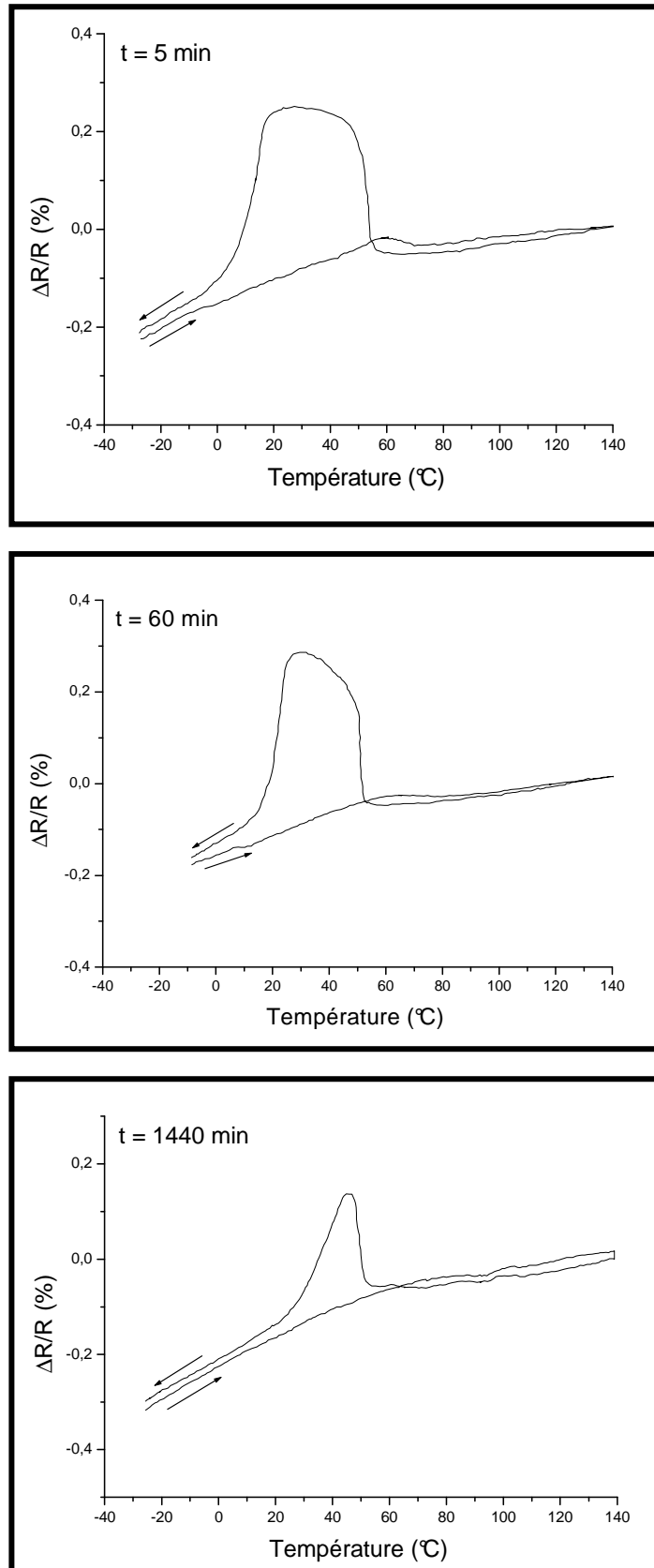


Figure V-3: Evolution des courbes de résistance électrique en fonction du temps de maintien à 530°C ($\varepsilon = 30\%$).

V-2.2 CARACTERISATION THERMIQUE PAR "DSC"

L'ensemble des résultats obtenus par les mesures de résistivité (résistance électrique) a pu être confirmés par calorimétrie (DSC). Les thermogrammes de D.S.C, (représentés sur les figures V-4, V-5 et V-6), montrent que la transformation martensitique présente une transition endothermique au chauffage et une transformation exothermique au refroidissement.

Ces thermogrammes montrent que l'ensemble des traitements utilisés favorisent l'apparition de la phase prémartensitique R et confirment que la transformation martensitique inverse s'effectue en une seule étape ($M \rightarrow A$) et la transformation martensitique directe s'effectue en deux étapes ($A \rightarrow R$) et ($R \rightarrow M$) mais avec quelques réserves à relever. En effet, la phase R n'est nettement mise en évidence sur les thermogrammes que pour les températures de recuit élevées (505 et 530°C) et pour les temps de maintien les plus longs (60 et 1440 min).

Comme on l'a déjà signalé, il n'apparaît au chauffage qu'un seul endothermique, caractéristique de la transition ($M \rightarrow A$). L'amplitude de ce pic, s'affine avec la température et le temps de recuit.

Alors qu'au refroidissement, il existe deux pics bien séparés qui correspondent respectivement à la phase prémartensitique R (premier pic) et la phase martensitique (second pic).

On peut noter également sur l'ensemble des thermogrammes, que la phase prémartensitique reste pratiquement stable quel que soit le traitement utilisé alors que le pic de la martensitique évolue légèrement.

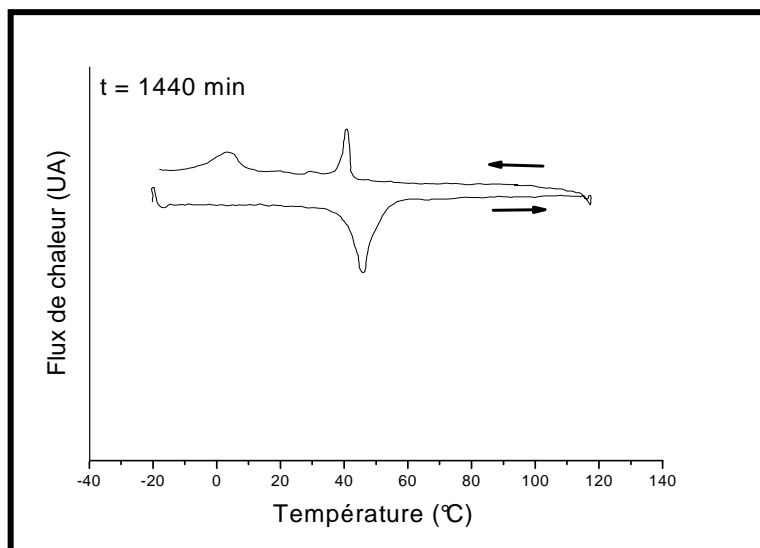
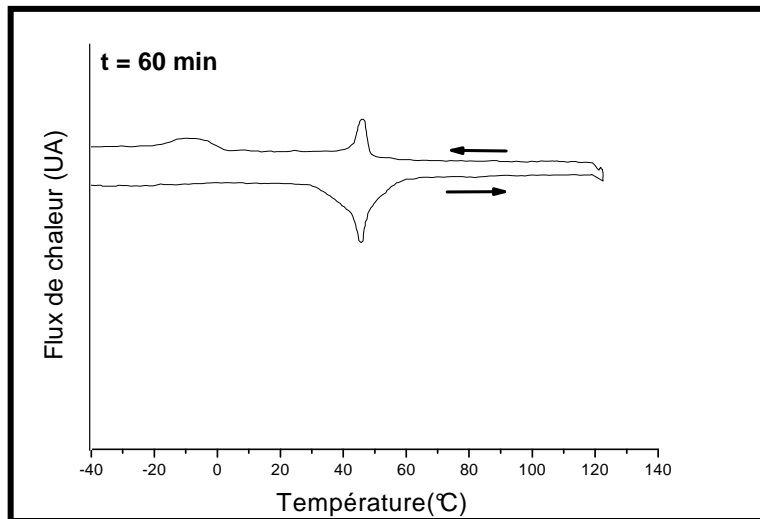
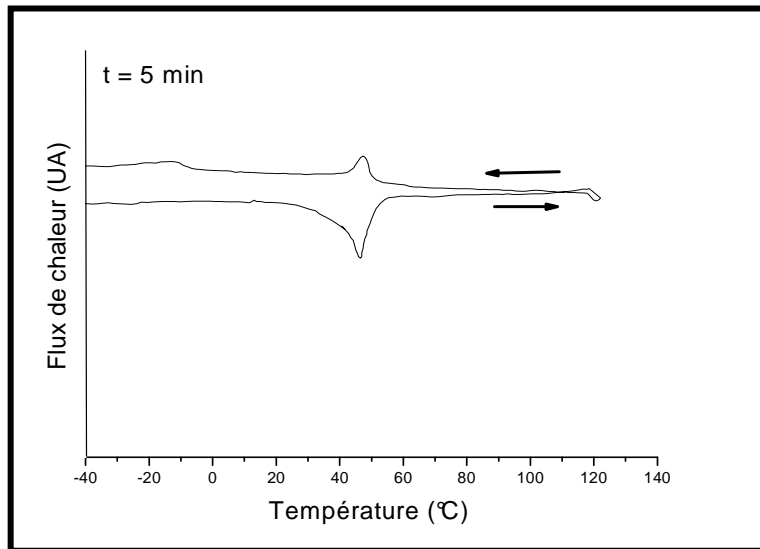


Figure V-4: Evolution des thermogrammes de DSC en fonction du temps de maintien à 460 $^{\circ}\text{C}$ ($\epsilon = 30\%$).

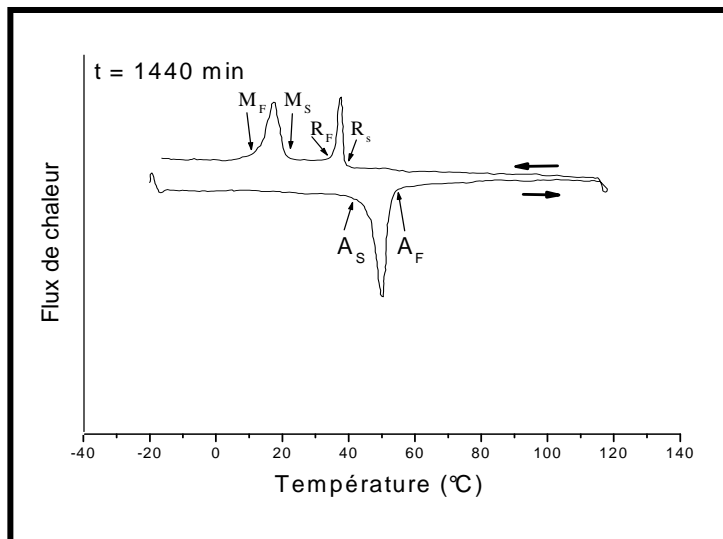
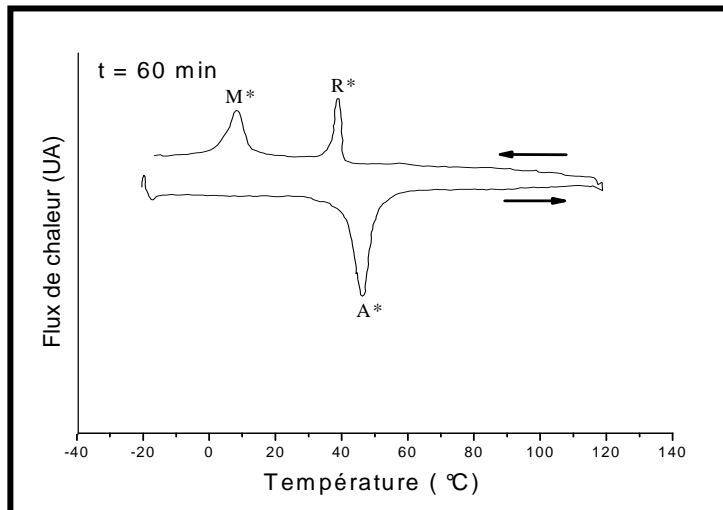
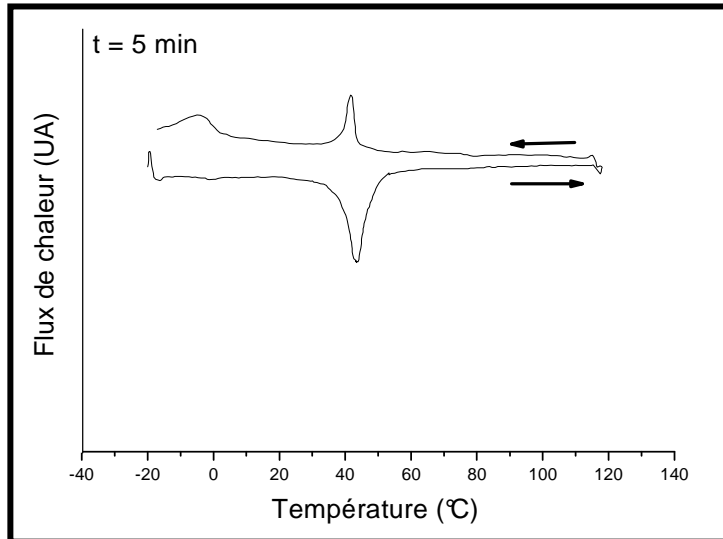


Figure V-5: Evolution des thermogrammes de DSC en fonction du temps de maintien à 505°C ($\epsilon = 30\%$).

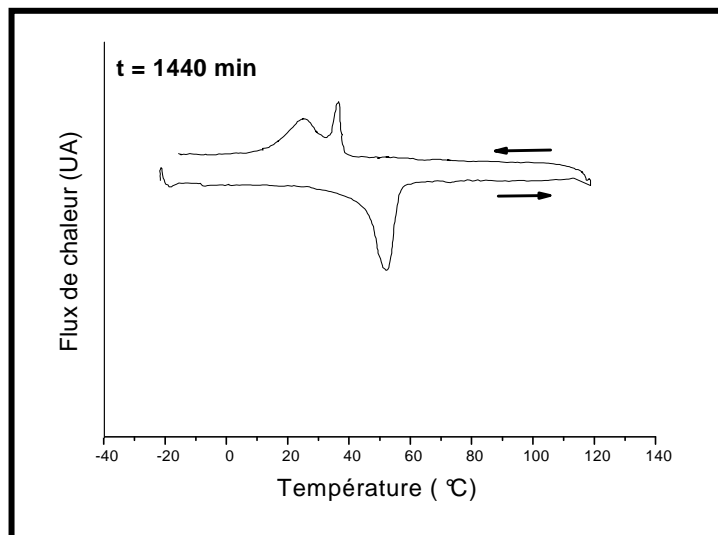
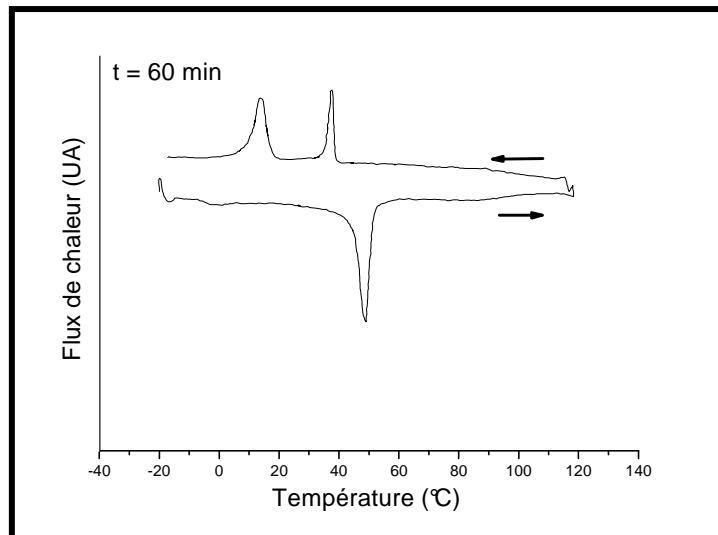
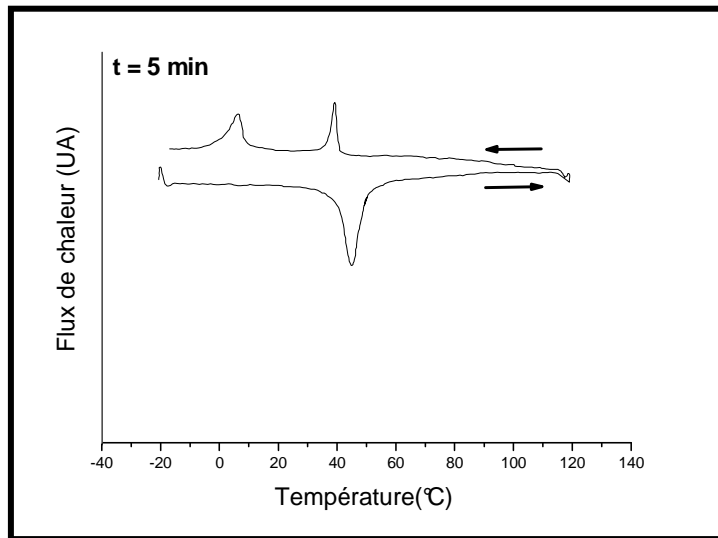


Figure V-6: Evolution des thermogrammes de DSC en fonction du temps de maintien à 530°C ($\epsilon = 30\%$).

a) Evolution des points de transformation

Les deux techniques utilisées permettent de déterminer les points de transformation. Mais pour une meilleur précision, on a préféré déduire ces températures à partir des thermogrammes de DSC et le tableau V-1 récapitule les résultats obtenus selon le type de la transformation et le nombre de pics observés:

T° de recuit	P. T.	A _S (°C)	A _F (°C)	R _S (°C)	R _F (°C)	M _S (°C)	M _F (°C)	
	t _r							
460°C 505°C 530°C	5 min	38	47	50	43	--	--	
		39	47	44	41	2	-12	
		42	50	40	38	9	2	
	10 min	36	48	49	42	--	--	
		40	48	42	40	5	-4	
	30 min	45	51	40	37	13	7	
		37	47	48	42	--	--	
		41	48	42	40	7	-2	
	60 min	44	50	40	39	16	8	
		37	49	47	44	2	-16	
		43	50	39	40	11	5	
	300 min	45	47	39	38	17	10	
		38	48	45	43	5	-15	
		45	50	40	39	14	8	
	600 min	48	51	39	38	26	17	
		40	49	43	41	-7	-7	
		48	55	38	37	27	19	
	1440 min	48	54	38	37	29	20	
		41	51	43	41	9	-3	
		47	52	39	37	19	16	
			47	52	36	38	29	18

Tableau V-1: Récapitulatif des résultats obtenus en calorimétrie pour l'ensemble des échantillons.

Où: $\begin{cases} P.T. = \text{Point de Transformation} \\ t_r = \text{temps de recuit} \\ T^0 = \text{Température} \end{cases}$

b) Influence de la température de restauration

La transformation martensitique, (directe ou inverse), est caractérisée par des températures de transition qui ont été représentées sur le tableau V-1. A partir de ces données, on peut tracer les évolutions des points de transformation en fonction de la température de recuit et du temps de recuit.

Ainsi, la figure V-7 représente l'effet de la température de recuit sur les points de transformation pour les temps de maintien de 5, 60 et 1440 min. On remarque une diminution des températures de transformation lorsque la température de recuit est abaissée. Cette diminution est plus importante pour la température de transformation M_F . Les échantillons recuits à des températures basses (inférieures à la température de recristallisation), voient leurs températures de transformation diminuées à cause des défauts introduits lors de l'opération d'écrouissage dont une partie n'a pas été totalement restaurée. Le taux de défauts restaurés sera d'autant plus faible que la température de recuit est basse, ce qui se traduit par une baisse plus importante des points de transformation.

On peut également noter sur cette figure, que les points de transformation caractéristiques de la phase prémartensitique R et de la transformation inverse n'évoluent pratiquement pas et restent stables au cours des différents recuits et ce pour les différents temps de maintien utilisés.

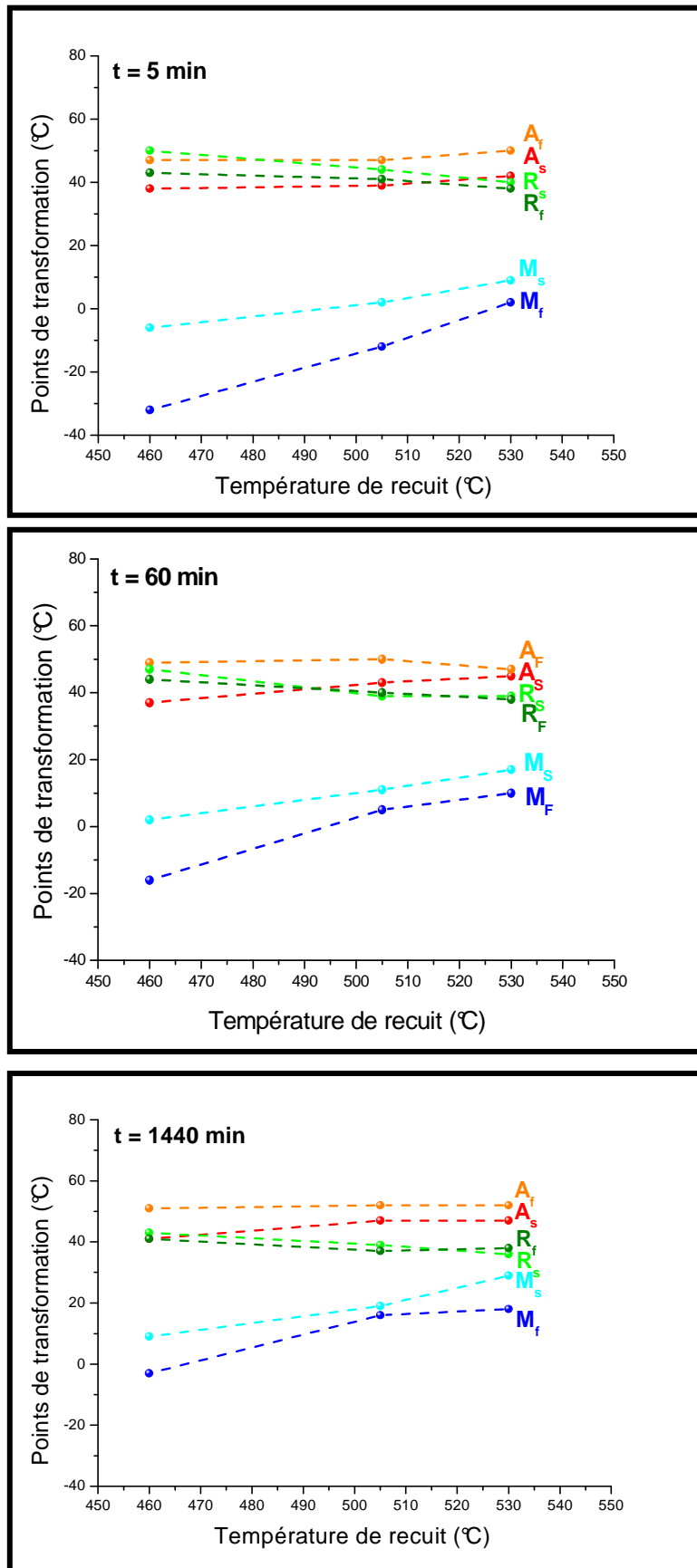


Figure V-7: Effet de la température de recuit sur les points de transformation.

c) Influence du temps de recuit sur les points de transformation

Précédemment, on a montré l'effet de la température de recuit sur les points de transformation et à présent on montre celui du temps de maintien à ces mêmes températures de restauration (figure V-8).

Nous pouvons remarquer que pour les trois températures de restauration appliquées, une évolution similaire des points de transformation en fonction du temps de maintien. On observe une légère augmentation des températures pendant les premiers instants de recuit. Puis au cours du recuit, on observe pratiquement une stabilisation de l'ensemble des points de transformation. De ces observations, on peut en déduire que la plus grande part de la restauration des défauts s'effectue au tout début du recuit et que la température de restauration la plus élevée est la plus efficace.

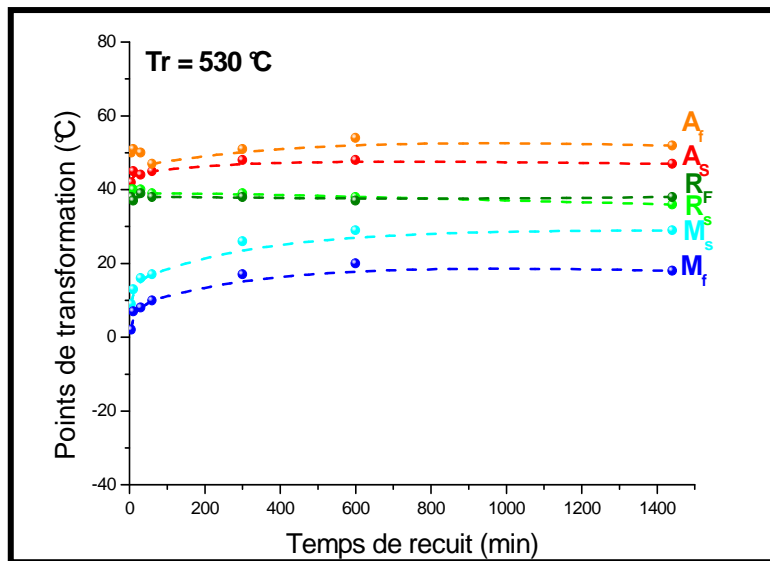
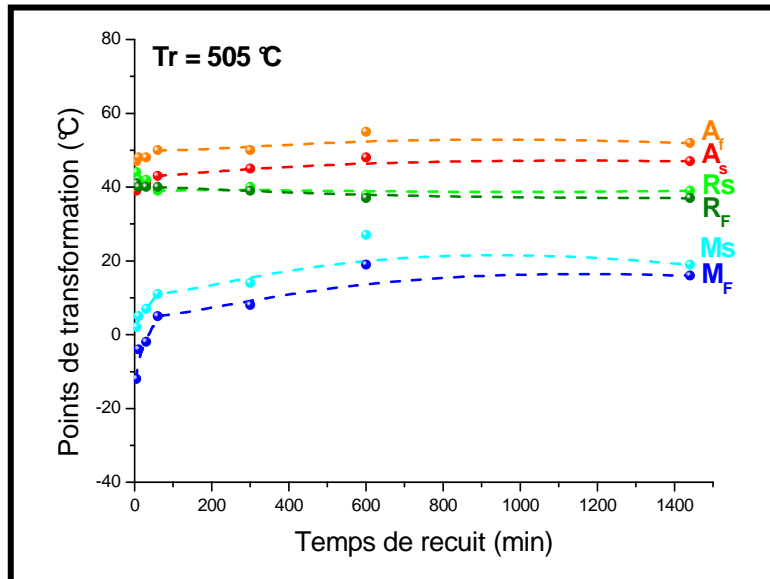
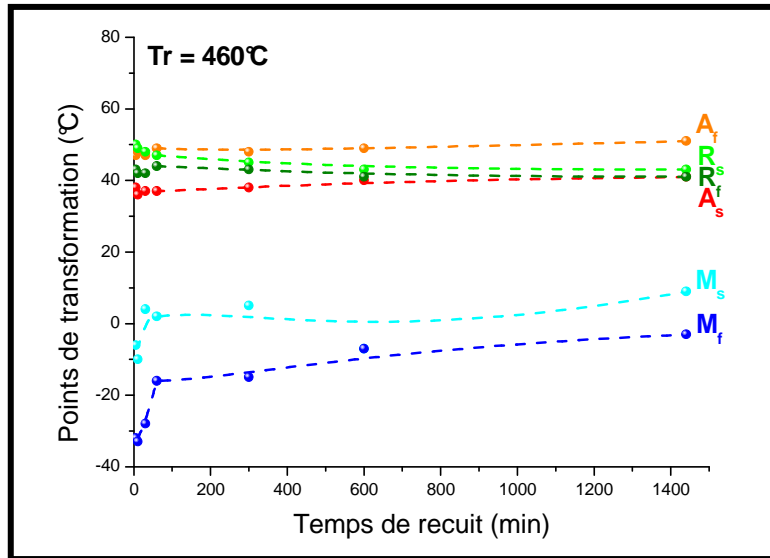


Figure V-8: Effet du temps de recuit sur les points de transformation.

Précédemment nous avons montré l'évolution d'une manière globale des points de transformation. Ci-dessous, nous allons présenter l'évolution de chaque température de transformation en fonction du temps de maintien et de la température de recuit. Ainsi les figures V-9 et V10 représentent l'évolution des points de la transformation inverse A_s et A_f .

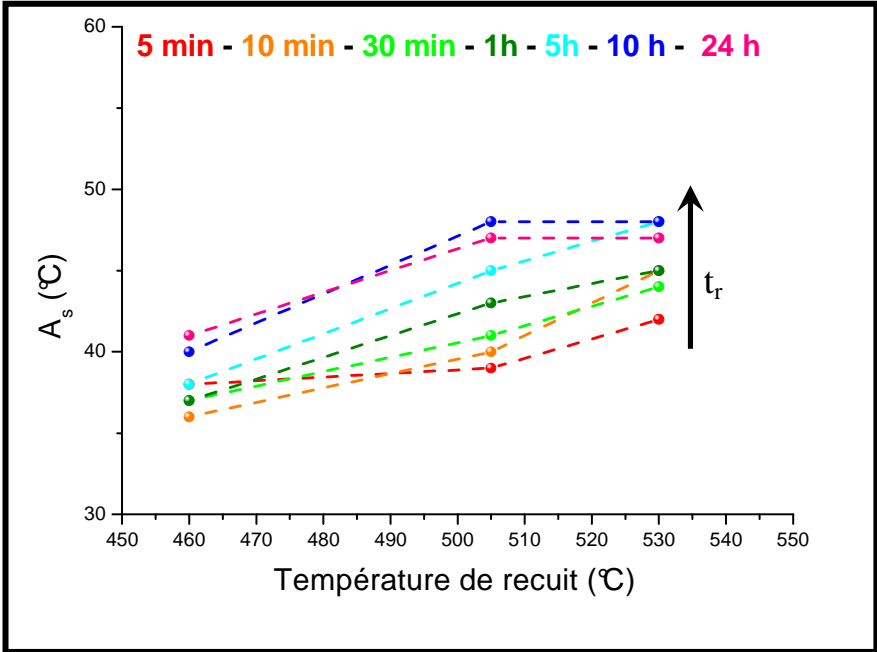


Figure V-9: Evolution de A_s en fonction de la température de recuit.

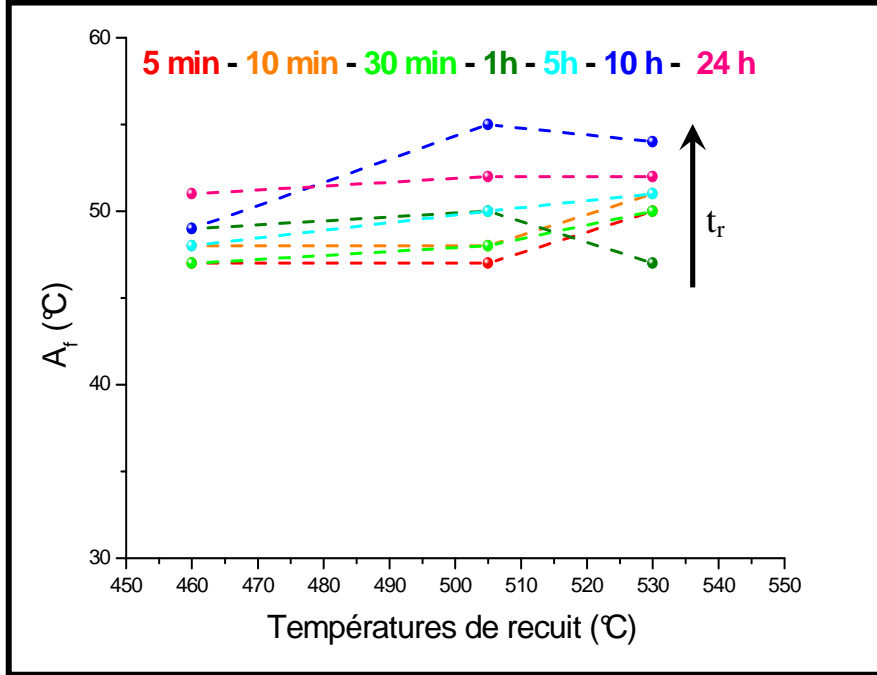


Figure V-10: Evolution de A_f en fonction de la température de recuit.

Les figures V-11 et V12 représentent l'évolution des points de la transformation directe M_s et M_f .

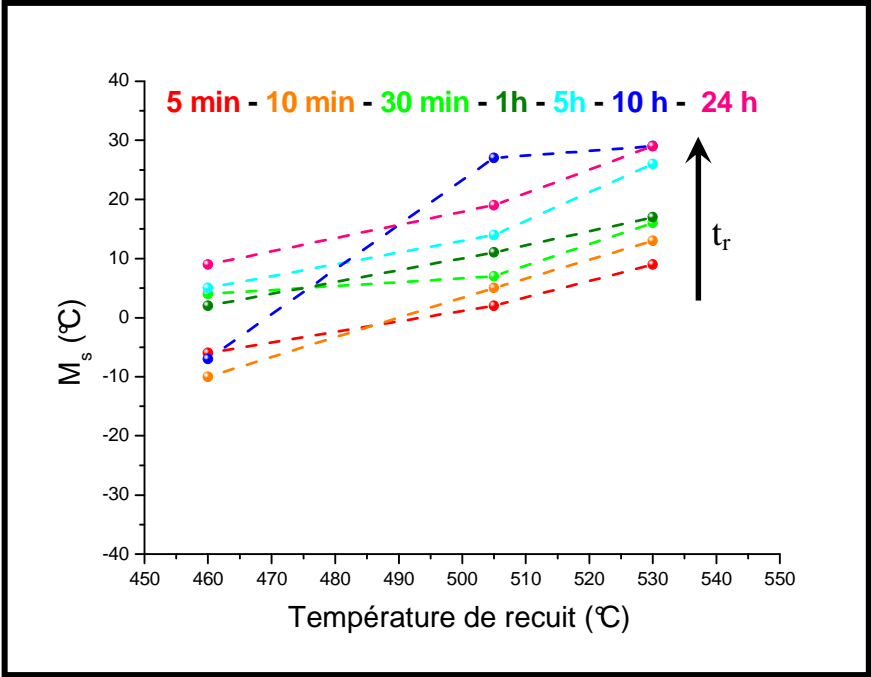


Figure V-11: Evolution de M_s en fonction de la température de recuit.

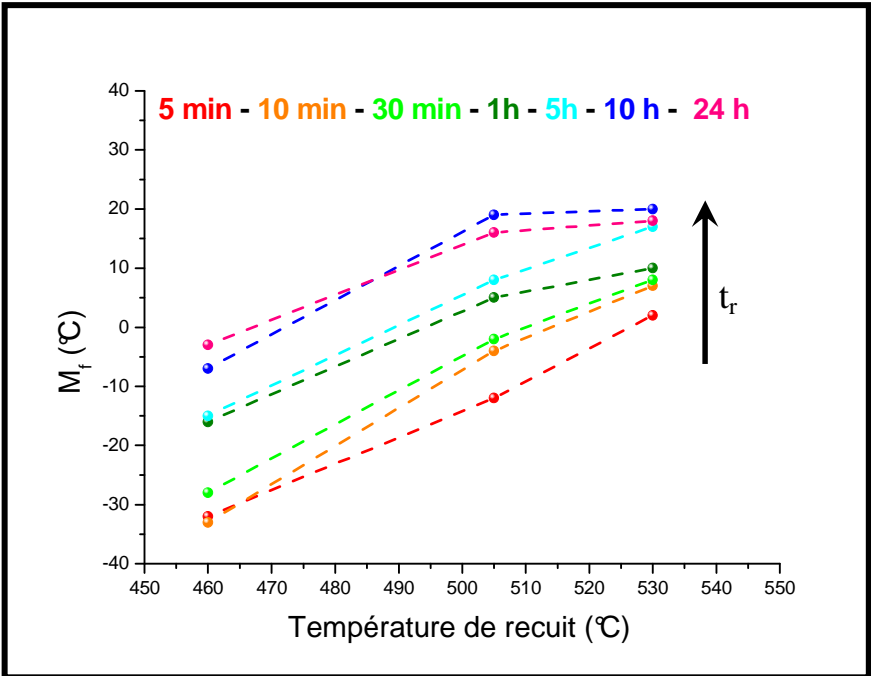


Figure V-12: Evolution de M_f en fonction de la température de recuit.

On peut remarquer sur ces quatre figures, que les points de transformation augmentent avec le temps de maintien. Cette augmentation est d'autant plus importante que la température de restauration est élevée car on restaure beaucoup plus de défauts à haute température. L'augmentation est beaucoup plus marquée pour les points de la transformation directe.

V-2.2 CARACTERISATION STRUCTURALE PAR "PTE"

a) Introduction

La sensibilité du P.T.E à l'effet de la déformation introduite par l'écroutissage à froid, qui induit l'augmentation de la densité des défauts (dislocations et lacunes), a été déjà montrée par plusieurs travaux: Borrelly et Benkirat (1985) [111] dans le cas du fer pur, Vauglin (1984) sur le zircolay, Northwood et al (1992) et Merle et al. (1987) sur le même matériau, F. Khelfaoui (2000) [73] et S. Chouf (2006) [108] sur l'alliage TiNi. Aussi l'utilisation du PTE comme technique de caractérisation pour l'étude des phénomènes de restauration et de recristallisation de la microstructure des matériaux paraît pertinente. Ci-dessous nous présentons les résultats obtenus dans notre présent travail.

b) Evolution du PTE en fonction de la température de recuit

La figure V-13 montre l'évolution du P.T.E en fonction de la température de recuit pour les différents temps de maintien. On peut noter sur cette figure que les valeurs du PTE augmentent rapidement avec la température de restauration et tendent à s'approcher de l'état homogénéisé.

On peut expliquer ces évolutions par la restauration beaucoup plus importante des défauts à haute température. Lorsque la température de recuit est élevée, ceci induit une restauration plus importante de défauts et ce taux de défauts restaurés sera d'autant plus appréciable que les échantillons sont maintenus plus longtemps. Il est à noter que lorsque le temps de maintien dépasse une certaine valeur: 1440 min à 460°C, 600 min à 505°C et 60 min à 530°C, la valeur du PTE dépasse celle de l'état homogénéisé et à partir de ce moment on intègre le domaine de recristallisation.

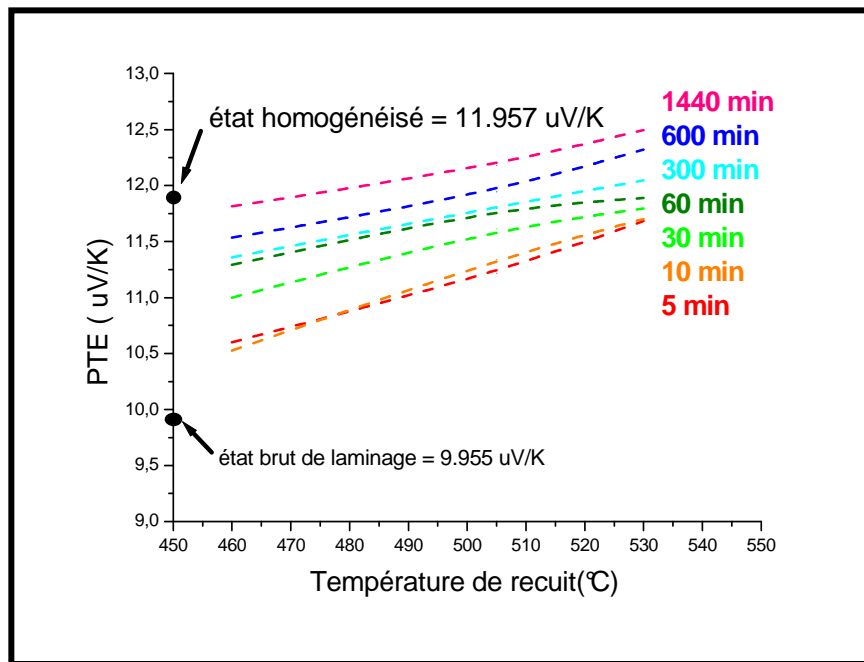


Figure V-13: Evolution du PTE en fonction de la température de recuit pour les différents temps de maintien.

c) Evolution du PTE en fonction du temps de recuit

La figure V-14 montre les mêmes résultats des mesures du pouvoir thermoélectrique (PTE) effectuées à la température ambiante. On peut relever une augmentation relativement importante des valeurs du PTE avec le temps de maintien. Cette observation est valable pour les trois températures de restauration utilisées. Sachant que le PTE est très sensible à l'état microstructural d'un matériau, il s'ensuit que cette augmentation du PTE avec le temps de recuit, indique qu'on est en présence d'une restauration plus importante de défauts lorsqu'on maintient un échantillon plus longtemps et à plus haute température. En effet, on peut remarquer que plus le temps de maintien est important, (température de recuit plus élevée), plus la valeur du PTE tend à s'approcher de celle de l'échantillon homogénéisé.

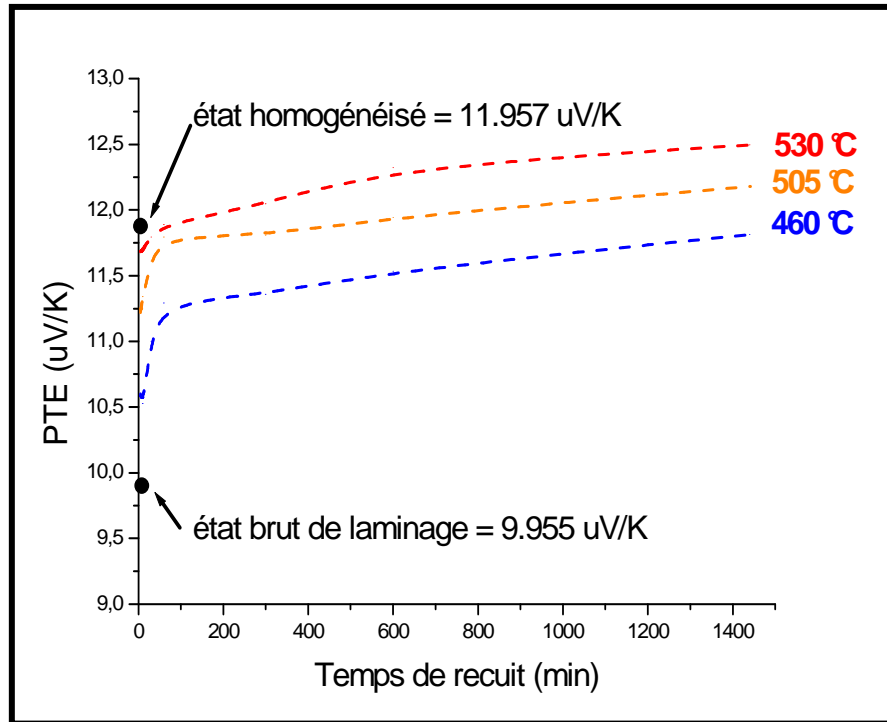


Figure V-14: Evolution du PTE en fonction du temps de recuit pour les trois températures retenues.

CONCLUSION GENERALE

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

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

dans un cathéter. Placé sans chirurgie dans une grosse veine et porté à la température du corps, il se réchauffe puis se déploie pour devenir un filtre en forme de pomme d'arrosoir. Les caillots ainsi retenus finissent par se dissoudre au bout de quelques semaines ou retirés par le chirurgien.

Pour pouvoir contrôler n'importe quelle application de ces alliages à mémoire de forme, il faut tout d'abord étudier leurs comportements thermomécaniques, c'est à dire étudier l'influence de la température et de la contrainte sur leurs comportements en suivant plusieurs propriétés mécaniques telles que: l'effet mémoire double sens, la déformation plastique de l'austénite ou celle de la martensite, les variations des points de transformation, ...etc. De nombreux travaux ont étudié l'effet de ces traitements thermomécaniques sur la transformation martensitique et sur la phase prémartensitique R dans le cas de l'alliage Ti-Ni. Néanmoins, de nombreuses questions restent en suspend notamment en ce qui concerne la réponse du matériau vis à vis de certains traitements thermomécaniques spécifiques.

C'est autour de cette optique que s'est articulé notre travail de recherche où on a approfondi l'étude de l'influence des traitements thermomécaniques, (constitués de différents recuits après une déformation à froid), sur le comportement et la réponse de nos échantillons, (sous forme de fils laminés), lors de cycles thermiques (refroidissement + chauffage). Les principaux résultats auxquels nous avons aboutis sont:

Dans ce travail, nous avons cherché à caractériser la transformation martensitique qui apparaît dans l'alliage Ti-Ni équiatomique en utilisant des techniques de caractérisation thermique telles que la résistivité électrique (RE) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et une technique de caractérisation structurale qui est le pouvoir thermoélectrique (PTE). L'ensemble de cette étude sur l'alliage à mémoire de forme Ti-Ni a permis de confirmer des résultats antérieurs et de dégager les points suivants:

Les résultats obtenus sur l'effet du temps de recuit et de la température de restauration ont montré que les caractéristiques des alliages à mémoire de forme Ti-Ni sont affectées par des traitements thermomécaniques. Les effets du temps de recuit et de la température de restauration sur les caractéristiques de la transformation

martensitique et particulièrement sur les points de transformation sont associés au champ de contraintes internes dû aux défauts (dislocations) et au processus de recristallisation. L'écrouissage suivi d'une restauration à une température inférieure à la température de recristallisation induit des contraintes résiduelles de relaxation qui gênent et retardent la transformation martensitique. Ce retard de la transformation se traduit par un abaissement des températures de transformation. Cet abaissement des points de transformation permet de mettre en évidence la phase prémartensitique R. Cependant la phase R ne semble pas être affectée par les traitements thermomécaniques et reste stable. Ces résultats ont pu être confirmés par des mesures de calorimétrie et de résistance électrique.

Autrement dit, les résultats déduits à partir de mesures thermiques (RE, DSC) ou structurales (PTE) nous permettent de dégager les points suivants:

-- l'existence d'une transformation martensitique dans l'alliage mémoire de forme TiNi équiatomique dans la gamme de température $-40^{\circ}\text{C} - +140^{\circ}\text{C}$.

-- le taux de l'écrouissage (30 %) choisi suivi d'un recuit permet de mettre en évidence la présence de la phase prémartensitique R.

-- la stabilité de la phase R.

-- la confirmation des étapes de la transformation martensitique par l'existence de deux pics exothermiques au refroidissement et d'un seul pic au chauffage (par DSC) selon la séquence suivante:

Au refroidissement: austénite A \rightarrow phase R \rightarrow martensite M.

Au chauffage: martensite M \rightarrow austénite A

D'autre part, à partir des mesures du pouvoir thermoélectrique (PTE), on a pu déduire que la restauration des défauts était plus importante à haute température et elle était accentuée avec le temps de maintien. Enfin, lorsque le temps de maintien dépasse certaines valeurs (fonction de la température de recuit), le matériau passe dans le domaine de la recristallisation.

Un travail complémentaire de mesure de microdureté et d'observations micrographiques pourrait mieux expliquer les résultats obtenus.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **M. J. Burger**
"Crystallography aspect of phase transformation"
In Phase Transformation in Solids, J. Wiley, New York, (1951), pp.183-211.
- [2] **Z. Nishiyama**
"Martensitic Transformation"
New York: Academic Press, (1978), pp.14-124.
- [3] **B. Winzek, T. Sterzl, H. Rumpf, E. Quaandt**
"Composites of different shape memory alloys and polymers for complex actuators motions"
Journal de Physique IV, In Proceedings: International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT02, Espoo, Finland, June 10–14, (2002), pp.1163-1168.
- [4] **J. Feuchtwanger, R. H. Ivester, C. A. Jenkins, R. C. O'Handley, S. M. Allen**
"Vibration damping in Ni-Mn-Ga polymer composites"
Journal de Physique IV, In Proceedings: International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT02, Espoo, Finland, June 10–14, (2002), pp.1223-1225.
- [5] **G. Guénin**
"Contribution à l'étude de la nucléation des transformations martensitiques thermo-élastiques, cas de l'alliage ternaire Cu-Zn-Al"
Thèse d'Etat Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Université de Lyon I, (1979), 115p.
- [6] **J. V. Christain, G. B. Olson, M. Morin**
"Classification of displacive transformation: what is a martensitique transformation?"
ICOMAT95, (Lausanne, Suisse), Journal de Physique IV, Supplément au Journal de Physique III, vol.5, (1995), pp.3-10.
- [7] **P. C. Clapp**
"How would we recognize a martensitique transformation if it bumbled into us on a dark and austynight?"
ICOMAT95, (Lausanne, Suisse), Journal de Physique IV, Supplément au Journal de Physique III, vol.5, (1995), pp.11-19.
- [8] **M. Cohen, G. B. Olson, P. C. Clapp.**
"On the classification of displacive phase transformation"
Proceedings of the International Conference on the Martensitic Transformation, Cambridge, Massachusetts, (1979), pp.1-11
- [9] **G. Guenin, P. F. Gobin**
"Les transformations de phase dans les solides minéraux"
Soc française Min. et Crist, (1981), 534p.

[10] R. C. Gravie, S. K. Chan

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

Proceeding of the 6th International Conference. (Sydney, Australie) Matériels Science Forum, vol.56-58, (1990), pp.335-336.

[11] J. Van Humbeek

"Aspect microstructuraux : relation entre la transformation martensitique et les propriétés thermomécaniques"

Technologie des AMF, Comportement Mécanique et Mise en Œuvre, Paris : Hermes, (1994), pp.89-100.

[12] J. De Vos, L. Delay, E. Aernoudt

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

L. Metallkunde, Band 69, (1978), pp.511-517.

[13] J. S. Bowles, J. K. Mackenzie

"The crystallography of martensite transformation"

Acta Met, vol.2, n°1, (1954), pp.129-137.

[14] J. Khalil Allafia, X. Renb, G. Eggeler

"The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys"

Acta Materialia, vol.50, (2002), pp.793-803.

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

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

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

[16] L. Zouaoui Laiche, F. Alirachedi, S. Chouf, S. Belkahla

"Caractérisation des alliages à mémoire de forme par résistivité électrique"

Conférence Nationale sur les Matériaux et l'Environnement, COME-07, (01-02 décembre 2007, Skikda), Algérie, (2007).

[17] S. Chouf, F. H. Zuniga, M. Morin, S. Belkahla

"Thermal characterization of the ferromagnetic shape memory alloy NiMnGa by DSC and barkhausen noise"

International Conference on Nanotechnology and Advanced Materials, 4-7 May 2009, Bahrain, (2009).

[18] S. Chouf, M. Morin, S. Belkahla, G. Guenin

"Equivalent thermomechanical treatments in an equiatomic Ti-Ni shape memory alloy"

Materials Science and Engineering, vol.A438-440, (2006), pp.671-674.

[19] K. Otsuka, X. Ren

"Physical metallurgy of TiNi based shape memory alloys"

Progress in Materials Science, vol.50, (2005), pp.511-678.

- [20] **Y. Adda, J. M. Dupouy, J. Philibert, Y. Quéré**
"Eléments de métallurgie physique"
Tome 4, Ed. CEA, Paris, (1990), 398p.
- [21] **M. Cohen**
"Nucléation of solid state transformation"
Transactions of the Metallurgical Society of AIME, (1958), pp.445-461.
- [22] **K. E. Eastterling, A. R. Tholen**
"The nucleation of martensite in steel"
Acta Metall, vol.24, (1976), pp.333-341.
- [23] **G. Guénin, P. F. Gobin**
"Localized lattice instability related to the nucleation problem of martensite"
In proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT82, Leuven, Belgique, (1982), pp.57-73.
- [24] **G. Guénin, P. C. Clapp**
"New developments of the localized soet mode for martensitic transformation"
In proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT86, Nara, Japan, (1986), pp.171-179.
- [25] **L. Buffard**
"Influence des interactions des défauts, de l'ordre-désordre et de la transformation martensitique sur l'hystérésis mécanique d'un AMF Cu-Zn-Al-Ni"
Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, (1991), 349p.
- [26] **J. Ortin**
"Thermodynamics and kinetics of martensitic transformations"
In proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT92, Monterey, California, USA, (1993), pp.305-316.
- [27] **H. C. Tong, C. M. Wayman**
"Characteristic temperatures and other properties of thermoelastic martensites"
Acta Metallurgica, vol.22, (1974), pp.887-896.
- [28] **K. Otsuka, C. M. Wayman**
"Pseudoelasticity and stress induced martensitic transformation"
Reviews on the Deformation Behaviour of Materials, Edited by P.Felthan, Israel, vol.II, n°2, (1977), pp.81-172.
- [29] **Lu Li, E. Aernoudt, L. Delaey**
"Hysteresis effects of martensitic transformation during thermomechanical cycling"
Scripta Metallurgica, vol.22, (1988), pp.1435-1440.
- [30] **T. Tadaki, K. Otsuka, K. Shimizu**
"Shape memory alloys."
Ann. Rev. Mater. Sci, vol.18, (1988), pp.25-45.

[31] N. Bergeon

"La transformation $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ d'un alliage Fe-Mn-Si-Cr-Ni: microstructure du dixième de millimètre au dixième de nanomètre et corrélation à la mémoire de forme."

Thèse: Sci: INSA, Lyon, (1996), 191p.

[32] C. M. Friend

"The mechanisms of shape memory"

In Proceedings of the European Symposium on Martensitic Transformations and Shape Memory Properties, ESOMAT91, Aussois, France, (1991), pp.25-34.

[33] C. M. Wayman, J. D. Harrison

"The origins of shape memory effect"

Journal of Metals, vol.36, (1989), pp.26-28.

[34] J. W. Christian

"Deforming by moving interfaces"

Metallurgical Transactions, vol.13A, (1982), pp.509-538.

[35] Norme Française

"Alliages à mémoire de forme (AMF). Vocabulaire et mesure".

Paris, AFNOR, Norme NF A 51-080, (1991), 23p.

[36] L. Delaey, R. V. Krishnan, H. Tas, H. Warlimont

"Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations"

Part I—Journal of Materials Science, vol.9, (1974), pp.1521-1535.

[37] Wael Zaki

"Comportement thermomécanique des matériaux à mémoire de forme"

Thèse de Doctorat, (2006), 197p.

[38] M. Benchiheb

"Contribution à l'étude du vieillissement sous contrainte d'un alliage ternaire à mémoire de forme CuZnAl"

Thèse de Magister, Université d'Annaba, Algérie, (1993), 107p.

[39] S. Belkahla

"Dégradation thermique de l'effet mémoire de forme d'un alliage CuZnAl"

Thèse de Magister, Université d'Annaba, Algérie, (1985), 87p.

[40] A. S. Paula, J.P.H.G. Canejo, R.M.S. Martins, F.M. Braz Fernandes

"Effect of thermal cycling on the transformation temperature ranges of a NiTi shape memory alloy"

Materials Science and Engineering, vol.A378, (2004), pp.92-96.

[41] L. Contardo

"Etude des traitements d'éducation de la stabilité et de l'origine de l'effet mémoire de forme double sens dans un alliage Cu-Zn-Al"

Thèse Sci : INSA, Lyon, (1988), 118p.

- [42] **S. Chouf, F. Alirachedi, S. Belkahla**
"Fatigue par cyclage thermomécanique sous contrainte de fils à mémoire de forme Ti-Ni équiatomique à comportement de transformation identique"
 Matériaux & Techniques, vol.95, (2007), pp.325-330.
- [43] **R. Amireche, I. Kebbache, S. Chouf, M. Benchiheub, S. Belkahla**
"Etude de l'effet superélastique d'un alliage à mémoire de forme Ti-Ni équiatomique"
 First International Conference on Materials Science & Engineering, ICMSE-1, (5-7 mai 2003, M'sila), Algérie, (2003).
- [44] **G. N. Dayananda, M. Subba Rao**
"Effect of strain rate on properties of superelastic NiTi thin wires"
 Materials Science and Engineering, vol.A486, (2008), pp.96-103.
- [45] **J. Menaney, V. Imbeni, Y. Jung, P. Papadopoulos, R. Ritchie**
"An experimental study of the superelastic effect in a shape memory Nitinol alloy under biaxial loading"
 Mechanics of Materials, vol.35, (2003), pp.969-986.
- [46] **C. Bouvet, S. Calloch, C. LExcellent**
"A phenomenological model for pseudoelasticity of shape memory alloys under multiaxial proportional and nonproportional loading"
 European Journal of Mechanics A/Solids, vol.23, (2004), pp.37-61.
- [47] **R. Amireche, I. Kebbache, S. Chouf, M. Benchiheub, S. Belkahla**
"Comportement pseudoélastique d'un alliage à mémoire de forme Ti-Ni équiatomique en flexion"
 Conférence Internationale de Mécanique Avancée, CIMA'04, (30 nov. – 2 déc. 2004, Boumerdes), Algérie, (2004).
- [48] **I. Kebbache, R. Amireche, S. Chouf, M. Benchiheub, S. Belkahla**
"Le comportement pseudoélastique dans l'alliage à mémoire de forme polycristallin CuZnAl"
 Sixième Congrès National de la Physique et ses Applications, CNPA – VI' 2004, (5-7 décembre 2004, Tizi-Ouzou), Algérie, (2004).
- [49] **Xiaohua Caoa, Xiaoling Caob, C. Qing Zhangd**
"Nanoscale indentation behaviour of pseudoelastic Ti-Ni thin films"
 Journal of Alloys and Compounds, vol.465, (2008), pp.491-496.
- [50] **A. M. Cond, F. C. Lovey, J. Olbricht c, Ch. Somsenc, A. Yawnyb**
"Microstructural aspects related to pseudoelastic cycling in ultra fine grained Ni-Ti"
 Materials Science and Engineering, vol.A481-482, (2008), pp.138-141.
- [51] **M. Ahlers, J. L. Pelegrina**
"Ageing of martensite: stabilisation and ferroelasticity in Cu-based shape memory alloys"
 Materials Science and Engineering A, vol.356, (2003), pp.98-315.

- [52] **M. Mantel**
"Influence de l'ordre atomique et des défauts ponctuels sur la stabilisation de la phase martensitique dans un alliage à mémoire de forme Cu-Zn-Al"
Thèse: Sci: INSA, Lyon, (1985), 144p.
- [53] **M. Benchiheb, S. Belkahla, G. Guenin**
"Etude de la stabilisation sous contraintes d'un alliage à mémoire de forme Cu-Zn-Al"
La Revue de Métallurgie - CIT/Sciences et Génie des Matériaux, (2000), pp.1471-1479.
- [54] **M. Stipcich, R. Romero**
"The effect of post-quench aging on stabilization of martensite in Cu-Zn-Al and Cu-Zn-Al-Ti-B shape memory alloy"
Materials Science and Engineering A, vol.273-275, (1999), pp.581-585.
- [55] **P. Charbonnier**
"Influence des traitements thermiques sur la transformation martensitique d'un alliage à mémoire de forme Cu-Zn-Al-Ni phénomène d'oxydation et de mise en ordre"
Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Lyon, (1992), 156p.
- [56] **T. J. Prawdzik, F. T. Zurey, D. J. Mack**
"An investigation of the mechanical properties and microstructure of heat treated aluminium bronzes"
International Copper Research Association, University of Wisconsin, USA, (1966), 96p.
- [57] **S. Belkahla**
"Elaboration et caractérisation de nouveaux alliages à mémoire de forme basse température type Cu-Al-Be"
Thèse: Sci: INSA, Lyon, (1990), 132p.
- [58] **S. Belkahla, H. Flores Zuniga, G Guénin**
"Elaboration and characterization of new low temperature shape memory Cu-Al-Be alloys"
Materials Science and Engineering A, vol.169, (1993), pp.119-124.
- [59] **S. N. Balo, M. Ceylan, M. Aksoy**
"Effects of deformation on the microstructure of a Cu-Al-Be shape memory alloy"
Materials Science and Engineering A, vol.311, (2001), pp.151-156.
- [60] **H. Flores Zuniga, D. Rios-Jara, S. Belkahla, V. Nika, G. Guenin**
"The training and re-training procedures for the two way memory effect and its degradation in a Cu-Al-Be alloy"
Scripta Materialia, vol.34, n°12, (1996), pp.1899-1904.
- [61] **P. Rodriguez**
"Etude de la fatigue thermique et thermomécanique d'un alliage à mémoire de forme haute température type Cu-Al-Ni."
Thèse: Sci: INSA, Lyon, (1989), 204p.

- [62] **V. Recarte, R. B. Perez-Saez, E. H. Bocanegra, M. L. No, J. San Juan**
"Dependence of the martensitic transformation characteristics on concentration in Cu–Al–Ni shape memory alloys"
 Materials Science and Engineering A, vol.273–275, (1999), pp.380–384.
- [63] **N. Mwanba**
"L'influence du nickel sur les transformations hors d'équilibre dans les AMF de Cu–Zn–Al–Ni et du Cu–Al–Ni"
 Thèse de Doctorat, (1985), 272p.
- [64] **N. Jost**
"Thermal fatigue of Fe–Ni–Co–Ti shape-memory-alloys"
 Materials Science and Engineering A, vol.273–275, (1999), pp.649–653.
- [65] **O. Matsumura, T. Sumi, N. Tamura, K. Sakao, T. Furukawa, H. Otsuka**
"Pseudoelasticity in an Fe–28Mn–6Si–5Cr shape memory alloy"
 Materials Science and Engineering A, vol.279, (2000), pp.201–206.
- [66] **N. Bergeon, G. Guenin, C. Esnouf**
"Characterization of the stress-induced martensite in a Fe–Mn–Si–Cr–Ni shape memory alloy: microstructural observation at different scales, mechanism of formation and growth"
 Materials Science and Engineering A, vol.238, (1997), pp.309–316.
- [67] **M. Murakami, H. Otsuka, H. G. Suzuki, S. Matsuda**
"Complete shape memory effect in polycrystalline Fe–Mn–Si alloys, proceeding of the international conference on martensitic transformation"
 Nara, the Japanese Institute of Metals, (1986), pp.985-990.
- [68] **X. Huang, Y. Lei, B. Huang, S. Chen, T. Y. Hsu**
"Effect of rare-earth addition on the shape memory behavior of a FeMnSiCr alloy"
 Materials Letters, vol.57, (2003), pp.2787–2791.
- [69] **P. Olier**
"Influence du mode de fabrication, de la teneur en oxygène et de l'ajout de Zirconium ou d'hafnium sur les caractéristiques métallurgiques et les propriétés thermomécaniques"
 Thèse Doctorat : Université Paris Sud U.F.R. Scientifiques d'Orsay, (1995), 230p.
- [70] **G. Guénin**
"Martensitic transformation and thermomechanical properties"
 Key Engineering Materials, vol.101-102, (1995), pp.339-392.
- [71] **J. L. Murray**
"Binary alloy phase diagrams"
 Mc Graw-Hill, New York, (1958), pp.1763-1769.
- [72] **K. N. Melton**
"Ni-Ti based shape memory alloys"
 In engineering aspects of shape memory alloys, edited by T.W. Duerig, London: Butterworth-Heinemann, (1990), pp.21-35.

- [73] **F. Khelifaoui**
"Effect des traitement thermomécaniques sur les transformations displacives de l'alliage TiNi"
 Thèse Sci : INSA, Lyon, (2000), 142p.
- [74] **M. Nishida, C.M. Wayman**
"Electron microscopy studies of precipitation processes in near equiatomic Ti-Ni shape memory alloys"
 Materials Science and Engineering A, vol.93, (1987), pp.191-203.
- [75] **K. Otsuka, T. Sawamura, K. Shimizu**
 Phys. Stat. Sol., vol.5, (1971), pp.457-461.
- [76] **E. R. Petty**
"Martensite Fundamentals and Technology"
 London: Longman Group, (1970), pp.1-10.
- [77] **A. B. Greninger, A. R. Triano**
"The mechanism of martensite formation"
 Tras Soc Min Eng AIME, vol.187, (1949), pp.590-598.
- [78] **Danuta Stroz**
"Studies of the R-phase transformation in a Ti-51at. %Ni alloy by transmission electron microscopy"
 Scripta Materialia, vol.47, (2002), pp.363-369.
- [79] **Tae. Hyun Nam, Jung Pil. Noh, Dae Won Jung, Yeon Wook Kim, Hee Joong Im, Jeung Sun Ahn, T. Mitani**
"The R phase transformation in Ti-49Ni (at %) shape memory alloy ribbons fabricated by melt spinning"
 Journal of Materials Science Letters, vol.21, (2002), pp.11-13.
- [80] **G. Guénin**
"Martensitic transformation and thermomechanical properties"
 Key Engineering Materials, vol.101-102, (1995), pp.339-392.
- [81] **K. Otsuka**
"Introduction to the R-phase transition"
 In Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Edited by T. W. Duerig, London: Butterworth-Heinemann, (1990), pp.36-45.
- [82] **S. Chouf**
"Effets du cyclage thermique et des traitements thermomécaniques sur les caractéristiques de l'alliage à mémoire de forme Ti-Ni équiatomique"
 Thèse de Magister, Université d'Annaba, (1999), 109p.
- [83] **G. Rondelli, B. Vicentini**
"Effect of copper on the localized corrosion resistance of NiTi shape memory alloy"
 Biomaterials, vol.23, (2002), pp.639-644.

- [84] **G. Guenin**
"Alliages à mémoire de forme"
Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux Métalliques, vol.M530, (1996), pp.1-13.
- [85] **Carlos Jose De Araujo**
"Comportement cyclique de fils en alliage à mémoire de forme Ti-Ni-Cu: analyse électro-thermomécanique, dégradation et fatigue par cyclage thermique sous contrainte"
Thèse: Sci.: INSA, Lyon, (1999), 177p.
- [86] **H. C Lin, S. K. Wu**
"The tensile behaviour of a cold rolled and reverse transformed equiatomic Ti-Ni alloy"
Acta Metall. Mater, vol.42, n°5, (1994), pp.1623-1630.
- [87] **J.Van. Humbeeck**
"La transformation martensitique dans technologie des alliages à mémoire de forme"
Coordonnateurs: E. Patoor, M. Berveiller. Paris, Hermès, (1994), pp.63-86.
- [88] **M. Nichida, T. Honma**
"Phase transformation in $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ alloys"
In proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT82, Leuven, Belgique, (1982), pp.225-230.
- [89] **L. J. Petkovski, V. Lazarov**
"Transformation behavior of near-equiatomic Ti-Ni prepared by power metallurgy"
In proceedings of the European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT97, Enschede, the Netherlands, (1997), pp.335-338.
- [90] **S. M. Green, D. M. Grant, J. V. Wood**
"Shape memory transformation in mechanically alloyed Ni - 50at% Ti"
In proceedings of the European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT97, Enschede, the Netherlands, (1997), pp.351-356.
- [91] **R. Oshima, M. Tanimoto, T. Oka, F. E. Fujita, Y. Hanadate, T. Hamada, M. Miyagi**
"Martensite transformations and related properties of marmen alloy ribbons prepared by the spinning roll method"
In proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT82, Leuven, Belgique, (1982), pp.749-754.
- [92] **S. Miyazaki, A. Ishida, A. Takei**
"Shape memory characteristics of Ti-Ni thin films formed by sputtering"
In proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT92, Monterey, California, USA, (1993), pp.893-898.
- [93] **D. Treppmann, E. Hornbogen**
"On the influence of thermomechanical treatments on shape memory alloys"
In proceedings of the European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT97, Enschede, the Netherlands, (1997), pp.211-220.

- [94] **D. N. Abujudom, P. E. Thoma, S. Fariabi**
"The effect of cold work and heat treatment on the phase transformations of near equiatomic Ni-Ti shape memory alloy"
 Materials Science Forum, vol.56-58, (1990), pp.565-570.
- [95] **S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka, Y. Suzuki**
"Characteristics of deformation and transformation pseudoelasticity in Ti-Ni alloys"
 In proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT82, Leuven, Belgique, (1982), pp.255-260.
- [96] **T. Saburi, T. Tatsumi, S. Nenno**
"Effects of heat treatment on mechanical behavior in Ti-Ni alloys"
 In proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT82, Leuven, Belgique, (1982), pp.261-266.
- [97] **S. Miyazaki, Y. Kohiyama, K. Otsuka, T. W. Duerig**
"Effects of several factors on the ductility of the Ti-Ni alloy"
 Materials Science Forum, vol.56-58, (1990), pp.765-770.
- [98] **S. K. Wu, H. C. Lin, Y. C. Yen**
"A study on the wire drawing of Ti-Ni shape memory alloys"
 Materials Science and Engineering A, vol.215, (1996), pp.113-119.
- [99] **K. Yoshida, H. Tanaka**
"The drawability of Ni-Ti shape memory alloy wires"
 Wire, vol.45, n°2, (1995), pp.89-94.
- [100] **E. Hornbogen, E. Kobus**
"A metallographic study of plastic deformation of martensitic Ni-Ti"
 Z. Metallkd, vol.87, n°6, (1996), pp.442-447.
- [101] **H. M. Wu**
"Cu-based shape memory alloys"
 In Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Edited by T. W. Duerig, London: Butterworth-Heinemann, (1990), pp.69-88.
- [102] **A. Bansiddhi, T. D. Sargeant, S. I. Stupp, D. C. Dunand**
"Parous NiTi for bone implants: a review"
 Acta Biomaterials, vol.4, (2008), pp.773-782.
- [103] **C. Bourauel, W. Scharold, A. Jager, T. Eliades**
"Fatigue failure of as-received and retrieved NiTi orthodontic arch"
 Dental Materials, vol.24, (2008), pp.1095-1101.
- [104] **S. Fukuyo, Y. Suzuki, K. Suzuki, E. Sairenji**
"Engineering aspects of shape memory alloys"
 In: Duerig T.W, Melton K.N, Stöckel D, Wayman C.M. eds, Butterworth-Heineman, (1990), pp.470-476.

[105] R. Amireche

"Etude de l'effet pseudoélastique d'un alliage à mémoire de forme TiNi équiatomique"
Thèse de Magister, université d'Annaba, (2004), 72-77p.

[106] S. H. Chang, S. K. Wu.

"Effect of cooling rate on transformation temperature measurements of Ti50Ni50 alloy by differential scanning calorimetry and dynamic mechanical analysis"
Materials Characterization, vol.59, (2008), pp.987-990.

[107] G. N. Dayananda, M. Subba Rao

"Effect of strain rate on properties of superelastic NiTi thin wires"
Materials Science and Engineering, vol.A486, (2008), pp.96-103.

[108] S. Chouf

"Influence des traitements thermiques initiaux sur les propriétés thermomécaniques d'un alliage à mémoire de forme Ti₅₀Ni₅₀"
Thèse de Doctorat, Université de Annaba, (2006), p.215.

[109] R. Amireche, I. Kebbache, S. Chouf, M. Benchiheub, S. Belkahla

"Comportement des cycles σ -T dans un alliage à mémoire de forme Ti-Ni"
The First International Conference on Metallurgy, ICM'2009, (04-05 mars 2009, Biskra), Algérie, (2009).

[110] L. Zouaoui Laiche

"Information d'une mesure de résistivité électrique : application aux alliages à mémoire de forme"
Thèse de Magister, Université d'Annaba, (2006), p.29.

[111] R. Borrely, D. Benkirat

"Sensibilité du pouvoir thermoélectrique à l'état microstructural du fer et du Fer-Azote"
Acta metall, vol.33, n°5, (1985), pp.855-866.

[112] R. Borrely, J.L. Bouvier - Vollaille

"Appareil de caractérisation des alliages par mesure de leur pouvoir thermoélectrique"
Traitement Thermique, n°221, (1988), pp.43-45.