

# Les alliages à mémoire de forme

Les alliages à mémoire de forme (AMF) constituent une famille de matériaux possédant des propriétés mécaniques tout à fait remarquables : ils sont capables de « mémoriser » une ou deux formes différentes et d'y revenir après déformation par un simple changement de température. Ces effets, découverts en 1938 sur l'alliage Au-Cd, ont été largement étudiés à partir de 1963 sur l'alliage NiTi (Nitinol™). Ce comportement mécanique est lié à l'existence d'une transformation structurale : la transformation martensitique.

## La transformation martensitique

La transformation martensitique, initialement reconnue comme responsable du durcissement des aciers par refroidissement brutal, est une transformation de phases sans diffusion des espèces atomiques (transformation *displacive*) et qui n'a pas besoin d'activation thermique. Elle conduit à un changement structural à l'issue d'un déplacement coopératif des atomes sur de faibles distances, inférieures à la distance interatomique. Le voisinage atomique, entre la phase de haute température appelée *austénite* et celle de basse température, la *martensite*, est donc conservé et les deux phases présentent des relations d'orientation l'une par rapport à l'autre. Cette transformation est dominée par un cisaillement du réseau de l'austénite, ainsi elle s'accompagne d'un changement de forme de la maille cristalline (*figure 1*). Comme la transformation est du premier ordre et que les deux phases coexistent durant l'intervalle de température pendant lequel la transformation progresse, il en résulte une difficulté d'accommodation entre les plaquettes de martensite et l'austénite. En fait, comme il existe plusieurs manières strictement équivalentes d'un point de vue cristallographique pour réaliser ce cisaillement (les *variants*), les plaquettes de martensite, correspondant à ce cisaillement mais réalisé selon des orientations différentes, s'associent pour former des *groupements auto-accommodés* afin de minimiser la déformation totale par compensation, au moins partielle, des déformations individuelles. Donc aucun changement de forme macroscopique n'est observé, mais localement soit la déformation résiduelle est accommodée élastiquement et on parle d'une transformation

thermoélastique (cas des AMF), soit l'accommodation est plastique et des défauts cristallins appelés dislocations sont engendrés, la transformation est alors non thermoélastique (cas de aciers).

Les transformations martensitiques existent dans de nombreux systèmes chimiques : Fe-C, Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Ni-Cr, Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Al, Ag-Cd, Au-Cd, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Ni-Ti, Ni-Ti-X, Co, Ti, Na, céramiques (ZrO<sub>2</sub>), minéraux, polymères, composés organiques...

## Les températures de transformation

La transformation martensitique débute au refroidissement à une température appelée Ms (« martensite start ») et s'achève à une température Mf (« martensite finish »). Entre ces deux températures, il y a coexistence des deux phases. Au chauffage, la transformation inverse débute à une température As (« austénite start ») pour être complète à une température Af (« austénite finish ») plus élevée que Ms. La différence entre ces deux températures indique l'existence d'une hystérésis. Pour les AMF, avec une transformation martensitique thermoélastique, la progression des variants de martensite est contrôlée par l'évolution de la température. À une température constante entre Ms et Mf, une certaine fraction de martensite cohabite avec l'austénite et les interfaces entre martensite et austénite sont immobiles. Une modification de la température, dans un sens ou dans l'autre, fait déplacer ces interfaces vers la structure favorisée, une inversion de température conduit aux déplacements inverses. Ces températures clés sont dépendantes de la composition chimique et de la microstructure, donc du passé thermomécanique de l'alliage (écrouissage, tréfilage, usinage, recuit...). Elles sont obtenues par la mesure de toute propriété sensible à la structure : résistivité électrique, dilatométrie, analyse calorimétrique différentielle...

## Le comportement mécanique

Quand l'alliage subit une déformation dans l'état austénitique, il a d'abord un comportement élastique (déformation des liaisons interatomiques), puis, apparemment, un comportement plastique avec une déformation importante. Pourtant, quand la contrainte externe est relâchée, il revient à sa forme initiale. En fait, la grande déformation a été obtenue par la transformation sous contrainte de l'austénite en martensite, les variants de martensite formés étant ceux pour lesquels le cisaillement de la maille va dans le sens de la contrainte appliquée. Lorsque celle-ci cesse, comme la phase stable dans ce domaine de température est l'austénite, on observe la réversion de la martensite et l'échantillon retrouve sa forme de départ à l'état austénitique. C'est l'**effet superélastique**.

Si le spécimen initialement à l'état austénitique sous une forme donnée est refroidi, il devient martensitique, avec la même forme macroscopique. S'il est alors déformé sous l'effet d'une contrainte externe, lorsque celle-ci cessera, il sera toujours martensitique mais avec une nouvelle forme (courbe bleue sur la *figure 2*). Au chauffage, la réversion vers

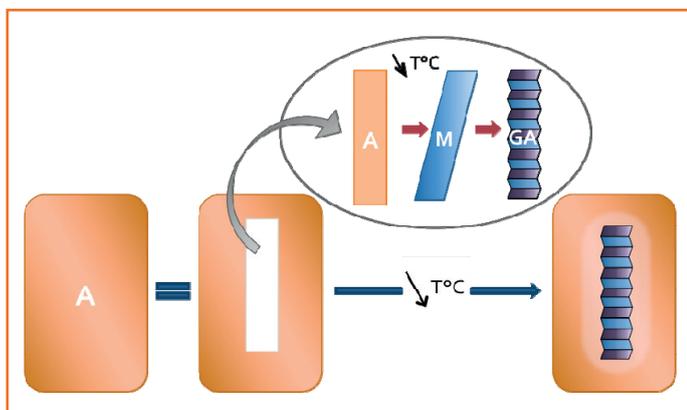


Figure 1 - Transformation martensitique.  
A : austénite, M : martensite, GA : groupement auto-accommodé.

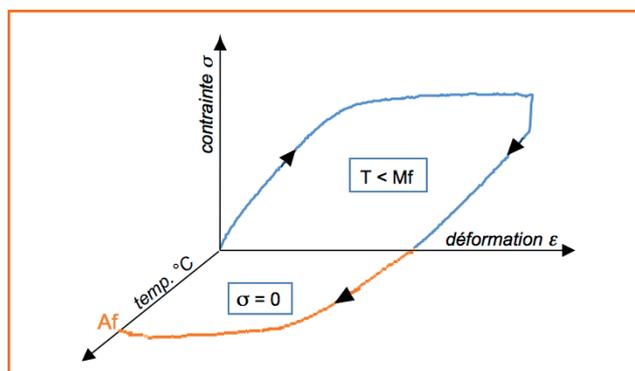


Figure 2 - Courbe contrainte-déformation-température illustrant l'effet de mémoire de forme simple.

l'austénite se produit et le spécimen retrouve sa forme initiale qui était donc mémorisée (courbe orange sur la figure 2). En fait, le changement de forme lors de la déformation de la martensite a été obtenu par la croissance privilégiée des variants de martensite pour lesquels le cisaillement était dans le sens de la contrainte appliquée, et ceci au détriment des autres. Tous ces variants de martensite redonnant l'austénite initiale à la réversion, il est logique de retrouver la forme première. C'est l'**effet de mémoire de forme simple**. Lorsqu'un tel processus est répété un certain nombre de fois, les formes, respectivement haute et basse température, seront mémorisées et le spécimen évoluera entre ces deux formes par simple changement de température : c'est la **mémoire double**.

Lors du changement de forme, le spécimen est capable de fournir un travail et ainsi d'exécuter une action. Ceci engendre de nombreuses applications industrielles (raccords étanches sans soudure, connecteurs à force d'insertion nulle, applications médicales comme les stents vasculaires, les agrafes chirurgicales, les filtres à caillots...) pour lesquelles le spécimen agit par deux fonctions, celle de senseur en réagissant dans une gamme fixée de températures (celles de la transformation) et celle d'activateur en développant alors une force réalisant une action.

### Un exemple : les arcs orthodontiques en NiTi

L'harmonisation esthétique et fonctionnelle de la denture conduit souvent à un traitement orthodontique. Le mouvement dentaire est alors le résultat du remodelage osseux qui a lieu à la suite de l'application d'une force sur les dents. Une telle force est la conséquence de la déformation élastique d'un fil quand celui-ci est inséré au fond des attaches orthodontiques. Il est admis qu'un mouvement dentaire optimal est obtenu sous l'action d'une force continue et de faible

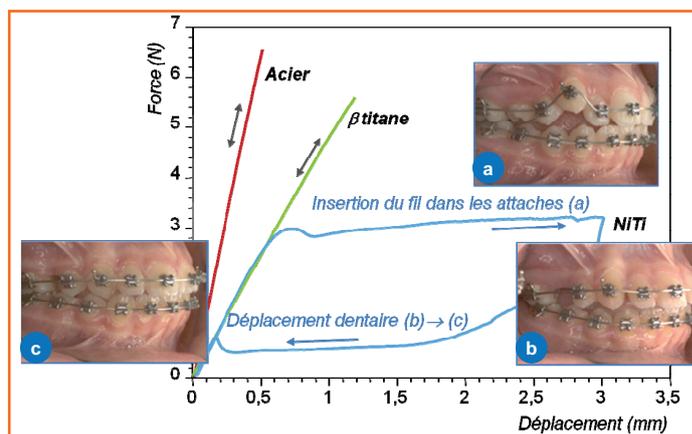


Figure 3 - Courbes de flexion trois points de fils orthodontiques de même section à 37 °C, en acier (module élastique  $E = 200$  GPa), en  $\beta$ -titane ( $E = 70$  GPa) et NiTi (comportement pseudo-élastique), avec illustration d'un traitement orthodontique : (a) le jour de la pose ; (b) à un mois et demi ; (c) à huit mois (Dr C. Demange).

amplitude (de l'ordre de 1 N). Pour cela, les fils NiTi sont plus efficaces que les fils conventionnels. En effet, l'acier inox et d'autres métaux sont trop rigides par rapport aux organes ; la force varie alors très rapidement avec le déplacement de la dent, ce qui nécessite des réactivations fréquentes de la part du clinicien, souvent à l'origine de douleurs.

Les alliages NiTi, avec leurs propriétés pseudo-élastiques particulières, présentent des courbes contrainte/déformation très proches de celles d'autres tissus du corps humain (os) grâce à un pseudo-module très faible qui permet d'appliquer des forces quasi constantes sur une large plage de déplacements de la dent, et donc une période temps plus longue (figure 3).

Dans l'exemple présenté, l'orthodontiste utilise la super-élasticité des arcs en NiTi pour lesquels le déplacement dentaire correspondra à la réversion de la martensite induite. L'arc est à l'état austénitique à température ambiante. Lorsque l'orthodontiste insère le fil dans les attaches, la transformation martensitique est induite par les contraintes dues aux déformations du fil (figure 3a). Au fur et à mesure du traitement, l'arc reprendra sa forme d'origine (3b puis 3c) en déplaçant les dents et en retrouvant sa structure austénitique.

### Pour en savoir plus

- Patoor E., Berveiller M., *Technologie des alliages à mémoire de forme*, Traité des nouvelles technologies, série Matériaux, Hermès, **1994**.
- Guénin G., *Traité des matériaux M530*, Techniques de l'ingénieur, **1996**.
- Yoneyama T., Miyazaki S., *Shape Memory Alloys for Biomedical Applications*, Woodhead Pub., **2009**.

Cette fiche a été préparée par **Laurence Jordan** (maître de conférences-praticien hospitalier, Université Paris-Diderot, UFR d'Odontologie, 5 rue Garancière, F-75006 Paris, Hôpital Rothschild, laurence.jordan@univ-paris-diderot.fr), **Philippe Vermaut** (maître de conférences, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, philippe-vermault@chimie-paristech.fr), **Frédéric Prima** (maître de conférences, ENSCP, frederic-prima@chimie-paristech.fr) et **Richard A. Portier** (professeur émérite, ENSCP, richard-portier@chimie-paristech.fr) qui sont tous enseignants-chercheurs au Laboratoire de physico-chimie des surfaces, CNRS UMR 7045, dans l'équipe Métallurgie Structurale, ENSCP-Chimie ParisTech, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05.

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon, Véronique Nardello-Rataj et Michel Quarton (contact : bleneau@lactualitechimique.org).