

# Part XII : Alliages à mémoire de forme

---

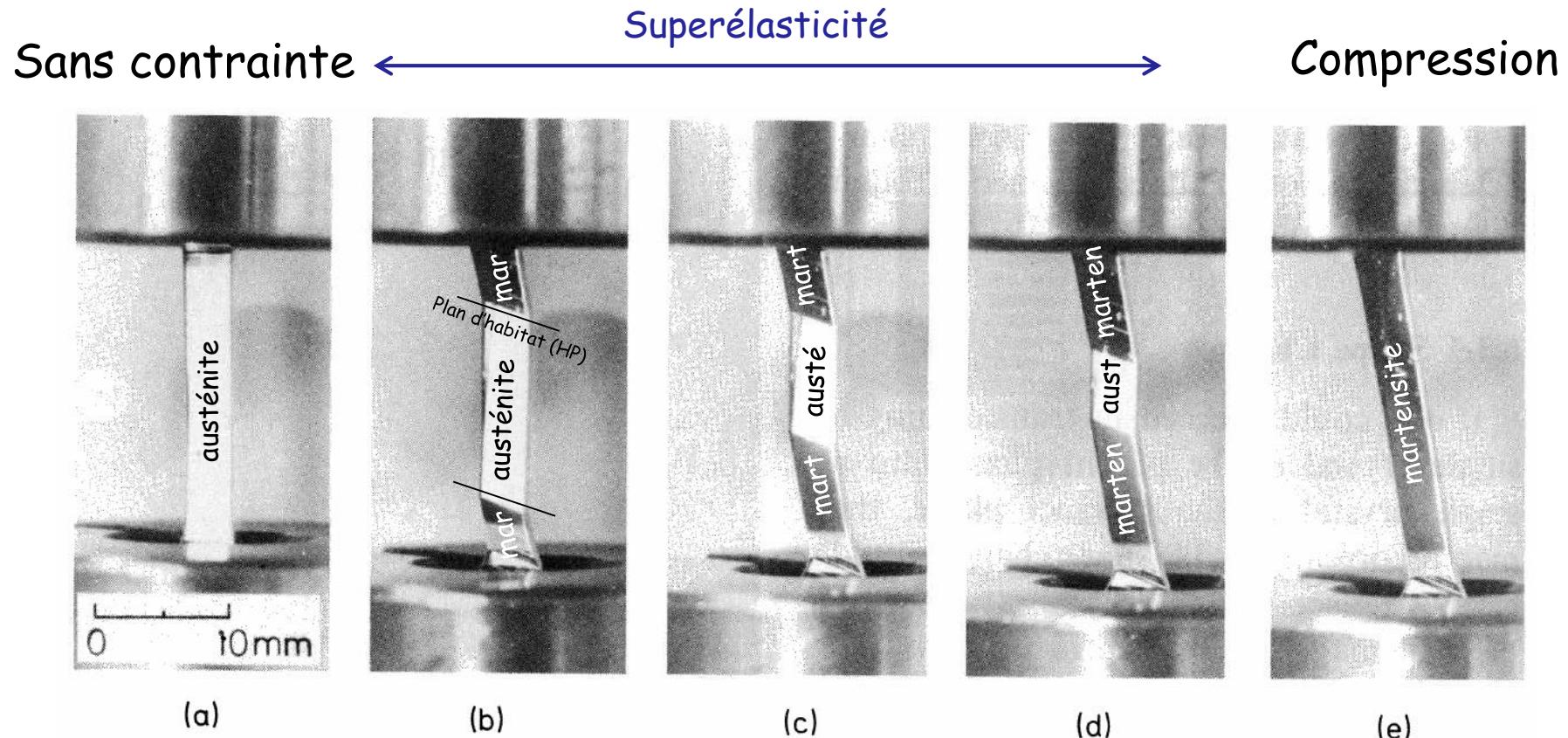
## Plan

1. Microstructure et propriétés mécaniques des SMA (shape memory alloys)
2. Application de la pseudoélasticité et pseudoplasticité/mémoire de forme
3. Cristallographie de la pseudoélasticité
  - a. Sélection de variants sous contraintes
  - b. Loi de Clausius-Clapeyron généralisée
4. Cristallographie de la pseudoplasticité et mémoire de forme
  - a. Réorientation de variants sous contraintes
  - b. Réversibilité de la transformation / symétries communes

## Objectifs:

Appliquer les notions de cristallographie vues dans les cours précédents aux cas des alliages à mémoire de forme, faire un lien avec la thermodynamique et la mécanique. Distinguer la notion de variants de distorsion de celle de variant d'orientation. Les variants de distorsion qui se forment sous contraintes sont ceux qui produisent le maximum de travail mécanique  $W$ . Particularité cristallographique des alliages à mémoire de forme. Formule Clausius-Clapeyron pour quantifier l'effet de la température sur la superélasticité.

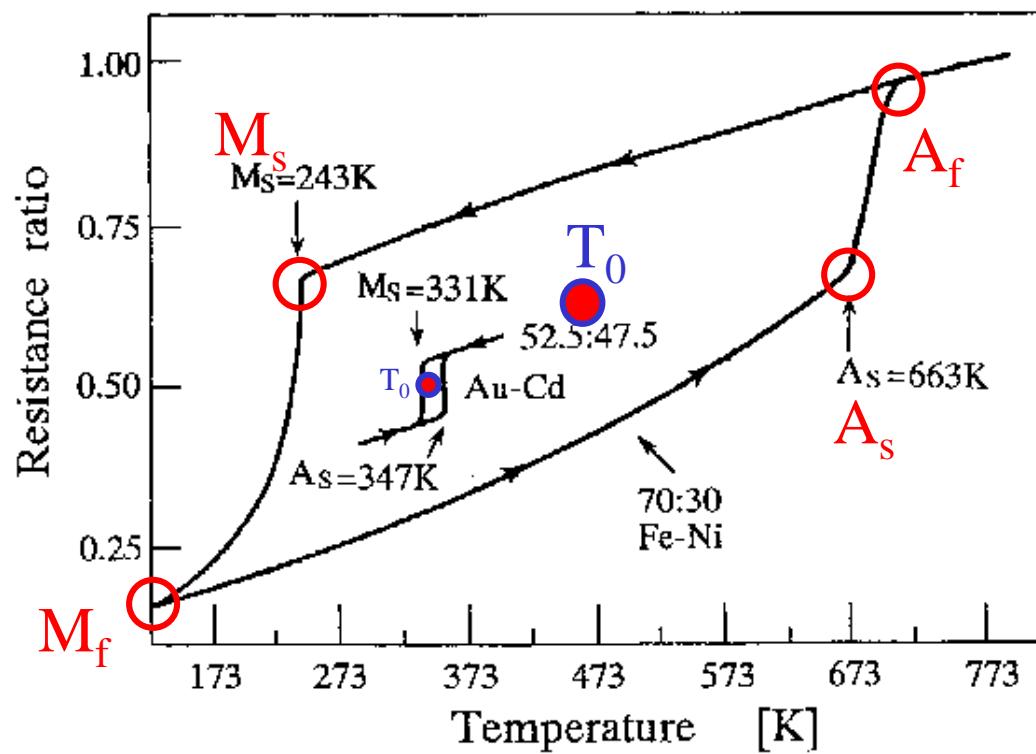
# 1. Phases et propriétés mécaniques



Barreau de Cu - 14wt%Al- (2-6)wt%Ni monocristallin. L'austénite bcc se transforme de façon réversible en martensite orthorhombique sous contrainte. Seul un variant (une seule orientation) de martensite est formé aux deux extrémités du barreau qui finissent par se rejoindre. From L. Delaey "Diffusional Transformations" in Mat. Sc. and Techn. vol. 5

## 1. Phases et propriétés mécaniques

Les SMAs comme NiTi, AuCd, CuAlNi ont tous une faible hystérésis de transformation de phase par chauffage-refroidissement en comparaison avec les aciers et alliages de titane. Ceci est rendu possible grâce à la structure de variants « maclés » **auto-accommodants** à différentes échelles (microstructure fractale)



## A. Rollett's lecture

# 1. Phases et propriétés mécaniques

- L'alliage à mémoire de forme (SMA) de référence est NiTi
- NiTi possède 2 phases : la phase parente (austénite) B2, cubique, et la phase fille (martensite) B19', monoclinique.
- Les propriétés mécaniques « extraordinaires » de **pseudoélasticité ou de pseudoplasticité / mémoire de forme** des NiTi résultent de la transformation entre ces deux phases.

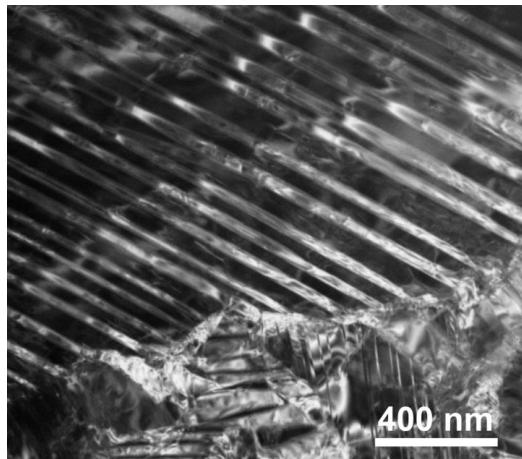
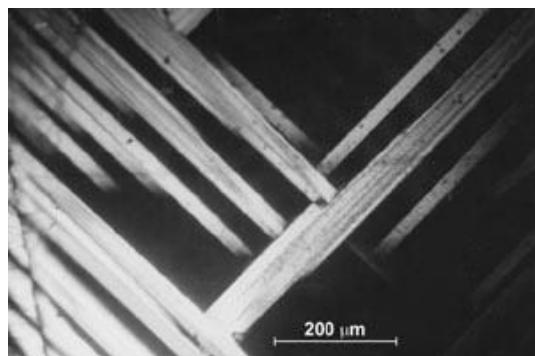
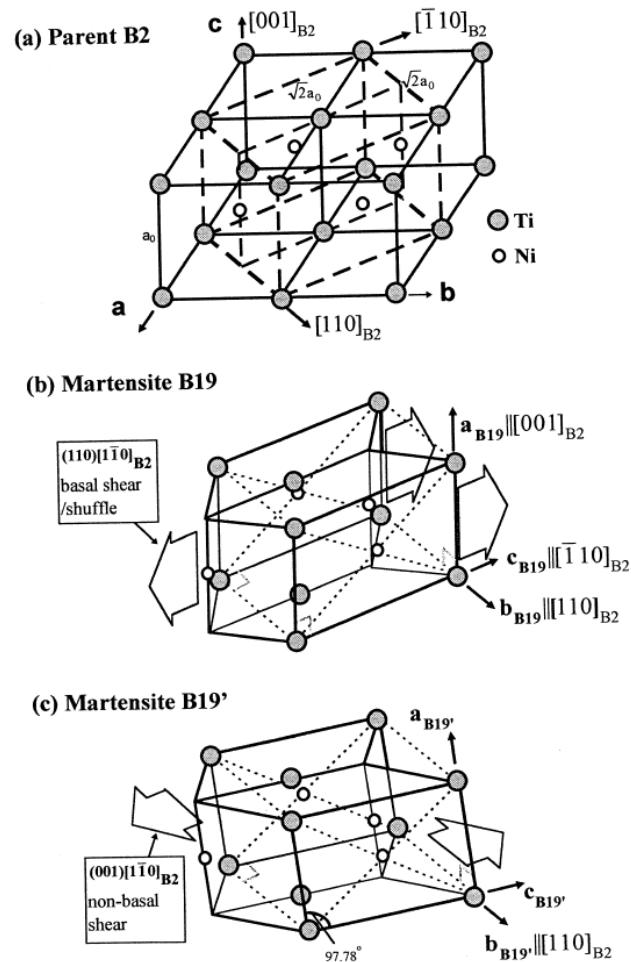


Image TEM de la martensite B19' « maclée » dans un alliage NiTi dans son état « mémoire de forme »



Pour comparaison: image en optique polarisée des domaines tétragonaux dans BaTiO<sub>3</sub>

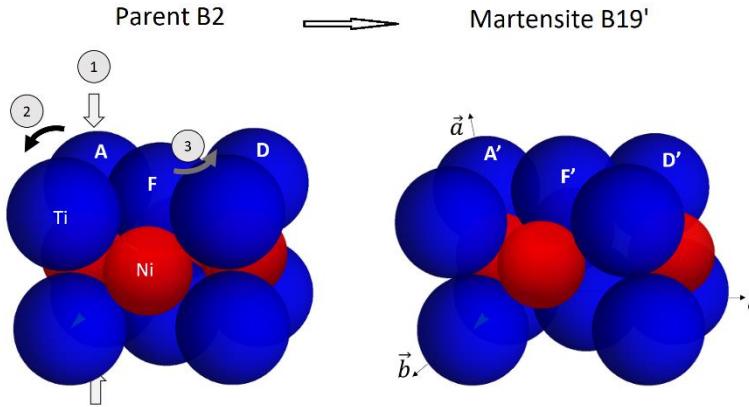
Modèle de Ren et Otsuka (Scripta Mater. 1998)  
→ Combinaison de cisaillements et shuffles



# 1. Phases et propriétés mécaniques

Modèle sphères dures de votre enseignant (Acta Mater. 2024)

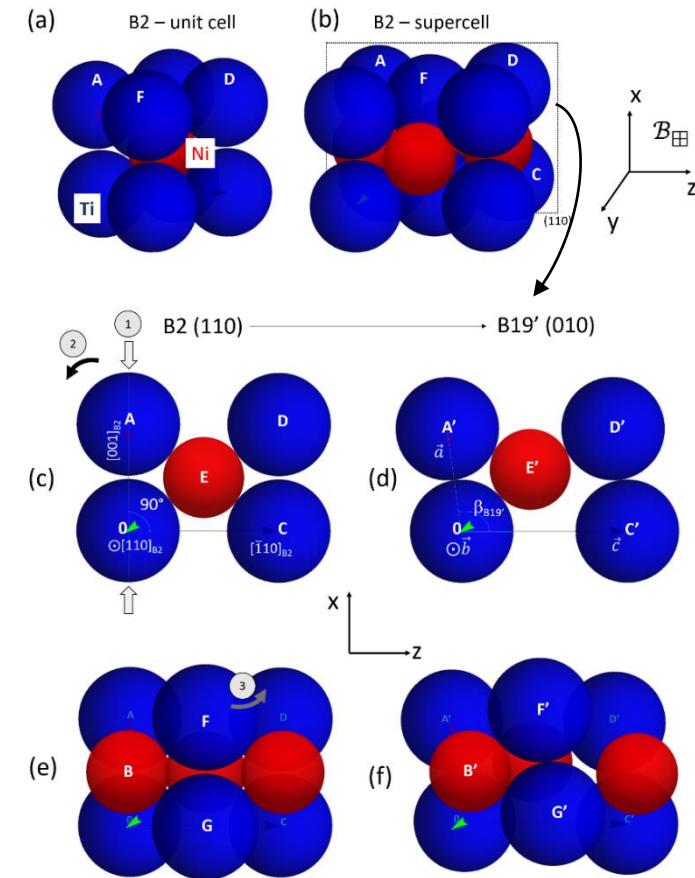
1. Rapprochement des atomes de Ti en positions O et A le long de l'axe  $[001]_{B2}$
2. Basculement de cette direction qui va devenir  $a_{B19'}$ . L'atome de Ni en E reste en contact avec les atomes de Ti en O, A et D. L'angle entre OC et OA passe de  $90^\circ$  à  $\beta \approx 98^\circ$
3. Les atomes de Ti en F et G «roulent» sur l'atome de Ni en position E'. La distance interplanaire (110)B2 se réduit et le plan devient (010)B19'



Note: Même correspondance que pour le modèle de Ren et Otsuka

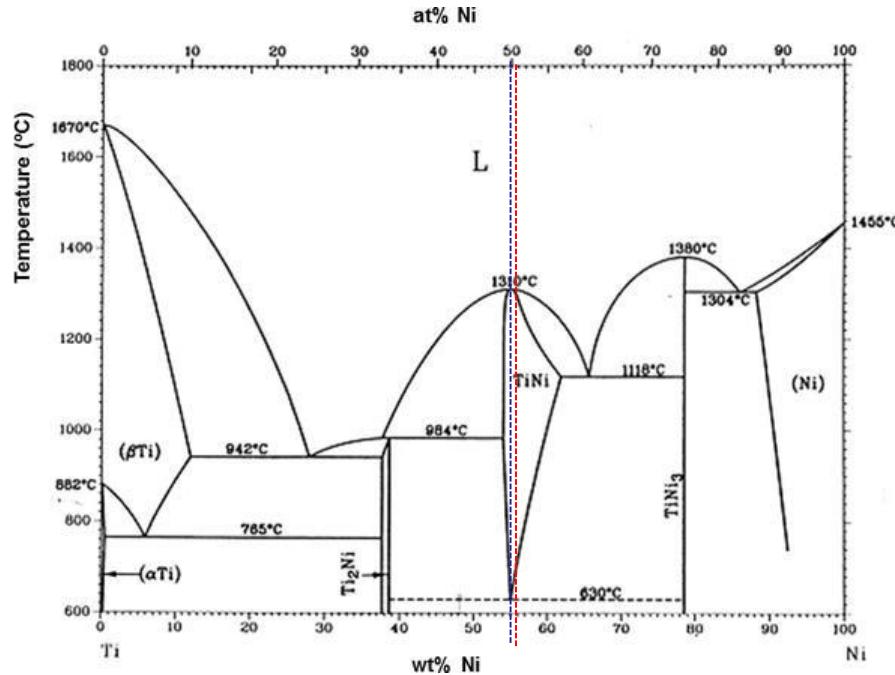
$$[001]_{B2} \leftrightarrow a_{B19'}, [110]_{B2} \leftrightarrow b_{B19'}, [1\bar{1}0]_{B2} \leftrightarrow c_{B19'}$$

$$\rightarrow C^{B2 \rightarrow B19'} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$



# 1. Phases et propriétés mécaniques

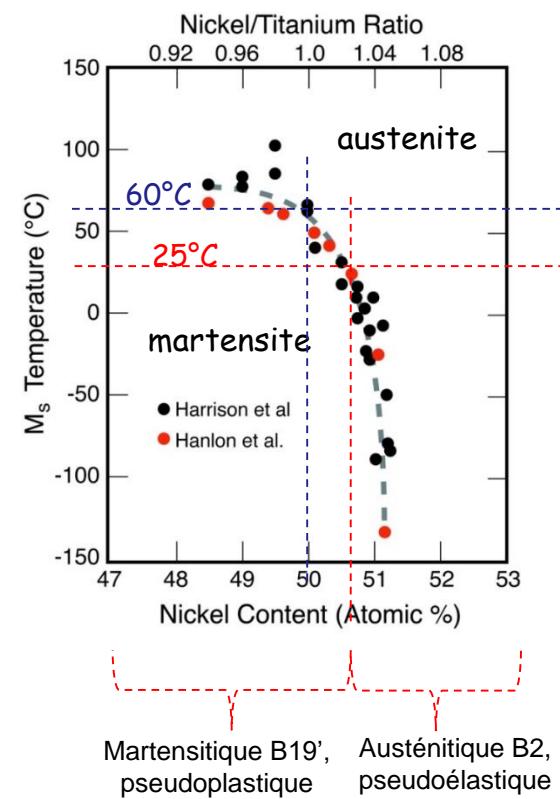
1. D'après le diagramme à l'équilibre la phase NiTi ne devrait pas exister sous les 630°C!



Note: Ce diagramme est à l'équilibre. Un diagramme qui prend en compte les phases métastables  $Ti_3Ni_4$  et  $Ti_2Ni_3$  peut être calculé par Calphad et explique mieux la stabilité de la phase TiNi à température ambiante.

2. En fait la phase NiTi peut être préservée à température ambiante, et même avec un composition qui s'écarte du 50-50, par trempe depuis la haute température.

3. La température de transition B2/B19', et donc l'état de l'alliage (pseudoélastique ou pseudoplastique), dépend très fortement de l'écart au 50-50.



4. Un traitement thermique post-trempe mal maîtrisé va entraîner la précipitation de phase  $Ti_2Ni$  ou  $TiNi_3$ , changer la composition de la matrice NiTi et donc modifier le comportement mécanique de l'alliage

# 1. Phases et propriétés mécaniques

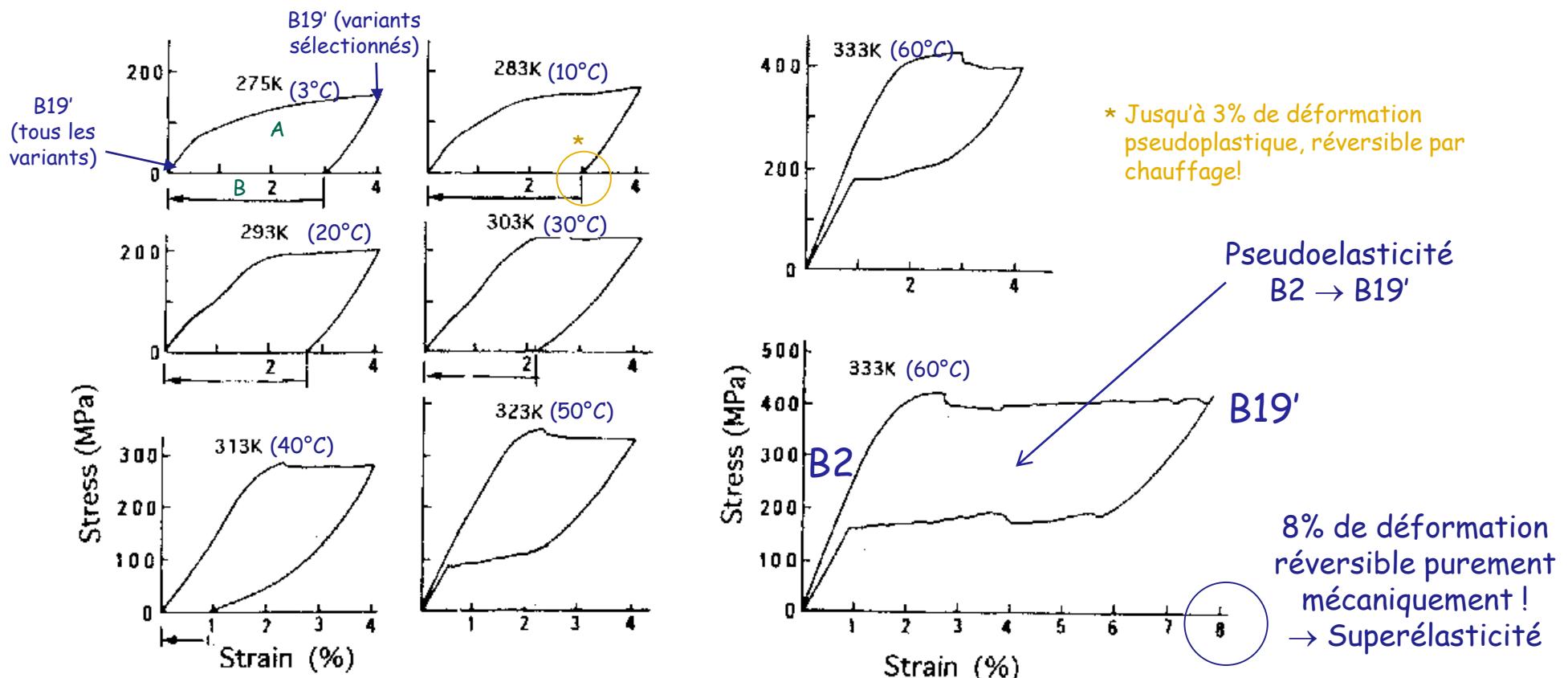
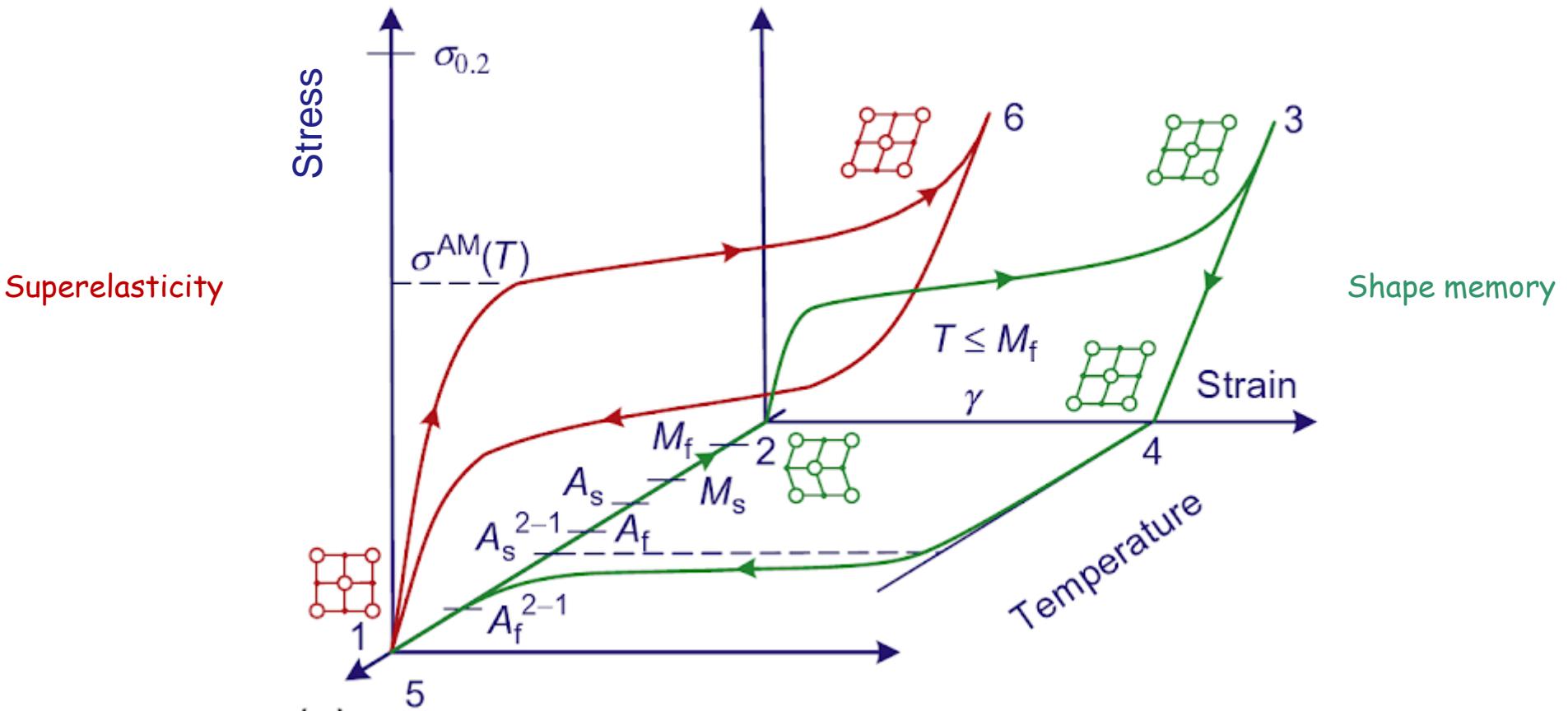


Fig. 3.12. Stress-strain curves of the Ti-50.2 at% Ni alloy annealed at 313 K (400 °C) for 3.6 ks after 25% cold-rolling. (After Saburi *et al.*<sup>48</sup>)

- Déformation par réorientation de variants: B19' (tous les variants) → B19' (variants sélectionnés par contrainte).
- Effet mémoire de forme: B19' (variants sélectionnés) → B2 par chauffage → B19' (tous les variants) au refroidissement.

# 1. Phases et propriétés mécaniques

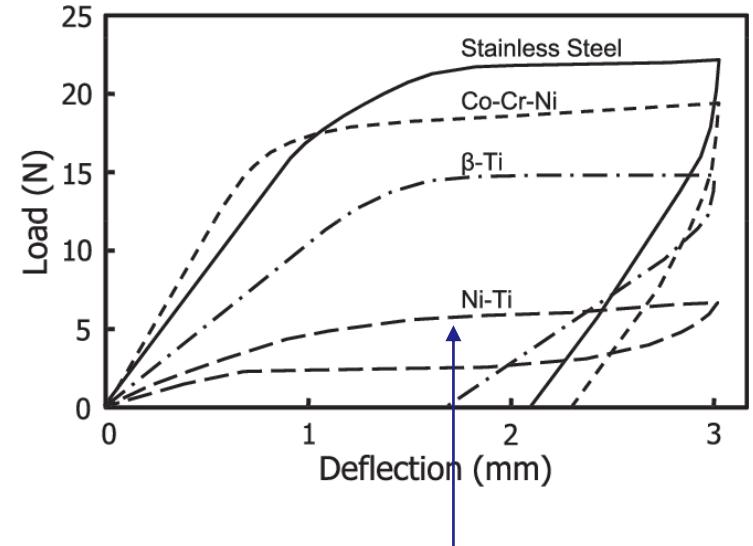
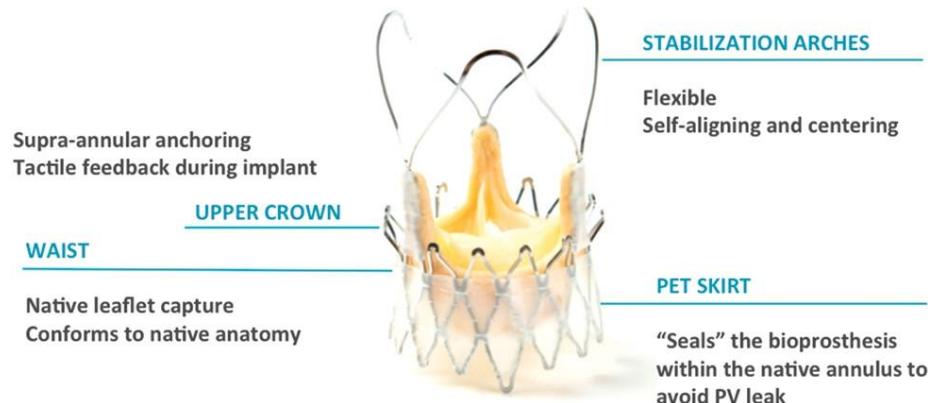
Diagramme 3D “Déformation-Contrainte-Température” typique des SMAs



## 2. Applications de la pseudoélasticité

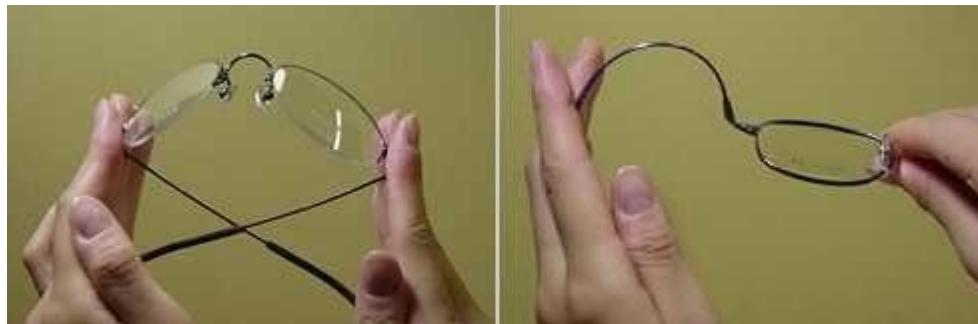
### Valves cardiaques

- Non-coronary leaflet porcine valve
- Self-expanding Nitinol stent
- Sizes: S, M, L (from 21 to 27mm)



Grande déformation réversible à faible contraintes

### Montures de lunettes



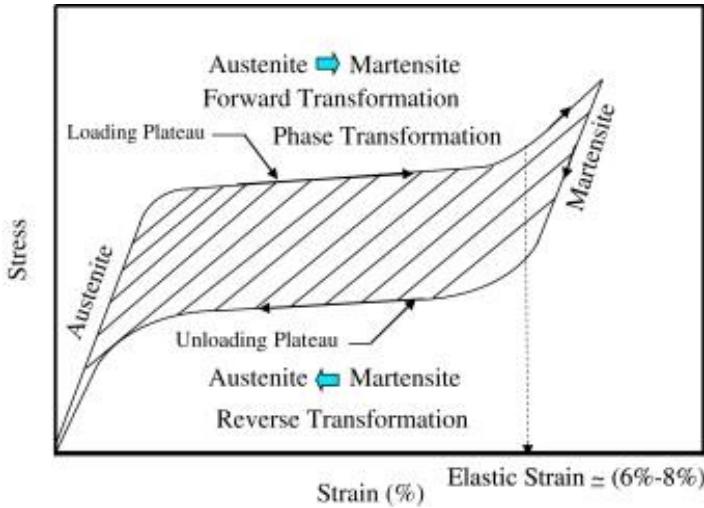
### Fils pour appareils dentaires



## 2. Applications de la pseudoélasticité

### Systèmes d'amortissement antismismiques

De nouveaux SMA à base fer sont développés au Japon principalement. Ils sont utilisés pour amortir les vibrations créées par les tremblements de terre. Les amplitudes de déplacements que subirait un bâtiment posé sur un tel système sont en effet bien moindre car l'énergie est dissipée lors des charges-décharges.

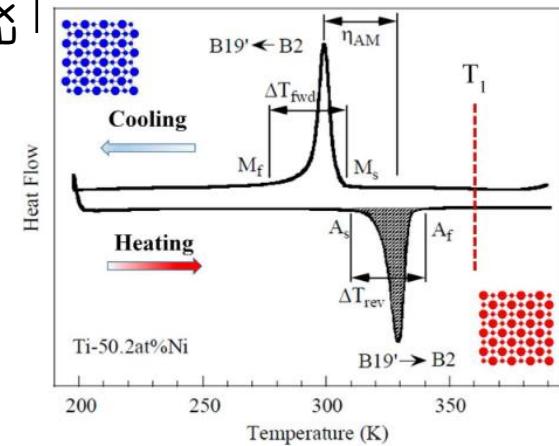


*An Fe-Mn-Si based vibration damper unit. JP Tower  
Nagoya, Japan*

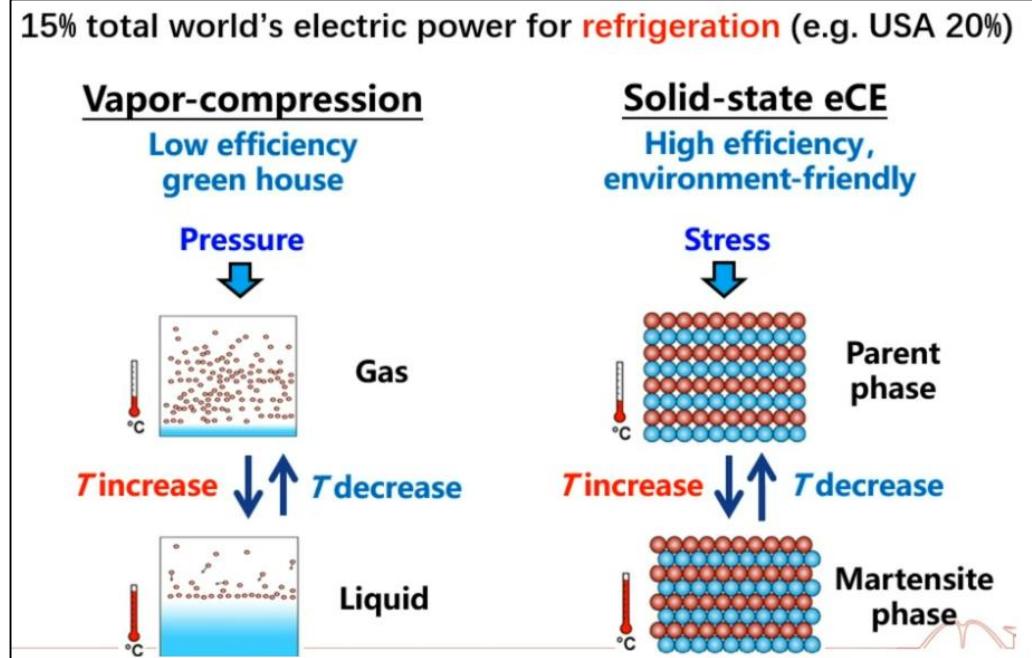
## 2. Applications de la pseudoélasticité

### Système de refroidissement par effet élastocalorique

#### DSC sur alliage NiTi

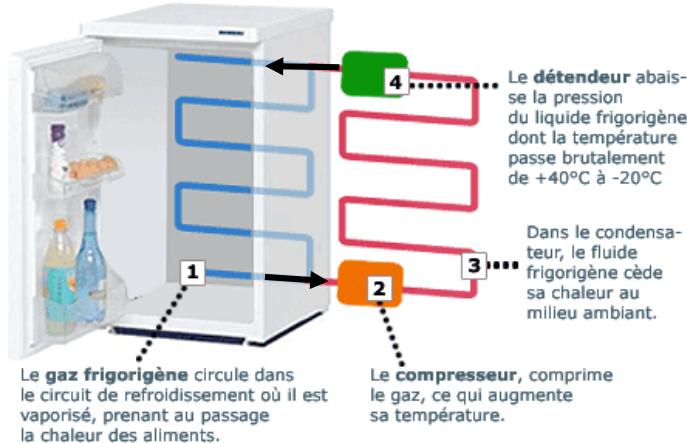


La transformation austénite B2 → martensite B19' est **exothermique**, comme attendu, comme la transformation vapeur → liquide

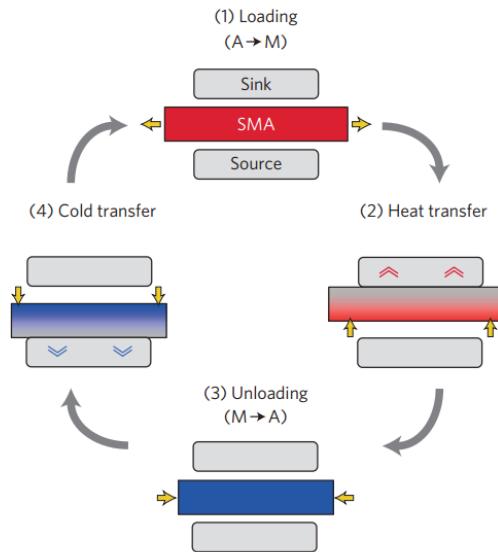


## 2. Applications de la pseudoélasticité

### Système traditionnel à gaz frigorigène



### Système à base de SMA



**Cooling and heat pumping** are conventionally achieved by **vapour compression** in our homes, cars and offices. However, this process uses **toxic refrigerants** and, therefore, should be replaced by alternative green technologies. Solid-state cooling technologies based on either magneto-, electro- or elastocaloric effects are potential candidates, as they are environmentally friendly and can achieve high efficiencies. The **elastocaloric effect is associated with the latent heat of a solid-to-solid phase transformation** observed, for instance, in shape memory alloys (SMAs). These alloys are known for 'remembering' an imprinted shape upon heating, a feature that is widely used for actuation. The working principle of elastocaloric cooling is similar to that of vapour compression, but instead of repeatedly forcing a fluid refrigerant through evaporation and condensation, elastocaloric cooling makes use of a **stress-induced phase transformation between the high-temperature austenite and low-temperature martensite phases** in SMAs. This first-order transformation is reversible and associated with a large latent heat — **up to  $30 \text{ J g}^{-1}$**  in the case of NiTi, the most commonly used SMA. Though the mass-specific latent heat is an order of magnitude lower than that of common vapour compression refrigerants, **the volume-specific heat is competitive.**" Ossmer & Kohl, NATURE ENERGY VOL 1 | OCTOBER 2016

## 2. Applications de la pseudoélasticité

D. Cong et al. Colossal Elastocaloric Effect in Ferroelastic Ni-Mn-Ti Alloys

PHYSICAL REVIEW LETTERS 122, 255703 (2019)

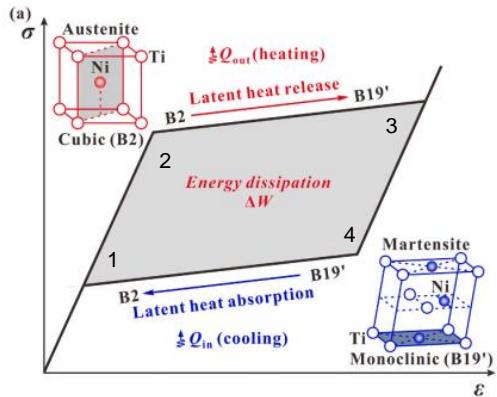
TABLE I. Reversible adiabatic temperature change  $\Delta T_{ad}$  and reversible isothermal entropy change  $\Delta S_{iso}$  for typical caloric materials\*.

Caloric material	$T$ (K)	Reversible $ \Delta T_{ad} $ (K)	Reversible $ \Delta S_{iso} $ (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Field change	Ref.
Elastocaloric					
(Ni <sub>50</sub> Mn <sub>31.5</sub> Ti <sub>18.5</sub> ) <sub>99.8</sub> B <sub>0.2</sub> (bulk pc)	308	31.5	45	700 MPa	This work
Ni <sub>48.9</sub> Ti <sub>51.1</sub> (wire)	330	25	35	900 MPa	[14]
Ni <sub>50.4</sub> Ti <sub>49.6</sub> (film)	300	16	...	500 MPa	[16]
Ni <sub>50.4</sub> Ti <sub>49.6</sub> (sc)	304	14	...	500 MPa	[57]
Cu <sub>68.1</sub> Zn <sub>15.8</sub> Al <sub>16.1</sub> (sc)	300	6	21	120 MPa	[10]
Ni <sub>50</sub> Fe <sub>19</sub> Ga <sub>27</sub> Co <sub>4</sub> (sc)	348	10	...	300 MPa	[58]
(Ni <sub>51.5</sub> Mn <sub>33</sub> In <sub>15.5</sub> ) <sub>99.7</sub> B <sub>0.3</sub> (bulk pc)	303	6.6	...	550 MPa	[56]
Magnetoelastic					
Gd (bulk pc)	294	13	11	5 T	[59]
Gd <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> (bulk pc)	280	15	19	5 T	[60]
LaFe <sub>11.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Si <sub>1.3</sub> H <sub>1.5</sub> (bulk pc)	290	3	11	1.2 T	[61]
MnFe <sub>0.95</sub> P <sub>0.59</sub> B <sub>0.08</sub> Si <sub>0.33</sub> (bulk pc)	280	2.6	10	1 T	[8]
Ni <sub>49.8</sub> Co <sub>1.2</sub> Mn <sub>33.5</sub> In <sub>15.5</sub> (bulk pc)	235	...	14.6	5 T	[62]
Ni <sub>45.7</sub> Mn <sub>36.6</sub> In <sub>13.5</sub> Co <sub>4.2</sub> (bulk pc)	282	3	...	2 T	[63]
Electrocaloric					
PbZr <sub>0.46</sub> Sn <sub>0.45</sub> Ti <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub> (bulk pc)	317	1.6	...	30 kV cm <sup>-1</sup>	[64]
P(VDF-TrFE) (film)	340	12	...	1200 kV cm <sup>-1</sup>	[4]
Barocaloric					
Gd <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> (bulk pc)	270	1.1	11	0.20 GPa	[65]
LaFe <sub>11.3</sub> Co <sub>0.5</sub> Si <sub>1.2</sub> (bulk pc)	237	2.2	8.7	0.20 GPa	[9]

$|\Delta T_{ad}|$ , reversible adiabatic temperature change obtained from direct measurements;  $|\Delta S_{iso}|$ , reversible isothermal entropy change derived from indirect measurements;  $T$ , testing temperature; pc, polycrystal; sc, single crystal; P(VDF-TrFE), poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) 55/45 mol %. \*Note: Only reliable data are included. Although a large  $|\Delta T_{ad}|$  of 58 K was reported in a Ni-Ti foil (Ref. [66]), this value is not reliable because the  $|\Delta S_{iso}|$  ( $\sim 95$  J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) derived via the relation  $C_p |\Delta T_{ad}| \approx T |\Delta S_{iso}|$  ( $C_p$ , specific heat capacity) is significantly larger than the transformation entropy change  $\Delta S_{tr}$  ( $\sim 35$  J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) experimentally determined therein (Ref. [66]), and therefore this value is not adopted.

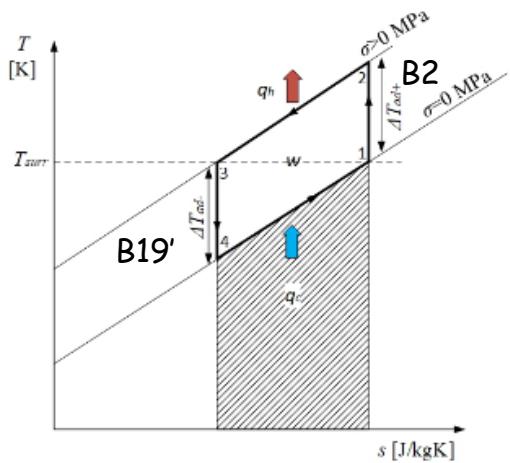
$$\Delta T_{ad} = \frac{T \Delta S}{C_p}$$

## 2. Applications de la pseudoélasticité



**Le coefficient de performance ( $COP_{mat}$ )** est un autre indicateur de la performance d'un système frigorifique. Le  $COP_{mat}$  est la quantité de chaleur évacuée ( $Q$ ) divisée par le travail requis pour cette opération ( $\Delta W$ ):

$$COP_{mat} = Q/\Delta W$$



$Q$  la chaleur absorbée par la transformation  $B19' \rightarrow B2$  et  $\Delta W$  est le travail mécanique de la boucle déformation-contrainte.

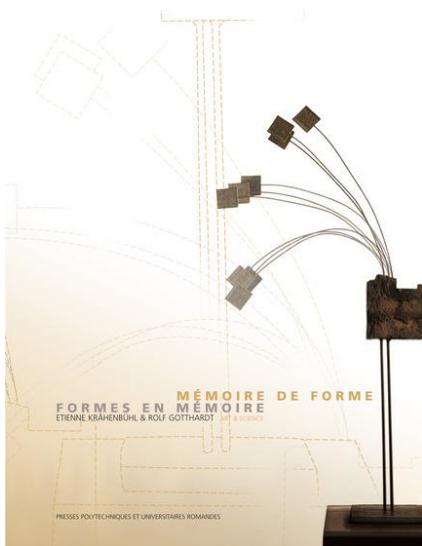
Chiffres à confirmer:

- Entre 2 et 8 pour les gaz frigorigènes
- Entre 10 et 30 pour les SMA

### 3. Applications de l'effet mémoire de forme

---

Art



*Superelastic (rigid, up) on hot day  
Shape memory (soft, down) on cold night*



ETIENNE KRÄHENBÜHL  
50 LAMES ÉRECTILES  
2007  
NiTi Stahl  
h 97 cm, diameter: 34 cm  
CHF 8,000 (incl. MWST.)

# 3. Applications de l'effet mémoire de forme

## Actionneurs, valves

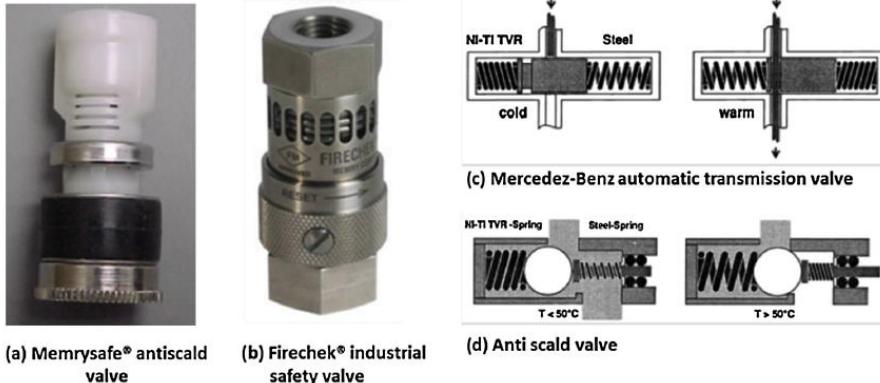
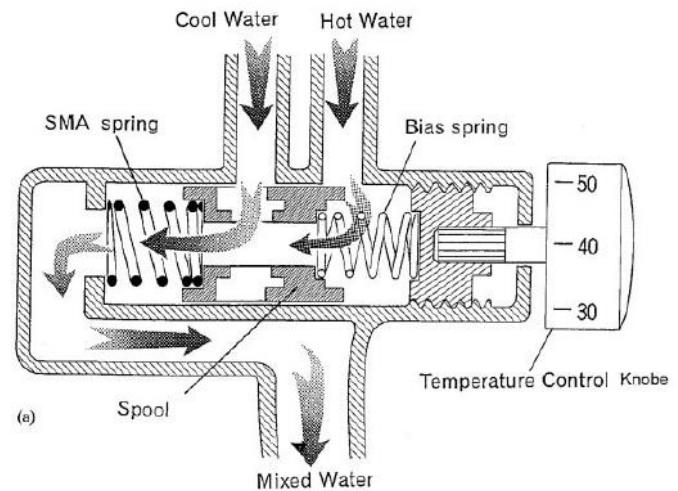
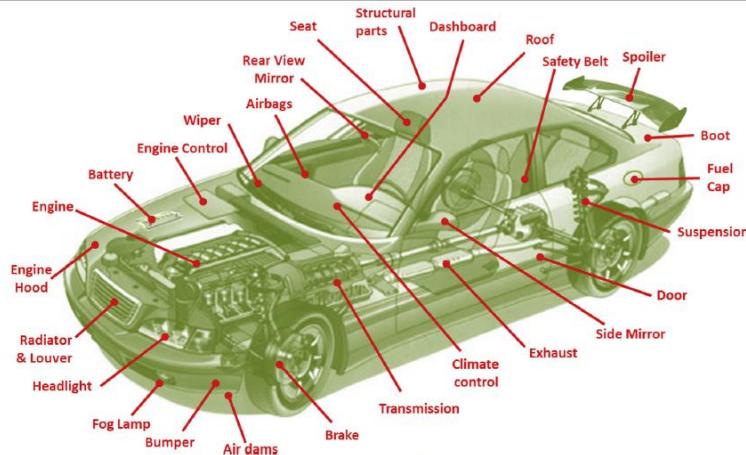
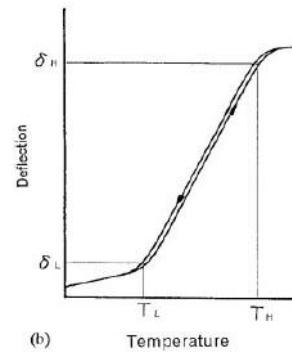


Fig. 9. NiTi thermovariable rate (TVR) springs applications [202,203].

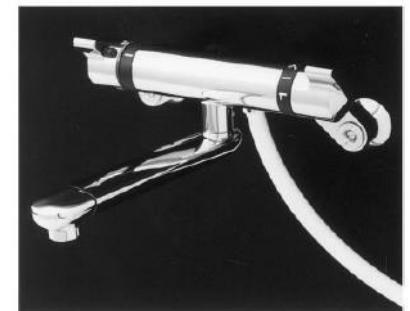
Existing and potential SMA applications in the automotive domain [13,67,205].



(a)



(b)

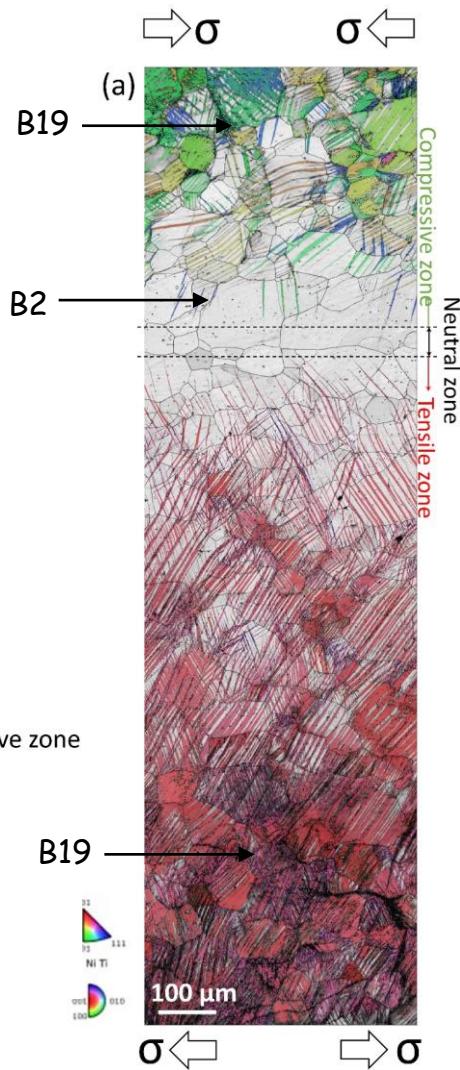
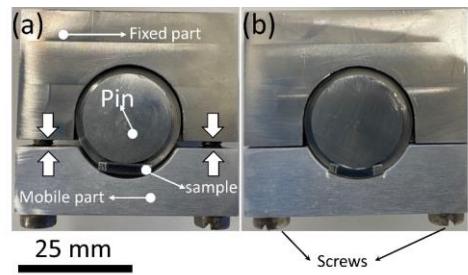


(c)

Fig. 22. The new mixing valve using SMA and biasing coil springs. (a) Represents the structure. The spool position and the mixed water temperature is controlled by varying the total length of the actuator linearly with the set temperature by the control knob. (b) Schematic representation of the temperature-deflection characteristic of the linear shape memory component used in the new mixing valve. (c) Appearance of the new mixing valve [110].

### 3. Cristallographie de la pseudoélasticité

NiTi superélastique  
maintenu en  
condition de flexion



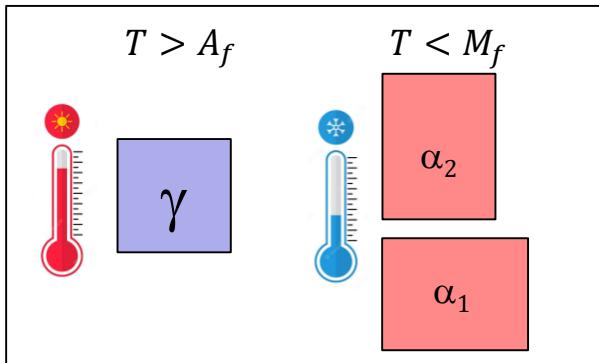
La superélasticité provient de la transformation B2 (cubique)  $\rightarrow$  B19' (monoclinique) sous contraintes.

Seuls les variantes B19' martensite qui accommodent la déformation imposée (et permettent ainsi de faire « travailler » la contrainte) se forment.

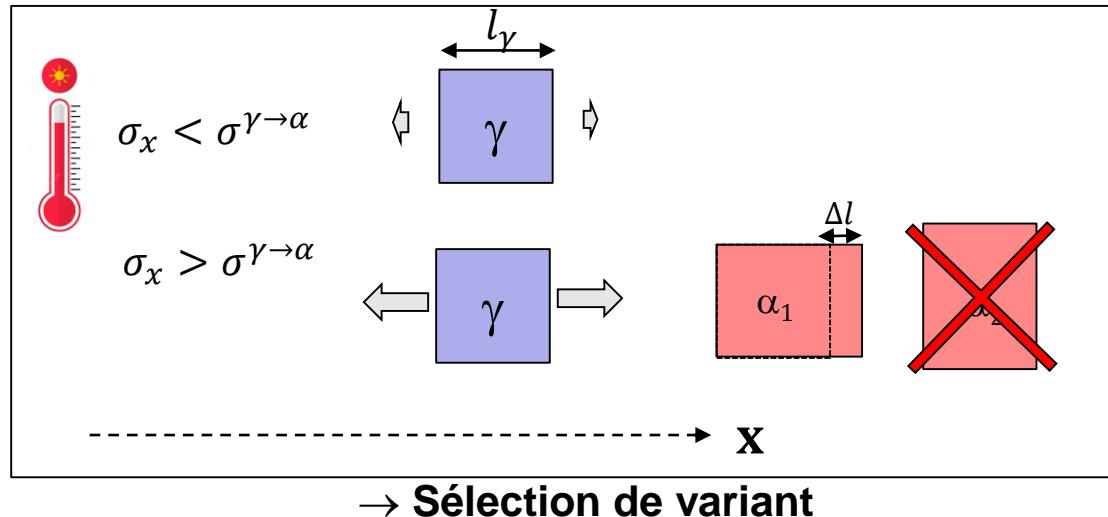
J. Xiao, C. Cayron, R. Logé,  
Acta Materialia, 2023

### 3. Cristallographie de la pseudoélasticité

Martensite formée par refroidissement



Martensite formée par contrainte



Le ou les variants qui se forment sont ceux qui permettent d'obtenir un maximum de travail d'interaction W

$$W = \sigma : \varepsilon = \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}$$

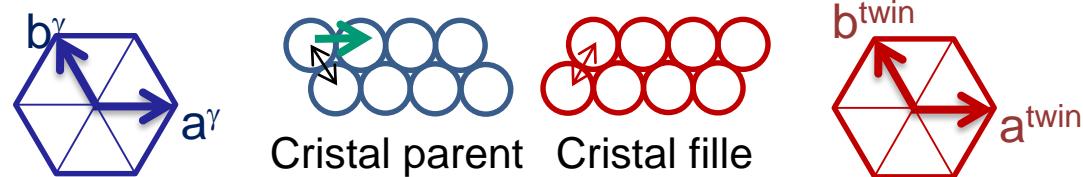
avec  $\sigma$  = tenseur de contraintes appliqué  
 $\varepsilon = \mathbf{F} - \mathbf{I}$  = tenseur de déformation de la transformation

Note:  $W = -dE_p$  (machine)  
Maximiser le travail W (de la machine sur l'échantillon) revient à minimiser l'énergie totale du système complet machine + échantillon

### 3. Cristallographie de la pseudoélasticité

Attention, les **variants de distortion** ne sont pas nécessairement les **variants d'orientation**

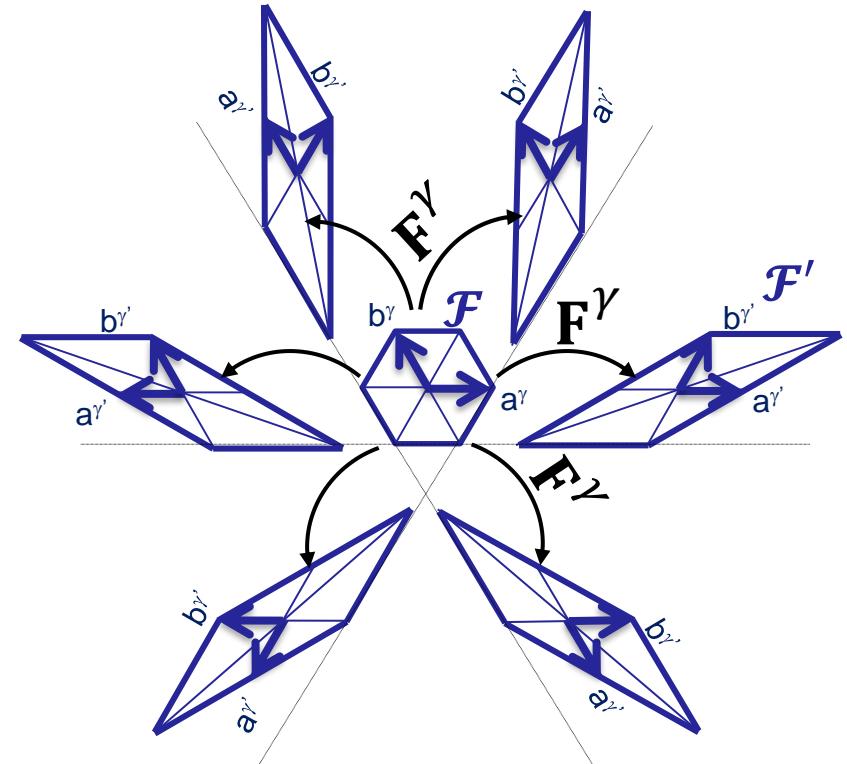
Exemple  $P6m \rightarrow P6m$



Il n'existe ici qu' 1 seul variant d'orientation mais 6 variants de distortion!

Pour énumérer géométriquement **les variants de distortion**, regarder comment la forme  $\mathcal{F}$  de la cellule unitaire de la base  $(a\gamma, b\gamma)$  (cubique pour les cristaux cubiques, hexagonale pour les cristaux hexagonaux etc.) est transformée en une nouvelle forme  $\mathcal{F}'$  de la base  $(a\gamma', b\gamma')$  par  $\mathbf{F}$ . Appliquer les symétries de la phase parente à  $(a\gamma, b\gamma)$  puis appliquer  $\mathbf{F}$  à cette nouvelle base et regarder si on obtient ou non nouvelle forme distordue  $\mathcal{F}'$ . On peut aussi les énumérer en appliquant la formule de Lagrange: ici  $12/2 = 6$

**Pour ne pas compliquer le cours**, je prendrai toujours par la suite des cas dans lesquels les variants d'orientation et les variants de distortion sont les mêmes.



### 3. Cristallographie de la pseudoélasticité

Il faut donc calculer le travail d'interaction  $W_k$  pour tous les variants  $V_k$

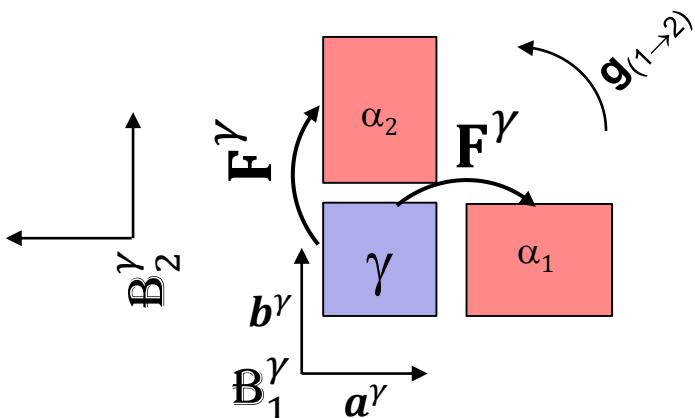
avec  $\sigma$  = tenseur de contraintes appliqué  
 $\varepsilon_k = \mathbf{F}_k - \mathbf{I}$  = tenseur de déformation de la transformation pour le variant  $V_k$

et voir quel variant  $k$  donnera la valeur  $W_k$  la plus élevée

Si on connaît  $\mathbf{F}^\gamma = \mathbf{F}_1^\gamma$  pour le variant  $V_1$  et que  $\mathbf{g}_{(1 \rightarrow k)}$  est une matrice de symétrie changeant le variant de distorsion  $V_1$  en variant de distorsion  $V_k$ , comme  $\mathbf{F}_{k/k}^\gamma = \mathbf{F}_{1/1}^\gamma = \mathbf{F}^\gamma$ , nous avons

$$\mathbf{F}_{k/1}^\gamma = \mathbf{g}_{(1 \rightarrow k)} \mathbf{F}_{k/k}^\gamma \mathbf{g}_{(k \rightarrow 1)} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\mathbf{F}_k^\gamma = \mathbf{g}_{(1 \rightarrow k)} \mathbf{F}^\gamma \mathbf{g}_{(k \rightarrow 1)}}$$

Toutes les matrices  $\mathbf{F}_k^\gamma$  sont ainsi exprimées dans la base conventionnelle de la phase parente ( $\mathbf{a}^\gamma, \mathbf{b}^\gamma$ ) qui a été utilisée pour définir le variant 1.

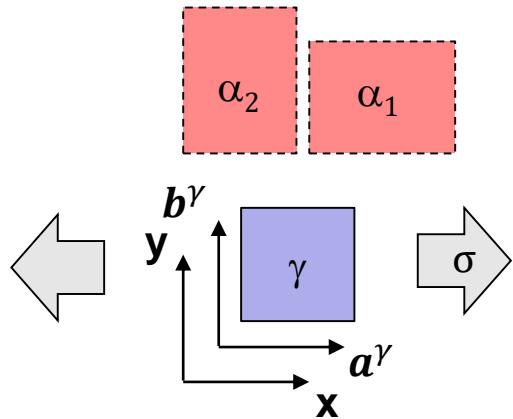


Ici en prenant  $\mathbf{g}_{(1 \rightarrow 2)} = R_{\pi/2}^\gamma$  ou  $m_{xy}^\gamma$  et  $\mathbf{F}_1^\gamma = \begin{bmatrix} \delta & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$   
avec  $\delta > 1$ , on obtiendra  $\mathbf{F}_2^\gamma = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \delta \end{bmatrix}$

### 3. Cristallographie de la pseudoélasticité

Dernier point important: une fois déterminés les variants de distortion  $\mathbf{F}_k^\gamma$  dans le **repère cristallin** ( $\mathbf{a}^\gamma$ ,  $\mathbf{b}^\gamma$ ) il faut les ré-exprimer dans le **repère des contraintes** ( $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$ ).

Dans le cas ci-dessous, pas de différence entre les bases ( $\mathbf{a}^\gamma$ ,  $\mathbf{b}^\gamma$ ) et ( $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$ )



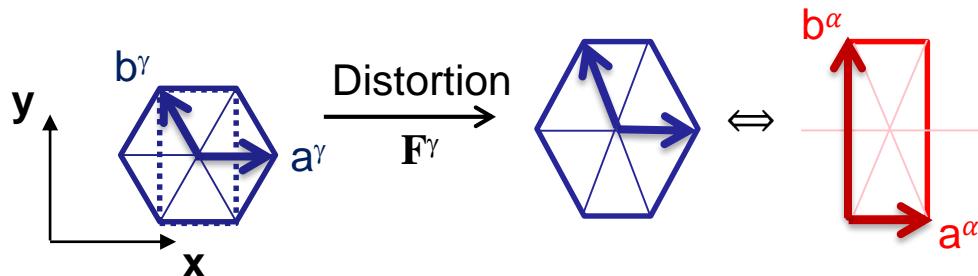
Donc dans ( $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$ ), on a les mêmes matrices, à savoir

$$\mathbf{F}_1^\gamma = \begin{bmatrix} \delta & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ et } \mathbf{F}_2^\gamma = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \delta \end{bmatrix} \text{ avec } \delta > 1, \text{ et } \boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_x & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ donc}$$

$$W_1 = \begin{bmatrix} \sigma_x & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} : \begin{bmatrix} \delta - 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} = \sigma_x(\delta - 1) > 0 \rightarrow \text{formation V1}$$

$$W_2 = \begin{bmatrix} \sigma_x & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} : \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \delta - 1 \end{bmatrix} = 0 \rightarrow \text{pas de formation V2}$$

Dans le cas ci-dessous, il faudrait calculer la matrice de passage  $\mathbf{B}^{xy} = (\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rightarrow \mathbf{B}^\gamma = (\mathbf{a}^\gamma, \mathbf{b}^\gamma)$

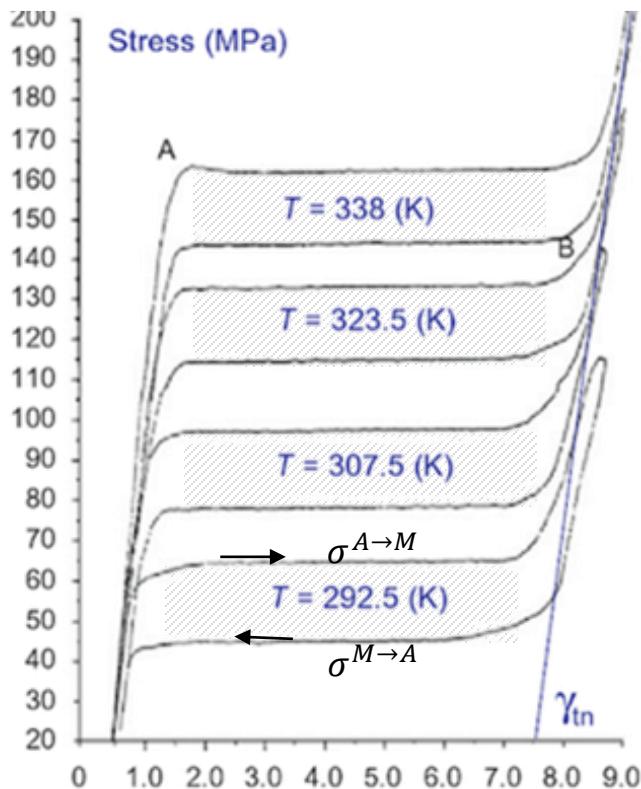


$$\mathbf{F}^\gamma = \begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{2}(\delta - 1) \\ 0 & \delta \end{bmatrix}, \quad [(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rightarrow (\mathbf{a}^\gamma, \mathbf{b}^\gamma)] = \begin{bmatrix} 1 & -1/2 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix}$$

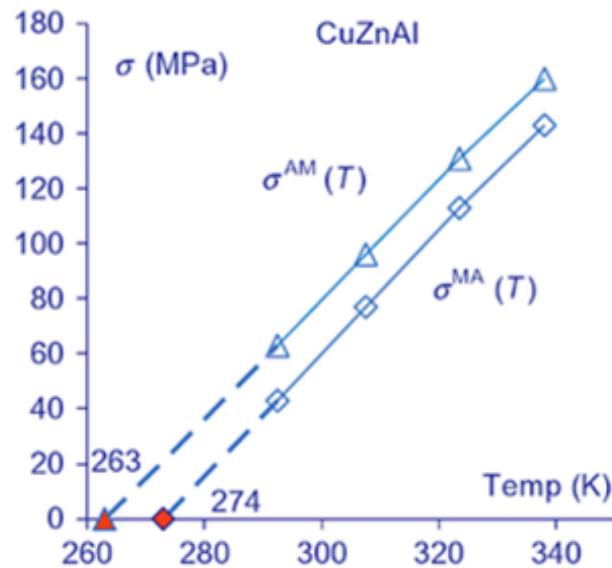
$$\mathbf{F}_{/(x,y)}^\gamma = [\mathbf{B}^{xy} \rightarrow \mathbf{B}^\gamma] \mathbf{F}^\gamma [\mathbf{B}^{xy} \rightarrow \mathbf{B}^\gamma]^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \delta \end{bmatrix}$$

### 3. Cristallographie de la pseudoélasticité

Courbes déformation-contraintes isothermes en traction uniaxiale d'un alliage CuZnAl monocristallin à différentes températures.



Relation linéaire entre  $\sigma^{A \rightarrow M}$  et la température =  
Relation de Clausius-Clapeyron généralisée



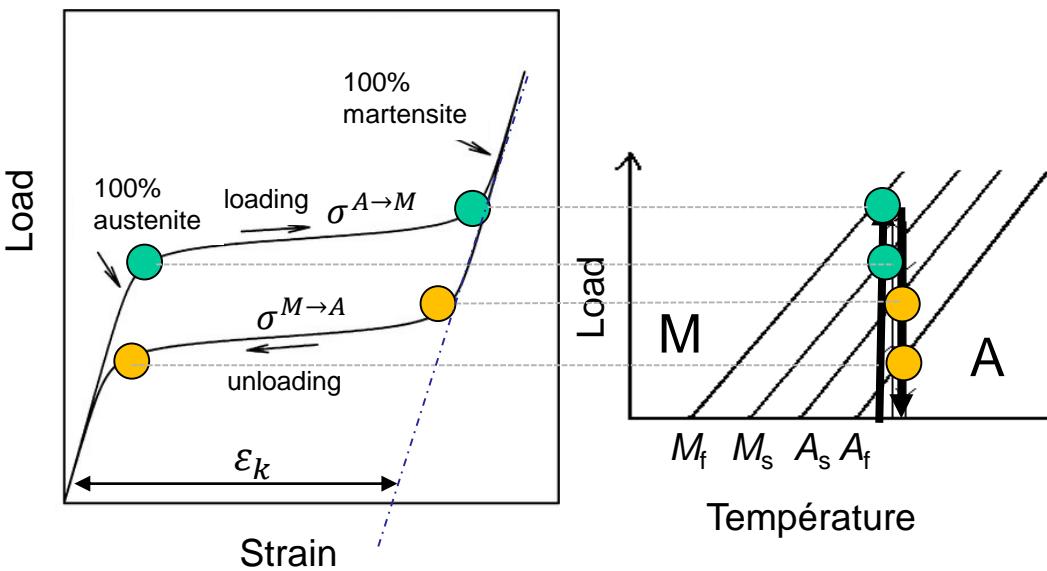
$$\frac{d\sigma^{A \rightarrow M}}{dT} = 2 \text{ MPa } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ pour CuZnAl}$$

0.5 MPa  $^\circ\text{C}^{-1}$  pour FeMnAlNi  
3.1 MPa  $^\circ\text{C}^{-1}$  pour FeNiCoAlTaB  
6.5 MPa  $^\circ\text{C}^{-1}$  pour NiTi

### 3. Cristallographie de la pseudoélasticité

La pseudoélasticité est une transformation **austénite**  $\rightarrow$  **martensite** induite par la **contrainte**. L'austénite est déstabilisée et transformée en martensite avec **sélection de variants**. Quand la charge est retirée, la martensite redevient instable et l'austénite redevient stable, et le matériau revient à sa forme originale.

Relation de Clausius-Clapeyron généralisée



$$\frac{d\sigma_x^{A \rightarrow M}}{dT} = \frac{-\Delta S_m^{A \rightarrow M}}{\varepsilon_k V_m} = cst$$

- $\Delta S_m^{A \rightarrow M}$  entropie molaire de transformation
- $V_m$  volume molaire de l'austénite
- $\varepsilon_k$  déformation lors de la transformation du variant  $k$

$$\varepsilon_k = \|(\mathbf{F}_k - \mathbf{I}) \mathbf{x}\|$$

- $\mathbf{x}$  = direction de la traction (normée)
- $\mathbf{I}$  = matrice identité
- $\mathbf{F}_k$  = matrice de distorsion du (ou des)variant  $k$  formé(s) par la traction
- $\varepsilon_k$  dépend donc du ou des variants  $k$  de distorsion, au mieux  $\varepsilon_k \approx 5 - 8\%$

### 3. Cristallographie de la pseudoélasticité

#### Démonstration

$$W = -dE_p \text{ (machine de traction)}$$

$$dU = TdS - pdV + \sigma_x A dl + \sum \mu_i dN_i$$

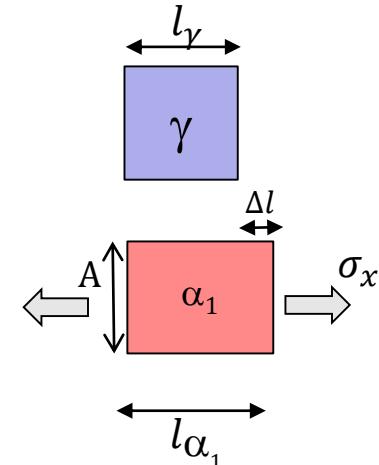
$U$  est fonction des variables extensives  $S, V, l$ :

$$\Rightarrow U = TS - pV + \sigma_x A l + \sum \mu_i N_i$$

$$\Rightarrow dU = \dots$$

$$\Rightarrow SdT - \cancel{dp} + A l d\sigma_x + \underbrace{\sum N_i d\mu_i}_{dG} = 0$$

(Gibbs-Duhem généralisé)



L'équation de Gibbs-Duhem généralisée mène directement à l'équation de Clausius-Clapeyron généralisée, en notant  $\gamma$  l'austénite et  $\alpha$  la martensite:

$$-dG_\gamma = S_\gamma dT + A l_\gamma d\sigma_x = -dG_\alpha = S_\alpha dT + A l_{\alpha_1} d\sigma_x$$

$$\text{Sachant que } \varepsilon_1 = \frac{l_{\alpha_1} - l_\gamma}{l_\gamma} = \frac{\Delta l}{l} = \frac{A \Delta l}{V}$$

$$\left. \frac{d\sigma_x^{\gamma \rightarrow \alpha}}{dT} = \frac{-\Delta S^{\gamma \rightarrow \alpha}}{\varepsilon_1 V} = \frac{-\Delta S_m^{\gamma \rightarrow \alpha}}{\varepsilon_1 V_m} \right\}$$

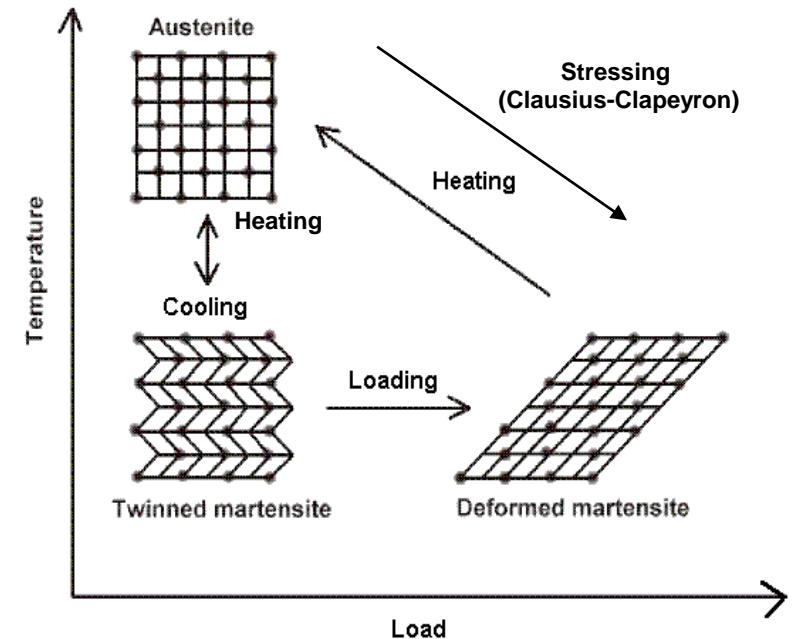
### 3. Cristallographie de la pseudoplasticité et effet mémoire

#### Pseudoplasticité / effet mémoire:

L'échantillon est déformé très facilement à  $T < M_f$  par un phénomène de **réorientation de variants** (parfois appelé démaclage, *detwinning*).

Après déformation, en chauffant l'échantillon à  $T > A_f$ , le variant de martensite sélectionné par la déformation se transforme en austénite. Cette austénite a la **même orientation** que l'austénite parente. L'échantillon revient donc « tout seul » **à sa forme originale**

**Des contraintes importantes** peuvent être générées si on chauffe de  $\Delta T$  au dessus de  $A_f$  tout en bloquant le retour à la forme originale:  $\sigma^{M \rightarrow A} = k_{cc} \Delta T$

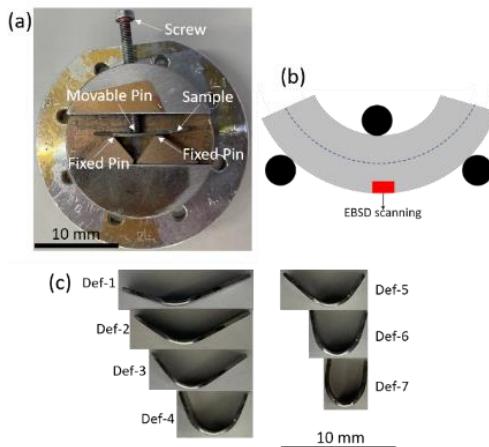


#### Effet mémoire double:

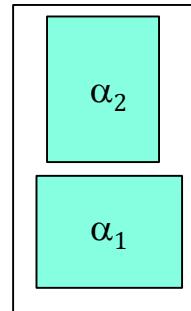
Par cyclage (“entraînement”) thermomécanique il est possible d’obtenir un changement de forme par simple changement de température (sans aide des contraintes extérieures). L’échantillon passera d’une forme basse  $T$  à une forme haute  $T$ . L’explication réside dans les contraintes résiduelles (sous forme d’empilement de dislocations) introduites pendant l’entraînement. Il est possible d’annuler cet effet en chauffant l’alliage à la température de restauration/recristallisation.

### 3. Cristallographie de la pseudoplasticité

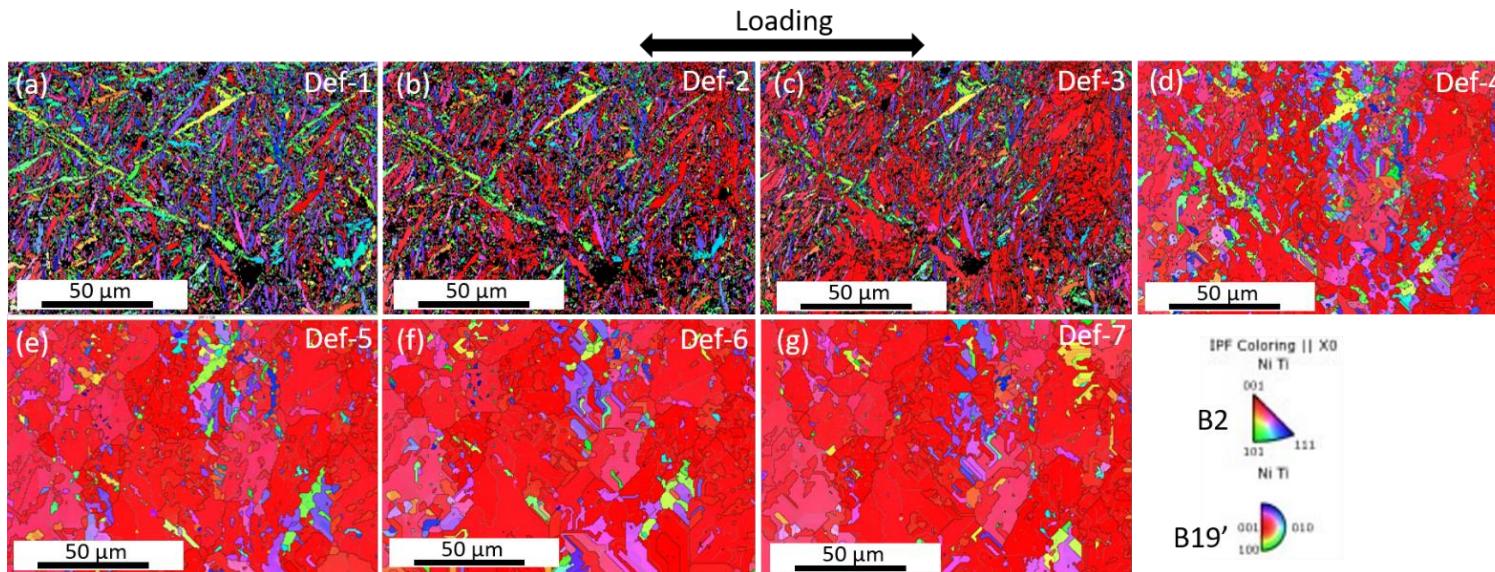
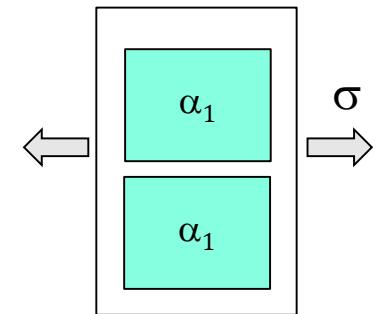
Pseudoplasticté  
par reorientation  
de variants B19'  
dans NiTi



Martensitic NiTi  
(all variants)



Martensitic NiTi  
(selected variants)

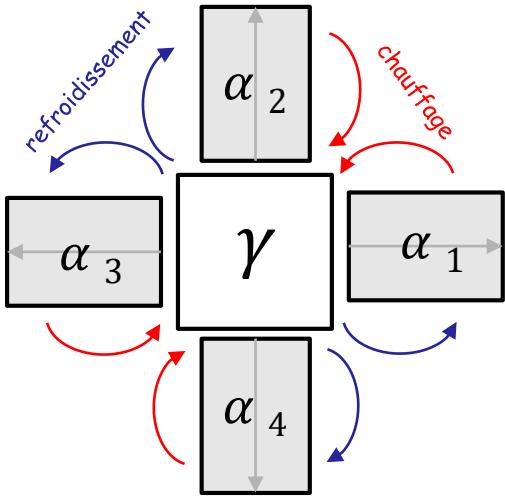


J. Xiao, C. Cayron, R. Logé, International Journal of Plasticity 159 (2022) 103468

### 3. Cristallographie de l'effet mémoire

L'effet mémoire provient du fait que la martensite, quelque soit le variant qui a été sélectionné, formera par chauffage une austénite qui a la même orientation que l'austénite parente. Cette propriété est due à la relation de **groupe à sous-groupe** entre l'austénite et la martensite.

#### Effet mémoire

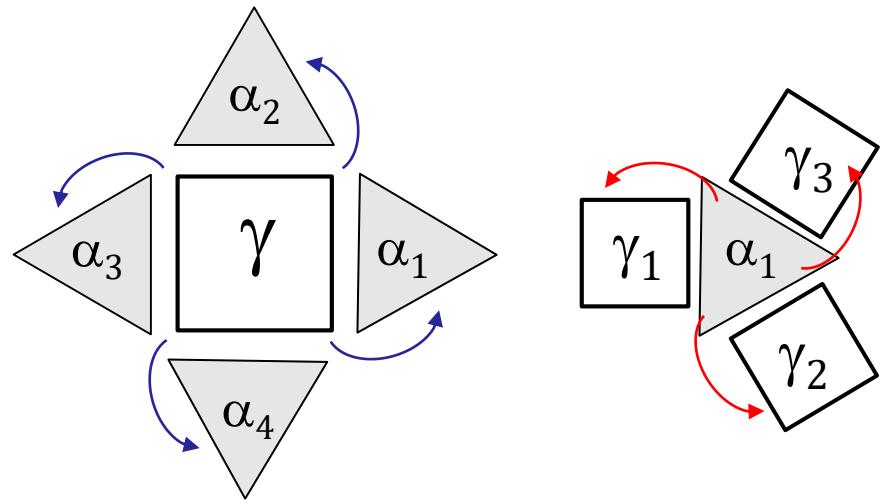


$$N^\alpha = \frac{|\mathbf{G}^\gamma|}{|\mathbf{H}^\gamma|}$$
$$N^\gamma = \frac{|\mathbf{G}^\alpha|}{|\mathbf{H}^\alpha|} = 1$$

à cause  $\mathbf{H}^\alpha = \mathbf{G}^\alpha$

Si le groupe de symétries de la phase fille  $\alpha$  est un sous-groupe des symétries de la phase parente  $\gamma$ , seule l'orientation de  $\gamma$  originale pourra être générée par cyclage  $\gamma$  (refroid.  $\Leftrightarrow$  chauf.) =  $\gamma$  (original)

#### Pas d'effet mémoire



Si le groupe de symétries de la phase fille  $\alpha$  n'est pas un sous-groupe des symétries de la phase parente  $\gamma$ , de nouvelles orientations de  $\gamma$  pourront être générées par cyclage  $\gamma$  (refroid.  $\Leftrightarrow$  chauf.) =  $\gamma$  (original)

Commercial SMA materials systems	NiTi-based	Cu-based	Fe-based
Specific examples of alloys	NiTi, NiTiCu, NiTiNb, NiTiAg	CuAlMn, CuAlMnZr, CuAlNi, CuZnAl	FeNiCoAlTaB, FeMnAlNi, FeMnSi
<b>SME characteristics</b>			
Transformation range (°C)	-200 to +200	-200 to +200	-200 to +150
Hysteresis (°C)	2-50	5-40	
$d\sigma^{\text{AM}}/dT$ (MPa/°C)	6.0-8.0	1.5-3.5	0.5-3.0
Specific entropy (J/kg) C <sup>-1</sup>	12-32	7-9	
Maximum overheating temperature (°C)	400	300	
Maximum one way memory (%)	6-10	2-8.5	4-13
Typical two-way memory (%)	2.5-3	1-2	
Maximum recovery stress (MPa)	600-900	400-700	400
Typical operating stress (MPa)	100-130	40-70	
Typical number of thermal cycles	$>10^5$	$>10^4$	
SMA functional fatigue, strain (%)	6-8	4-6	
$N < 10^2$	6-8	4	
$N < 10^5$	2-4		
$N < 10^7$	0.5		
Damping capacity (SDC %)	15-20	30-85	
<b>Physical properties</b>			
Density (kg/m <sup>3</sup> )	6400-6500	7100-8000	7200-7500
Melting temperature (°C)	1250-1300	950-1050	1350
Specific heat (J/kg C)	450-520	390-440	550
Latent heat p.t. (kJ/kg)	12-28	4-7	
Thermal conductivity (W/m C)	18 (A) 8.6-10 (M)	30-120 (A)	8.5 (A)
Thermal expansion coefficient ( $10^{-6} \cdot 1/\text{C}$ )	6.6-11	17	17
Electrical resistivity	0.5-1.1	0.07-0.14	1.0-1.3

Commercial SMA materials systems	NiTi-based	Cu-based	Fe-based
<b>Mechanical properties</b>			
Young modulus (GPa) austenite	65-75	70-100	140-200
Effective stiffness (GPa) martensite	30-90		
Poisson coefficient	0.34	0.34	0.36
UTS (fully annealed) (MPa)	900	400	
UTS (cold worked) (MPa)	1900	500-900	700-1000
Conventional yield $Y_{0.2}$ austenite (MPa)	100-800	150-400	200-400
Elongation fracture (fully annealed) (%)	20-60	-	-
Elongation fracture (cold worked) (%)	15-25	8-15	16-30
Structural fatigue $N = 10^6$ (MPa)	350	270-350	
Grain size (m $\times 10^{-6}$ )	1-100	25-150	
<b>Other</b>			
Corrosion resistance	Excellent	Fair-good	
Biological compatibility	Excellent	Bad	Bad
Melting, casting, and composition control	Difficult (very strict)	Fair	
Forming (rolling, extrusion)	Difficult	Easy-difficult	
Cold-working	Fair	Fair-difficult	
Machinability	Difficult	Good	Good
Cost ratio	100	1-20	8-12

# Résumé

---

- **Pseudoélasticité** = grande déformation réversible sous contrainte (8%) par transformation de l'austénite en martensite avec sélection de variants.
- La formule de **Clausius-Clapeyron** généralisée dit comment varie la contrainte qui déclenche l'effet pseudoélastique en fonction de la température 
$$\frac{d\sigma_x^{A \rightarrow M}}{dT} = \frac{-\Delta S_m^{A \rightarrow M}}{\varepsilon_k V_m}$$
- Les alliages à mémoire de forme, en plus de leurs extraordinaires propriétés mécaniques montrent un effet **élastocalorique** étudié pour de futurs systèmes de refroidissement.
- **Pseudoplasticité** = déformation non réversible *sous contrainte* par réorientation des variants de martensite.
- **Effet mémoire** = la déformation pseudoplastique est réversible *par chauffage* au dessus de  $A_f$ .
- Cette réversibilité provient de la relation de groupe à sous-groupe entre l'austénite et la martensite. Un seul et unique variant d'austénite peut être créé par chauffage d'un ou de plusieurs variants de martensite  $N^A = \frac{|G^M|}{|H^M|} = 1$