



**HAL**  
open science

# Elaboration et caractérisation d'alliages biocompatibles Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques et à mémoire de forme

Emmanuel Bertrand

► **To cite this version:**

Emmanuel Bertrand. Elaboration et caractérisation d'alliages biocompatibles Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques et à mémoire de forme. Matériaux. INSA de Rennes, 2011. Français. NNT: . tel-00992728

**HAL Id: tel-00992728**

**<https://theses.hal.science/tel-00992728>**

Submitted on 20 May 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE INSA Rennes**  
*sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne*  
pour obtenir le titre de  
**DOCTEUR DE L'INSA DE RENNES**  
*Spécialité : Sciences des Matériaux*

présentée par  
**Emmanuel Bertrand**  
**ECOLE DOCTORALE**  
*Sciences de la Matière*

**Elaboration et  
caractérisation d'alliages  
biocompatibles Ti-Ta-Nb  
présentant des propriétés  
superélastiques et à  
mémoire de forme**

**Thèse soutenue le 02.11.2011**  
devant le jury composé de :

**Etienne Patoor**

Professeur des Universités – ENSAM Metz / *rapporteur*

**Jean-Bernard Vogt**

Professeur des Universités – ENSC Lille / *rapporteur*

**Yves Bréchet**

Professeur des Universités – Institut Polytechnique de Grenoble / *examineur*

**Maryline Guilloux-Viry**

Professeur des Universités - Université Rennes 1 / *examineur*

**Doina Gordin**

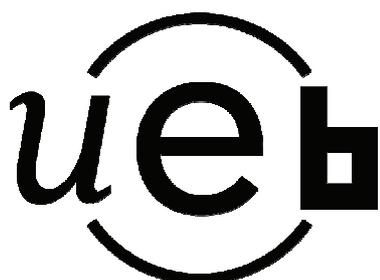
Maître de conférences - INSA Rennes / *examineur*

**Thierry Gloriant**

Professeur des Universités - INSA Rennes / *Directeur de thèse*

# Elaboration et caractérisation d'alliages biocompatibles Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques et à mémoire de forme

Emmanuel Bertrand



En partenariat avec



## REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé à l'INSA de Rennes au sien de l'équipe Chimie-Métallurgie appartenant à l'unité mixte de recherche Sciences Chimiques de Rennes (UMR6226). Je tiens à remercier particulièrement le professeur Thierry Gloriant et Doina Gordin pour m'avoir encadré durant ces trois années et pour la confiance qu'ils m'ont accordée. Je leur suis très reconnaissant de la possibilité qu'ils m'ont offerte de présenter mes résultats lors de workshops en Roumanie ou à la conférence "Titanium" à Beijing. Ces moments ont été pour moi très formateurs, tant par leur richesse scientifique que par la découverte culturelle.

Je remercie vivement Monsieur Yves Bréchet professeur à l'Institut Polytechnique de Grenoble et membre de l'Académie des Sciences de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Mes remerciements vont également à Monsieur Jean-Bernard Vogt, professeur à l'Ecole Nationale de Chimie de Lille et Monsieur Etienne Patoor, professeur à l'ENSAM de Metz pour avoir accepté la responsabilité d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie aussi Madame Maryline Guilloux-Viry, professeur à l'Université Rennes I pour avoir accepté d'être examinatrice. Je suis très heureux de l'intérêt que les membres du jury ont accordé à ce travail.

Cette thèse n'aurait jamais été ce qu'elle est sans la présence de Philippe Castany, maître de conférences dans notre laboratoire. Au-delà des connaissances qu'il m'a apportées en microscopie électronique en transmission ou en cristallographie, Philippe a su me transmettre, par ses critiques constructives et toutes les discussions que nous avons pu avoir, la rigueur et l'ouverture d'esprit qui sont nécessaires au métier d'enseignant-chercheur.

Je tiens à exprimer tout ma reconnaissance aux personnels techniques du laboratoire pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée. Denis Laillé et Sandrine Geffroy m'ont apporté une aide inestimable pour l'élaboration des alliages et l'utilisation des nombreuses techniques expérimentales du laboratoire. Je remercie également Nadine Brié pour sa bonne humeur et ses conseils avisés.

Je souhaite aussi remercier Annie Guillou et Isabelle Thibon pour m'avoir permis d'enseigner des travaux pratiques de métallurgie. Ce fut un réel plaisir d'enseigner à des étudiants aussi motivés que motivants.

Ce travail ayant été réalisé dans le cadre d'un projet international, je tiens à remercier tous les partenaires du projet avec qui ce fut un plaisir d'interagir. Mes remerciements vont en particulier à Madame Doina Raducanu, professeur à l'université polytechnique de Bucarest et coordinatrice de ce projet, Monsieur Dan Cojocaru, Dan Ioan et Madame Anna Cimpean.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu interagir de façon informelle comme Monsieur Pascal Laheurte, maître de conférences à l'Université de Metz qui transmettent leur passion avec une motivation sans faille.

Mille mercis à toute l'équipe du centre commun de mécanique de l'INSA pour la réalisation des éprouvettes et micro-éprouvettes de traction qui m'ont tant servi durant cette thèse. Je tiens à féliciter Patrick Weber et Laurent Grégoire pour leur disponibilité et leur motivation à apporter des solutions à nos problèmes. Disposer d'un service aussi motivé et efficace est une chance pour l'INSA.

Je tiens à remercier l'équipe du CMEBA (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse) l'université de Rennes 1 et en particulier Isabelle Péron pour le travail réalisé en EBSD. C'était à chaque fois un plaisir de venir le mardi après-midi.

Merci enfin à Maryline Cornen pour tout qu'elle apporte au laboratoire tant par l'étendue de ses connaissances scientifiques que par son grand sens de l'humour. Je la remercie sincèrement d'avoir trouvé le temps de me former à l'enseignement et d'aller faire de l'EBSD à Nantes. (A Nantes, on a eu été faire de l'EBSD ! - avec l'accent s'il vous plait)

Je remercie aussi Magali Besse, devenue entre-temps Magali Boulay, pour m'avoir permis de suivre le chemin qu'elle a tracé lors de sa thèse. Ces deux années de collaboration m'ont été plus qu'utiles et sont passées beaucoup trop vite. J'ai aussi beaucoup apprécié notre participation à la conférence à Lausanne - placée sous le signe de la chance.

Je souhaite remercier tous les thésards avec qui j'ai pu discuter et qui ont beaucoup contribué ou contribuent toujours à l'ambiance dans le laboratoire : Fan, Andry, Matthieu, Valérie, Cécile, Yang. Merci aussi à "petit Fred", Jacques, Wafa, Andreea et Cristiana et aux stagiaires de passage dans le laboratoire.

Enfin, je pense beaucoup au soutien apporté par ma mère Jacqueline, mon frère Camille et ma sœur Floriane. Ils sont pour beaucoup dans la réussite de cette thèse.

Mes plus vives pensées vont à Aurore qui partage ma vie depuis de nombreuses années (et pour de plus nombreuses années encore !), pour ses encouragements et le bonheur qu'elle m'apporte tous les jours.

Il y aura toujours un grand absent auquel je pense particulièrement dans ces moments importants et qui m'a tant apporté tant de choses quand il était là. Je pense à mon père Pierrick qui est parti beaucoup trop tôt et qui me manque tellement.

*"L'imagination est plus importante que le savoir." - Albert Einstein*

# Table des matières

<b>Introduction Générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I Etude bibliographique .....</b>	<b>6</b>
1. Introduction .....	6
2. Les matériaux pour les applications biomédicales .....	7
2.1. Généralités.....	7
2.2. Les caractéristiques d'un biomatériau .....	8
2.3. Les biomatériaux métalliques sans titane .....	9
2.4. Les alliages de titane pour les applications biomédicales .....	9
2.5. L'intérêt des alliages $\beta$ -métastables .....	11
3. Le titane et ses alliages .....	11
3.1. Les phases stables du titane pur .....	12
3.2. Influence des éléments d'addition .....	13
3.3. Classification des alliages de titane .....	15
4. Les phases métastables des alliages de titane .....	18
4.1. Les phases oméga.....	18
4.2. La phase $\beta'$ .....	23
4.3. La martensite $\alpha''$ .....	23
5. De la transformation martensitique à la superélasticité et l'effet mémoire de forme .....	28
5.1. Les températures caractéristiques de la transformation martensitique .....	28
5.2. La transformation martensitique sous contrainte.....	29
5.3. L'effet superélastique .....	30
5.4. L'effet mémoire de forme simple sens .....	31
5.5. L'effet superthermique .....	34
5.6. Effet caoutchoutique, effet amortissant .....	35
5.7. Les familles d'alliages à mémoire de forme industrialisés.....	36
6. Conception d'alliages $\beta$ -métastables superélastiques .....	37
6.1. Approche énergétique : la méthode de Morinaga.....	37
6.2. Les mécanismes de déformation plastique .....	38
Références bibliographiques .....	41
<b>Chapitre II Techniques expérimentales.....</b>	<b>48</b>
1. Elaboration et traitements thermomécaniques .....	48
1.1. Four à induction en semi-lévitacion magnétique .....	48

## Table des matières

---

1.2.	Traitements thermomécaniques.....	50
2.	Caractérisation systématique .....	52
2.1.	Microscope optique .....	52
2.2.	Diffraction des rayons X .....	53
2.3.	Essais de traction conventionnels et cycliques .....	55
3.	Caractérisation avancée .....	58
3.1.	Texture cristallographique par diffraction des rayons X .....	58
3.2.	Microscope électronique à balayage (MEB) .....	59
3.3.	Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).....	59
3.4.	Analyse mécanique dynamique (DMA).....	61
3.5.	Microscope électronique en transmission (MET) .....	63
4.	Biocompatibilité : préparation d'échantillons .....	64
	Références bibliographiques .....	65
<b>Chapitre III</b>	<b>Etude d'alliages Ti-25Ta-xNb : résultats préliminaires .....</b>	<b>68</b>
1.	Introduction .....	68
2.	Protocole thermomécanique .....	69
3.	Etude des alliages Ti-25Ta-xNb $x=\{24 ; 25\}$ .....	70
3.1.	Microscopie optique.....	70
3.2.	DRX .....	71
3.3.	Texture .....	73
3.4.	Caractérisation mécanique .....	75
3.5.	Caractérisation structurale après traction .....	82
4.	Etude des alliages Ti-25Ta-xNb $x= \{23 ; 22 ; 20\}$ .....	84
4.1.	Microscopie optique.....	84
4.2.	Diffraction des Rayons X et texture .....	86
4.3.	Caractérisation mécanique .....	89
4.4.	Caractérisation structurale après traction .....	93
5.	Etude de l'alliage Ti-25Ta-30Nb .....	95
5.1.	Microscopie optique et DRX.....	95
5.2.	Caractérisation mécanique .....	96
5.3.	Caractérisation structurale après traction .....	96
6.	Conclusion .....	97
	Références bibliographiques .....	99
<b>Chapitre IV.</b>	<b>Caractérisation avancée des alliages à mémoire de forme .....</b>	<b>102</b>
1.	Introduction .....	102
2.	Microscopie électronique en transmission .....	103
2.1.	Microstructure .....	103

## Table des matières

---

2.2.	Pseudo-parois d'antiphase .....	104
2.3.	Origine des pseudo-parois d'antiphase .....	105
3.	EBSD : le paradoxe de la martensite .....	108
4.	Mesure des températures de retour en forme .....	111
4.1.	Description du protocole expérimental .....	111
4.2.	Résultats expérimentaux .....	112
4.3.	Aspect dynamique de la transformation martensitique .....	116
4.4.	Répétabilité de l'effet mémoire de forme.....	117
4.5.	Phase $\omega_{iso}$ et vitesse de refroidissement.....	120
5.	Conclusion .....	123
	Références bibliographiques .....	125
<b>Chapitre V Etude de la transformation martensitique dans le Ti-25Ta-25Nb par DMA .....</b>		<b>128</b>
1.	Introduction .....	128
2.	Mesure des températures de transformation martensitique par DMA : essais préliminaires en flexion	129
2.1.	Rappels sur la transformation martensitique .....	129
2.2.	Principe de la mesure .....	129
2.3.	Résultats .....	131
2.4.	Dérive des températures avec le nombre de cycles .....	132
2.5.	Les limites de l'essai en flexion .....	134
3.	Mesure des températures de transformation martensitique : essais en traction.....	135
3.1.	Dimensionnement des éprouvettes .....	135
3.2.	Texture des éprouvettes de traction .....	135
3.3.	Protocole de mesure .....	137
3.4.	Résultats et discussion.....	138
3.5.	Analogie avec les courbes de traction .....	146
4.	Conclusion .....	148
	Références bibliographiques .....	149
<b>Chapitre VI Etude des mécanismes de déformation plastique.....</b>		<b>152</b>
1.	Introduction .....	152
2.	Le maillage.....	153
2.1.	Identification du système de maillage .....	153
2.2.	Relation entre joints $\Sigma 11$ et maillage $\{332\}\langle 113\rangle$ .....	155
3.	Application du critère de Schmid au maillage .....	156
3.1.	Le maillage : un mécanisme de déformation polaire .....	156
3.2.	Construction du modèle .....	158
3.3.	Application aux cartographies EBSD.....	159
4.	Compétition entre systèmes de maillage dans le Ti-25Ta-24Nb.....	162

## Table des matières

---

5.	Microscopie électronique en transmission .....	166
5.1.	Etude du glissement .....	166
5.2.	Instabilité de la martensite sous le faisceau d'électrons .....	167
6.	Conclusion .....	168
	Références bibliographiques .....	169
	<b>Conclusion générale et Perspectives .....</b>	<b>170</b>

# Introduction Générale

Parmi les alliages métalliques utilisés dans le domaine médical, les alliages de titane se sont toujours distingués par leur excellente biocompatibilité, notamment en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques et grâce à leur capacité à former spontanément une couche de passivation stable et bioinerte. Ils constituent un matériau de choix comme substitut osseux pour une prothèse et sont aussi implantés sous forme de plaque ou de vis.

A cause de l'augmentation de la durée de service des matériaux implantés dans le corps qui découle de l'augmentation de l'espérance de vie, la biocompatibilité des alliages métalliques utilisés dans le domaine biomédical doit être pensée à plus long terme, tant du point de vue chimique que mécanique.

Deux des alliages de titane les plus utilisés sont le Ti-6Al-4V ou TA6V comme substitut osseux et le Ni-Ti en tant qu'alliage à mémoire de forme pour des dispositifs fonctionnels.

Le Ti-6Al-4V est un alliage qui a été développé pour des applications aéronautiques, il possède d'excellentes propriétés mécaniques et une très bonne résistance à la corrosion. Cependant, les éléments d'addition utilisés, l'aluminium et le vanadium, sont réputés cytotoxiques et la présence en faible proportion de ces éléments remet en cause la biocompatibilité à long terme de cet alliage. L'autre limitation de cet alliage est d'ordre mécanique. En effet, son module d'élasticité (114 GPa) est trop élevé par rapport à celui de l'os (environ 30 GPa). Une utilisation de cet alliage comme substitut osseux provoque alors le phénomène de « stress shielding » qui a pour conséquence une dégradation du tissu osseux situé à l'interface os/implant et une réduction de la durée de service de la prothèse.

Les alliages Nickel-Titane comme le Nitinol<sup>®</sup> sont des alliages intermétalliques avec une teneur en nickel proche de 50 at.%. Selon leur composition exacte et les traitements thermiques appliqués, ces alliages présentent un effet superélastique ou un effet mémoire de forme, ce qui autorise un large panel d'applications : arcs orthodontiques, cathéters, stents, agrafes à mémoire de forme etc. Ces propriétés découlent d'une transformation martensitique thermoélastique qui peut être induite sous contrainte ou par l'effet de la température. Bien que ces alliages possèdent une bonne tenue à la corrosion, leur forte teneur en nickel, élément allergène et cytotoxique, limite leur utilisation sur de longues périodes. De plus, la combinaison d'une composition intermétallique et d'un effet superélastique ou mémoire de forme rend ces alliages extrêmement difficiles à usiner ou à mettre en forme.

De ce fait, les recherches consistant à élaborer des alliages de titane sans nickel qui présentent les caractéristiques de superélasticité et de mémoire de forme des alliages Ni-Ti ont été intensément développées ces dernières années. Dans ce domaine, les alliages de titane  $\beta$ -métastables, se sont avérés être les candidats les plus prometteurs. En effet, pour une teneur en éléments bétagènes judicieusement choisie, la phase  $\beta$  de ces alliages, qui aura été retenue préalablement par trempe, peut être transformée en martensite  $\alpha''$  sous l'effet d'une contrainte extérieure et donc présenter un effet superélastique tout comme les alliages titane-nickel. De plus, l'existence de cette transformation sous contrainte contribue à abaisser le module apparent de ces alliages. Enfin, ces alliages peuvent être élaborés à partir de titane et d'éléments bétagènes parfaitement biocompatibles comme le tantale, le niobium ou le molybdène et sont très faciles à mettre en œuvre comme la plupart des alliages beta.

Ainsi, les études sur des alliages de titane  $\beta$ -métastables pour les applications dans le domaine médical se sont multipliées. Parmi les études récentes, ce sont surtout les groupes japonais qui se distinguent dans ce domaine avec par exemple les alliages Ti-Nb-Ta-Zr à bas module développés par M. Niinomi de l'Institute for Materials Research de Sendai ou les alliages superélastiques Ti-Nb proposés par le groupe de Miyazaki à l'Université de Tsukuba.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet Européen bilatéral franco-roumain du programme MNT ERA-Net qui a été labélisé EUREKA (E!4482) : *NanoBioAll project* : « *Advanced Metallic Biomaterials, Nano-structured, for Implantable Medical Devices* ». L'objectif est d'obtenir de nouveaux alliages issus du système ternaire Ti-Ta-Nb susceptibles de posséder des propriétés superélastiques ou à mémoire de forme pour des applications médicales. Les alliages de titane  $\beta$ -métastables qui ont été élaborés dans le cadre de ce travail de thèse ont la particularité d'être riches en tantale. En effet, c'est l'élément bétagène qui est réputé pour avoir la meilleure résistance à la corrosion.

Les alliages qui ont été élaborés ont été utilisés par les différents partenaires du projet, roumains et français, pour réaliser, entre autres, des tests de biocorrosion (Institute of Physical Chemistry, Bucarest, Roumanie), des évaluations de la biocompatibilité *in vitro* (Université de Bucarest, Roumanie) et des traitements de surface par implantation ionique (Quertech Ingénierie, Caen, France). Dans ce travail, nous aborderons uniquement l'aspect métallurgique de ces alliages, de l'élaboration à la caractérisation microstructurale et mécanique.

Dans un premier temps, mon travail a été consacré à l'élaboration d'alliages Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques en m'appuyant sur le potentiel d'élaboration du laboratoire. La transformation martensitique qui régit cet effet superélastique a été étudiée par une technique de caractérisation nouvelle dans notre laboratoire : l'analyse mécanique dynamique. Nous avons consacré la suite de cette étude à l'effet mémoire de forme que peut présenter cette famille d'alliages. En effet, si les études concernant les effets superélastiques de ce type d'alliages sont très nombreuses, très peu s'intéressent à l'effet mémoire de forme qui pourrait pourtant permettre la fabrication de nombreux dispositifs fonctionnels. Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude des mécanismes de déformation plastique de ces alliages qui expliquent leur très bonne déformabilité à froid.

Ce mémoire de thèse est articulé autour de six chapitres.

Après quelques généralités sur les biomatériaux et les alliages de titane, le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique des alliages de titane. Une attention particulière sera accordée aux alliages  $\beta$ -métastables ainsi qu'à la description de l'effet superélastique et de l'effet mémoire de forme.

Les techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation structurale et mécanique utilisées dans le cadre de cette thèse seront décrites dans le deuxième chapitre de cette thèse.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation systématique qui a été effectuée sur l'ensemble des compositions élaborées. Ce chapitre permet d'effectuer un classement des compositions en fonction de leur microstructure et des propriétés mécaniques qui en découlent.

Dans le quatrième chapitre, les compositions qui sont susceptibles de présenter un effet mémoire de forme sont étudiées. Cette étude a été l'occasion de mettre en place des protocoles expérimentaux originaux et de mettre en évidence la complexité de la transformation martensitique dans les alliages de titane  $\beta$ -métastables.

La transformation martensitique responsable de l'effet superélastique a été caractérisée en profondeur par la technique d'analyse mécanique dynamique au cinquième chapitre. Cette technique a permis de mettre en évidence plusieurs sources d'amortissement mécanique dans ces alliages.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude des mécanismes de déformation plastique qui interviennent cette famille d'alliage. Une grande importance a été accordée au maillage qui a été analysé en utilisant un critère de Schmid adapté à ce mécanisme de déformation. Le glissement a quant à lui été étudié par microscopie électronique en transmission.



## Chapitre I-Etude bibliographique

1.	Introduction.....	6
2.	Les matériaux pour les applications biomédicales .....	7
2.1.	Généralités.....	7
2.2.	Les caractéristiques d'un biomatériau .....	8
2.3.	Les biomatériaux métalliques sans titane .....	9
2.4.	Les alliages de titane pour les applications biomédicales .....	9
2.5.	L'intérêt des alliages $\beta$ -métastables .....	11
3.	Le titane et ses alliages .....	11
3.1.	Les phases stables du titane pur .....	12
3.2.	Influence des éléments d'addition .....	13
3.3.	Classification des alliages de titane .....	15
4.	Les phases métastables des alliages de titane .....	18
4.1.	Les phases oméga.....	18
4.2.	La phase $\beta'$ .....	23
4.3.	La martensite $\alpha''$ .....	23
5.	De la transformation martensitique à la superélasticité et l'effet mémoire de forme .....	28
5.1.	Les températures caractéristiques de la transformation martensitique .....	28
5.2.	La transformation martensitique sous contrainte.....	29
5.3.	L'effet superélastique .....	30
5.4.	L'effet mémoire de forme simple sens .....	31
5.5.	L'effet superthermique .....	34
5.6.	Effet caoutchoutique, effet amortissant .....	35
5.7.	Les familles d'alliages à mémoire de forme industrialisés.....	36
6.	Conception d'alliages $\beta$ -métastables superélastiques .....	37
6.1.	Approche énergétique : la méthode de Morinaga.....	37
6.2.	Les mécanismes de déformation plastique .....	38
	Références bibliographiques .....	41

# Chapitre I Etude bibliographique

## 1. Introduction

Le titane fut mis en évidence pour la première fois en 1791 par le minéralogiste et pasteur anglais William Gregor qui réussit à isoler un oxyde impur de titane qu'il appela le ménachanite. Le titane doit son nom au chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth qui l'a découvert indépendamment en 1795 en examinant les propriétés physico-chimiques du rutile. Il fut isolé sous sa forme métallique en 1825 par Berzelius [1].

Il faudra attendre le début des années 1940 et le procédé de Kroll pour pouvoir extraire le titane à une échelle industrielle. De nos jours, les premiers consommateurs de titane sont toujours l'aéronautique et l'aérospatiale (voir Tableau I-1), même si d'autres marchés comme l'architecture, l'industrie chimique, le sport et le biomédical sont fortement en croissance.

MARCHE APPLICATIF	CONSOMMATION (tonnes)
Aéronautique civile	20000-24000
Aéronautique militaire	9000-1200
Energie/chimie	22000-25000
Sport & loisirs	3000
Batiment	500
Médical	800
Autres (dont lunetterie)	1000
<b>TOTAL</b>	<b>58000-69000</b>

Tableau I-1 Répartition par secteurs du marché mondial du titane en 2005 [2, 3]

Le titane reste un matériau cher par rapport à d'autres métaux utilisés dans l'industrie mais il présente de nombreux avantages qui le rendent incontournable dans l'industrie depuis les années 1950. Du point de vue mécanique, le titane possède une résistance spécifique (rapport de la résistance en traction sur la densité) très élevée pour des températures inférieures à 350°C, ce qui explique l'intérêt qui lui est porté en aéronautique. De plus, il possède une très bonne résistance à la corrosion et à l'érosion qu'il tient de sa capacité à se passiver en formant un oxyde stable et biocompatible.

Ces propriétés font du titane un des métaux les plus performants pour des applications biomédicales. Néanmoins, certains alliages de titane sont sujets à controverse quant à leur biocompatibilité à long terme du fait de l'utilisation d'éléments d'addition non biocompatibles. De plus, le module d'élasticité du titane, bien qu'il soit assez faible par rapport à d'autres alliages biocompatibles (environ 100 GPa), est encore trop élevé par rapport à celui de l'os (environ 30 GPa).

La nouvelle génération d'alliages de titane pour applications biomédicales doit donc être constituée uniquement d'éléments parfaitement biocompatibles ; les propriétés mécaniques recherchées doivent être adaptées à l'application visée, ce qui implique de diminuer le module d'élasticité.

Ce chapitre a pour but de présenter un état de l'art concernant les biomatériaux et les alliages de titane pour le domaine biomédical. Quelques notions sur le titane et ses alliages sont ensuite développées avec une grande importance accordée aux phases hors-équilibre des alliages  $\beta$ -métastables. Les effets superélastiques et mémoire de forme sont ensuite décrits via une étude de la transformation martensitique. Pour conclure ce chapitre, une méthode théorique de conception d'alliages de titane superélastiques et les mécanismes de déformation des alliages de titane  $\beta$ -métastables seront présentés.

## 2. Les matériaux pour les applications biomédicales

### 2.1. Généralités

Un biomatériau a été défini lors de la conférence de Chester de la Société Européenne des Biomateriaux en 1986 de la façon suivante : « matériau non vivant utilisé dans un dispositif médical destiné à interagir avec des systèmes biologiques ». Le champ d'application des biomatériaux couvre de nombreux domaines tels que l'ophtalmologie, l'odontologie, la chirurgie orthopédique, la cardiologie... [4]

Williams a recensé les propriétés d'un biomatériau (Tableau I-2a) pouvant influencer la réponse de l'organisme [5]. Les principaux facteurs qui doivent être étudiés pour des alliages métalliques sont leur microstructure, leurs propriétés de surface et surtout leur tenue en corrosion ainsi que le profil de relargage ionique en conditions d'utilisation.

Bulk material composition, micro- (or nano)-structure, morphology
Crystallinity and crystallography
Elastic constants
Water content, hydrophobic-hydrophilic balance
Macro-, micro-, nano-porosity
Surface chemical composition, chemical gradients, surface molecular mobility
Surface topography
Surface energy
Surface electrical/electronic properties
Corrosion parameters, ion release profile, metal ion toxicity (for metallic materials)
Degradation profile, degradation product form and toxicity (for polymeric materials)
Leachables, additives, catalysts, contaminants and their toxicity (for polymeric materials)
Dissolution/degradation profile, degradation product toxicity (for ceramic materials)
Wear debris release profile

(a)

Material	Applications
Titanium alloys	Dental implants, femoral stems, pacemaker cans, heart valves, fracture plates, spinal cages
Cobalt-chromium alloys	Bearing surfaces, heart valves, stents, pacemaker leads
Platinum group alloys	Electrodes
Nitinol	Shape memory applications
Stainless steel	Stents, orthopaedic implants
Alumina	Bearing surfaces
Calcium phosphates	Bioactive surfaces, bone substitutes
Carbon	Heart valves
UHMW polyethylene	Bearing surfaces
PEEK	Spinal cages
PMMA	Bone cement, intraocular lenses
Silicones	Soft tissue augmentation, insulating leads, ophthalmological devices
Polyurethane	Pacemaker lead insulation
Expanded PTFE	Vascular grafts, heart valves
Polyester textile	Vascular grafts, heart valves
SBS <sup>a</sup>	Drug eluting stent coating

(b)

Tableau I-2 Facteurs influençant la réponse de l'organisme hôte (a) et champ d'application des principaux biomatériaux (b) [5]

En fonction des applications visées, une multitude de biomatériaux peuvent être utilisés. On distingue parmi eux :

- les céramiques
- les polymères synthétiques
- les biomatériaux d'origine naturelle
- les biomatériaux métalliques

Nous nous intéresserons principalement aux applications visées par les aciers inoxydables, les alliages de titane existants, et enfin le Nitinol (Tableau I-2 b).

## **2.2. Les caractéristiques d'un biomatériau**

La caractérisation d'un biomatériau se décline principalement selon trois notions : la biocompatibilité, la biointégration et la biofonctionnalité.

- La biocompatibilité est la capacité du matériau à ne pas induire de réponse inappropriée de l'organisme, par action directe du matériau ou de ses produits de dégradation. Cette notion est associée aux propriétés chimiques et à la tenue en corrosion du matériau dans le milieu hôte.
- La biointégration caractérise l'aptitude du matériau à être colonisé par des cellules vivantes. Elle dépend principalement de l'état de surface du biomatériau, notamment la rugosité.
- La biofonctionnalité est la capacité du matériau à remplir la fonction pour laquelle il a été implanté ; elle dépend beaucoup des propriétés mécaniques du biomatériau utilisé.

La caractérisation de la biocompatibilité d'un matériau métallique consiste principalement à évaluer la quantité et la toxicité des produits de corrosion (oxydes, ions) qui sont formés durant sa période d'utilisation. Deux pistes peuvent être employées pour obtenir des résultats satisfaisants : l'utilisation d'alliages de métaux nobles (or, argent, platine...) ou de matériaux formant rapidement une couche de passivation stable (aciers inoxydables, alliages cobalt-chrome, alliages de titane...).

La biointégration d'un matériau métallique dépend peu du matériau en tant que tel mais plus de son état de surface. De nombreux traitements de surface peuvent être utilisés pour l'augmenter comme le dépôt d'oxydes ou de nitrures.

Dans le cas où un matériau métallique est utilisé comme substitut osseux, sa biofonctionnalité sera d'autant meilleure que ses constantes élastiques (module d'Young notamment) sont proches de celles de l'os remplacé. Le module d'Young des métaux étant généralement très supérieur à celui de l'os, l'amélioration de la biofonctionnalité d'un matériau métallique passe par la recherche d'un module d'Young toujours plus bas. Le module peut être abaissé en utilisant des matériaux poreux mais au détriment de la résistance mécanique [6].

### 2.3. Les biomatériaux métalliques sans titane

Les premiers biomatériaux à avoir été utilisés sont les aciers inoxydables, les alliages cobalt-chrome puis les alliages nickel-chrome. Tous ces matériaux ont en commun une excellente résistance à la corrosion par formation d'une couche de passivation qui les rend inertes vis-à-vis du milieu physiologique. Cependant, le relargage d'ions métalliques est inévitable et est à l'origine de nombreux effets secondaires néfastes pour l'organisme [7].

Les aciers inoxydables sont principalement utilisés comme instruments chirurgicaux et comme implants ou prothèses. Parmi eux, les aciers martensitiques sont destinés à l'instrumentation chirurgicale ou dentaire grâce à leurs excellentes propriétés mécaniques. Les aciers austénitiques sont davantage utilisés comme implants. Leur mise en forme est aisée, ce qui est un critère important pour la fabrication de prothèses par exemple. La résistance à la corrosion de ces aciers est généralement due à leur teneur importante en chrome, ce qui peut poser problème pour une implantation à long terme. Malgré la bonne tenue de la couche de passivation formée d'oxydes riches en chrome, il est difficile d'exclure le relargage d'ions  $\text{Cr}^{6+}$  réputés toxiques [8]. La résistance à la corrosion par piqûre ainsi que les propriétés mécaniques sont parfois améliorées par nitruration de ces aciers [9, 10]. Aujourd'hui, certaines nuances d'aciers sans chrome ni nickel sont développées en les remplaçant par du manganèse [11].

Les alliages cobalt-chrome ont été les premiers à être utilisés comme biomatériaux dans les années 1930. L'alliage vitallium (Co-Cr-Mo) a été utilisé comme implant dentaire et pour des applications orthopédiques dès les années 1940. Cette catégorie d'alliages possède une meilleure tenue en corrosion que les aciers inoxydables. Certaines nuances contiennent du nickel pour obtenir un durcissement par précipitation et améliorer l'usinabilité. Cependant, le relargage d'ions  $\text{Cr}^{6+}$ , bien que réduit par rapport aux aciers inoxydables [8], reste problématique [12].

Les alliages Ni-Cr et Ni-Cr-Be ont été utilisés pour la réalisation de prothèses dentaires pour leur mise en forme aisée [13]. Toutefois, le nickel est un métal connu pour son pouvoir allergène [14] et le béryllium est considéré comme cancérigène [15]. Ces ions se trouvent relargués à cause de la mastication et de la corrosion salivaire [16].

### 2.4. Les alliages de titane pour les applications biomédicales

Pour la première génération de biomatériaux, les critères recherchés étaient principalement une bonne tenue en corrosion, une mise en forme aisée et une bonne résistance mécanique. D'autres critères comme le type d'ion relargué dans l'organisme ou l'adéquation des propriétés mécaniques avec le milieu physiologique (biofonctionnalité) n'ont pas été pris en compte. Il en résulte un décalage important entre le module d'élasticité de ces biomatériaux (200 GPa et plus) et celui de l'os (voir Tableau I-3).

En comparaison avec les matériaux précédents, le titane est plus adapté. Son module d'élasticité plus faible, sa très bonne tenue à la corrosion et l'excellente biocompatibilité de son oxyde  $TiO_2$  sont des avantages indéniables pour des applications biomédicales de longue durée [17]. Il est à noter que le relargage d'ions titane a également été observé sans qu'on ne sache si celui-ci a des conséquences sur l'organisme [18].

Alloy designation	Microstructure	E (GPa)	YS (MPa)	UTS (MPa)
cpTi	{ $\alpha$ }	105	692	785
Ti-6Al-4V	{ $\alpha/\beta$ }	110	850-900	960-970
Ti-6Al-7Nb (protasul-100)	{ $\alpha/\beta$ }	105	921	1024
Ti-5Al-2.5Fe	{ $\alpha/\beta$ }	110	914	1033
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)	{Metastable $\beta$ }	74-85	1000-1060	1060-1100
Ti-15Mo-5Zr-3Al	{Metastable $\beta$ }	75	870-968	882-975
	{Aged $\beta + \alpha$ }	88-113	1087-1284	1099-1312
Ti-15Mo-2.8Nb-3Al	{Metastable $\beta$ }	82	771	812
	{Aged $\beta + \alpha$ }	100	1215	1310
Ti-0.20Zr-0.20Sn-4.8Nb-2.4Ta+(Pd, N, O)	{ $\alpha/\beta$ }	N/A	726-990	750-1200
Ti-Zr	Cast { $\alpha/\beta$ }	N/A	N/A	900
Ti-13Nb-13Zr	{ $\alpha/\beta$ }	79	900	1030
Ti-15Mo-3Nb-0.30 (218R)	{Metastable $\beta$ } + silicides	82	1020	1020
Ti-35Nb-5Ta-7Zr (TNZT)	{Metastable $\beta$ }	55	530	590
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0.4O (TNZTO)	{Metastable $\beta$ }	66	976	1010
CoCrMo	{Austenite(fcc)} + hcp	200-230	275-1585	600-1795
Stainless Steel 316 L	{Austenite}	200	170-750	465-950
Bone	Viscoelastic composite {OHAp + collagen}	10-40	—	90-140 150-400*

Tableau I-3 Caractéristiques mécaniques et microstructure de différents biomatériaux [17]

L'un des premiers alliages à avoir été utilisé est le Ti-6Al-4V (microstructure  $\alpha+\beta$ ). Il est toujours utilisé de manière importante. Cependant, son module d'élasticité reste relativement élevé en comparaison de l'os et, si le titane est réputé pour son excellente biocompatibilité, ce n'est pas le cas de l'aluminium ni du vanadium. Les ions  $Al^{3+}$  sont suspectés de favoriser des troubles neurologiques comme la maladie d'Alzheimer [19] et le vanadium est reconnu comme cancérigène lorsqu'il est sous sa forme d'oxyde  $V_2O_5$  [20]. Des tests de biocorrosion ont montré que ces éléments sont relargués par l'alliage Ti-6Al-4V [8, 21, 22]. Dans un premier temps, le vanadium a été substitué par du niobium (un autre élément bêtagène réputé bioinerte) pour créer l'alliage Ti-6Al-7Nb. Ses caractéristiques sont très proches de celles du Ti-6Al-4V tout en ayant l'avantage de ne pas contenir de vanadium [23]. Cependant, les problèmes liés à la présence d'aluminium ne sont pas réglés.

Les alliages Ni-Ti (Nitinol) couvrent un large panel d'applications dans le domaine médical. Lorsqu'ils sont superélastiques, ces alliages peuvent subir une grande déformation réversible, et servir par exemple de cathéter. Lorsqu'ils sont à mémoire de forme, ils peuvent exercer un effort modéré et stable dans le temps [24] qui est apprécié pour la fabrication d'arcs orthodontiques ou d'agrafes à mémoire de forme servant à la réparation de fractures. Néanmoins, la forte teneur en nickel de ces alliages pose des questions quant aux risques d'allergie et de toxicité à long terme [18, 25-27]. De plus, les alliages Ni-Ti posent de nombreux problèmes de mise en forme [28] avec une usinabilité médiocre [29].

## 2.5. L'intérêt des alliages $\beta$ -métastables

Au regard de ces considérations de biocompatibilité mécanique et chimique, les alliages de titane  $\beta$ -métastables semblent plus adaptés : leur module d'élasticité est bien plus faible que celui des alliages  $\alpha+\beta$  (type Ti-6Al-4V) comme le montre le Tableau I-3. De plus, il est possible d'élaborer ces alliages uniquement à partir d'éléments parfaitement biocompatibles comme le niobium, le tantale, le zirconium, etc. Ces éléments  $\beta$ -tagènes augmentent également la résistance à la corrosion [30], ce qui diminue la quantité d'ions relargués dans l'organisme par rapport aux alliages  $\alpha+\beta$  [8, 20, 23].

Tout comme les alliages Ni-Ti, certains alliages de titane  $\beta$ -métastables sont sujets à une transformation martensitique sous contrainte, permettant ainsi d'obtenir une déformation recouvrable importante par effet superélastique et d'abaisser encore le module d'élasticité. La possibilité de les élaborer uniquement à partir d'éléments parfaitement biocompatibles et de les travailler aisément à froid [31] fait de ces alliages une alternative intéressante aux alliages nickel-titane pour des applications biomédicales.

De très nombreuses études récentes sur des alliages Ti-Nb [32, 33], Ti-Nb-Ta [32, 34], Ti-Nb-Zr [35], Ti-Nb-Mo [36], Ti-Ta-Nb-Zr [37, 38] montrent l'intérêt que suscite cette famille d'alliages. Récemment, l'ajout d'éléments interstitiels (O, N) a permis d'augmenter encore les propriétés mécaniques de cette famille d'alliages [39, 40]. Ces éléments interstitiels ont aussi une forte influence sur les températures de transformation martensitique. Enfin, une nouvelle famille d'alliages, les « Gum metals » présente d'excellentes propriétés mécaniques tout en conservant une importante ductilité [41]. Les mécanismes de déformation de cette famille d'alliages sont toujours sujets à controverse [42-44].

## 3. Le titane et ses alliages

Le titane pur est un métal de la colonne IVB de la classification périodique des éléments. Il présente deux variétés allotropiques : la phase alpha (stable à basse température) et la phase beta (stable à haute température). Leurs structures sont schématisées à la Figure I-1.

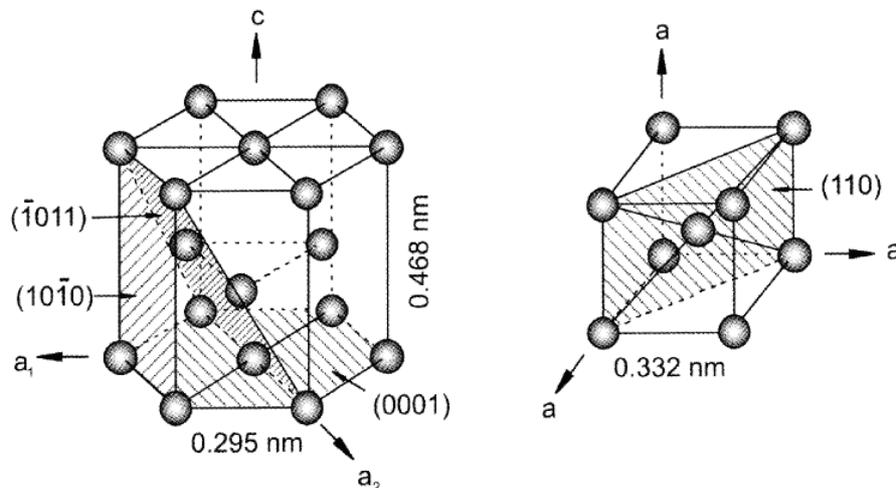


Figure I-1 Structure cristallographique du titane  $\alpha$  (hexagonale compacte) et du titane  $\beta$  (cubique centrée) [1]

### 3.1. Les phases stables du titane pur

La phase alpha est la phase du titane stable à température ambiante. Elle est de structure hexagonale compacte (groupe d'espace n°194  $P6_3/mmc$ ) avec les paramètres de maille suivants à température ambiante :

$$a_\alpha = 0,295 \text{ nm} \qquad c_\alpha = 0,468 \text{ nm} \qquad \text{rapport } \frac{c}{a} = 1,587$$

Quelques caractéristiques du titane alpha à 20°C sont regroupées dans le Tableau I-4.

Structure prototype	Mg
Pearson symbol	hP2
Space group	$P6_3/mmc$ (194)
$\beta$ -transus temperature	882 °C
Lattice parameters	$a = 0.295 \text{ nm}$ $c = 0.468 \text{ nm}$ $c/a = 1.587$
Thermal expansion coefficient [ $10^{-6} \text{K}^{-1}$ ]	8.36
Thermal conductivity [W/mK]	14.99
Specific heat capacity [J/kgK]	523
Electrical resistance [ $10^{-9} \Omega\text{m}$ ]	564.9
Elastic modulus [GPa]	115
Shear modulus [GPa]	44
Poisson's ratio	0.33

Tableau I-4 Caractéristiques structurales, thermiques et mécaniques du titane pur à 20°C

Le rapport des paramètres de maille  $c/a$  est inférieur au rapport théorique d'une structure hexagonale compacte idéale ( $\sqrt{8/3} \approx 1,633$ ) ce qui a une incidence sur la densité des principaux plans cristallographiques. Ainsi, ce sont les plans prismatiques qui sont les plans les plus denses au détriment du plan basal (0001), ce qui permet l'existence de plusieurs plans de glissement et de maclage (voir Figure I-2). Ainsi, le titane  $\alpha$  possède une ductilité plus élevée que la plupart des autres métaux possédant une structure hexagonale.

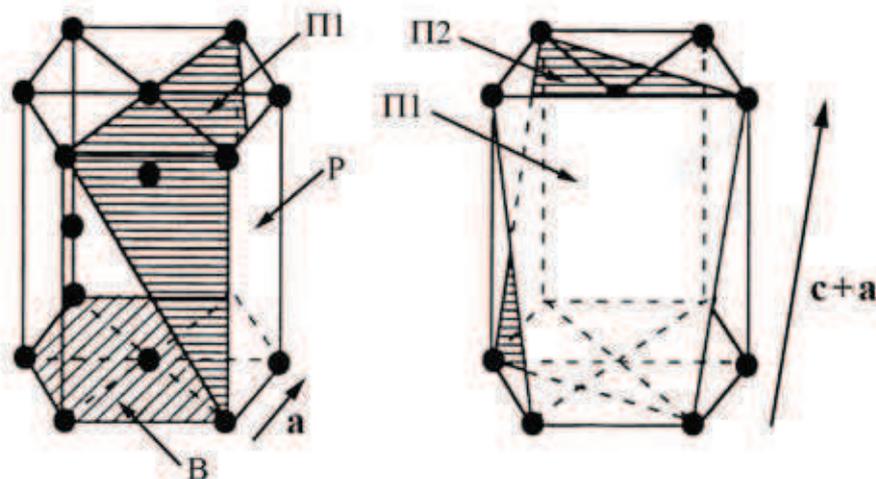


Figure I-2 Systèmes de glissement de la maille hexagonale selon les plans de base (B), prismatiques (P) ou pyramidaux de 1ère espèce (Π1) et 2ème espèce (Π2).

La phase beta est la phase du titane stable à haute température, son module d'Young est plus faible que celui de la phase  $\alpha$  [45]. Sa structure est cubique centrée (groupe d'espace n°229  $Im\bar{3}m$ ) avec comme paramètre de maille :

$$a_{\beta}=0,332 \text{ nm}$$

Dans le titane, la transition allotropique  $\alpha/\beta$  a lieu à de  $882^{\circ}\text{C}$  (cette température est appelée « transus  $\beta$  ») et sa température de fusion est de  $1670^{\circ}\text{C}$ . Pour le titane pur, le mécanisme de la transformation allotropique  $\alpha/\beta$  peut être considéré comme martensitique. Le mécanisme proposé par Burgers met en jeu un très faible déplacement coordonné d'atomes pour passer d'une structure cubique centrée à une structure hexagonale compacte. Les relations d'orientation, entre les phases  $\beta$  et  $\alpha$ , illustrées à la Figure I-3, sont :

$$\begin{aligned} \{110\}_{\beta} // (0001)_{\alpha} \\ \langle 111 \rangle_{\beta} // \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\alpha} \end{aligned}$$

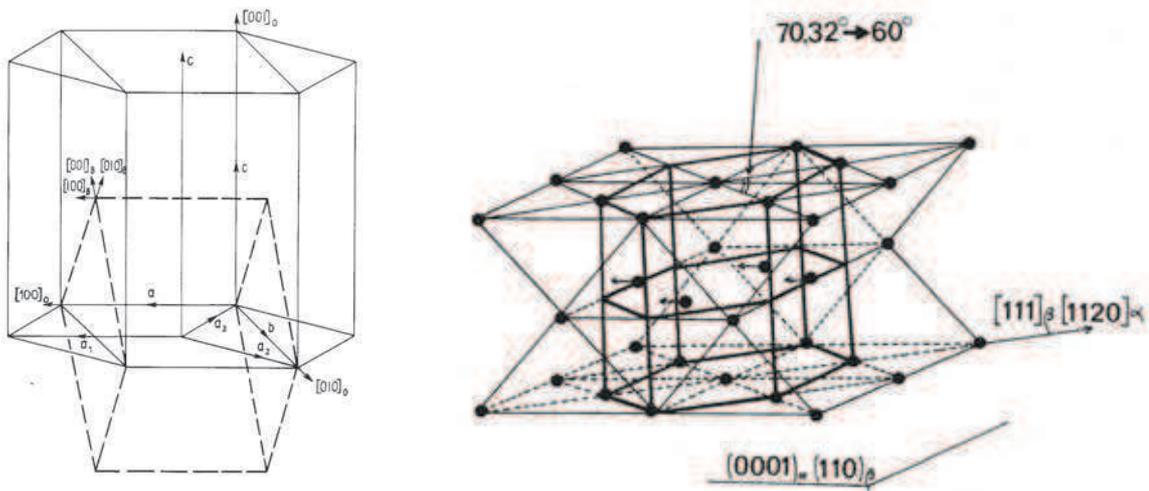


Figure I-3 Correspondance entre les réseaux de la phase  $\alpha$  et de la phase  $\beta$  [46] (a) et illustration du mécanisme de Burgers [47] (b)

Ainsi, la transition de  $\beta$  vers  $\alpha$  se résume au déplacement coordonné des atomes situés dans le plan  $(0002)_{\alpha}$  et à la réduction de l'angle entre deux directions  $\langle 111 \rangle_{\beta}$  de  $70,32^{\circ}$  à  $60^{\circ}$ . Tous ces déplacements sont inférieurs au paramètre de la maille étudiée, le mécanisme de transformation peut donc être considéré comme martensitique.

### 3.2. Influence des éléments d'addition

Le titane est un métal de transition, il peut donc former des solutions solides avec de nombreux éléments d'additions, que ce soit par substitution ou par insertion. Ces éléments vont modifier les domaines de stabilité des phases  $\beta$  et  $\alpha$  et donc influencer la valeur du transus  $\beta$ .

Les éléments d'addition sont classés dans le Tableau I-5 selon leur propension à augmenter ou diminuer le transus  $\beta$ .

- Les éléments alphas stabilisent la phase  $\alpha$  et augmentent donc la valeur du transus  $\beta$ . On trouve dans cette famille de nombreux éléments d'insertion.
- Les éléments dits neutres ont en réalité un pouvoir alphas ou bétas très faible. Leur caractère neutre n'est valable que s'ils sont présents en faible proportion.
- Les éléments bétas stabilisent la phase  $\beta$  et diminuent donc la valeur du transus  $\beta$ . On distingue :
  - o les éléments bétas isomorphes qui sont de structure cubique centrée et sont donc totalement miscibles dans la phase  $\beta$  du titane,
  - o les éléments bétas eutectoïdes de structure généralement différente et qui ne sont que partiellement miscibles dans la phase  $\beta$  du titane.

Caractère			Insertion	Substitution
Alphas		<p>Le diagramme illustre l'effet des éléments alphas. L'axe vertical est la température T (°C) et l'axe horizontal est la teneur en élément (%). La courbe de liquidus est divisée en deux parties par la température 882°C. La partie inférieure est marquée <math>\alpha</math> et la partie supérieure <math>\beta</math>. La courbe de solidus est également divisée en <math>\alpha + \beta</math> et <math>\beta</math>. L'ajout d'éléments alphas déplace la courbe de solidus vers des températures plus élevées, augmentant ainsi le transus <math>\beta</math>.</p>	O, N, B, C	Al
Bétas	Isomorphe	<p>Le diagramme illustre l'effet des éléments bétas isomorphes. L'axe vertical est la température T (°C) et l'axe horizontal est la teneur en élément (%). La courbe de liquidus est divisée en deux parties par la température 882°C. La partie inférieure est marquée <math>\alpha</math> et la partie supérieure <math>\beta</math>. La courbe de solidus est également divisée en <math>\alpha + \beta</math> et <math>\beta</math>. L'ajout d'éléments bétas isomorphes déplace la courbe de solidus vers des températures plus basses, diminuant ainsi le transus <math>\beta</math>.</p>		Mo, V, Nb, Ta
	Eutectoïde	<p>Le diagramme illustre l'effet des éléments bétas eutectoïdes. L'axe vertical est la température T (°C) et l'axe horizontal est la teneur en élément (%). La courbe de liquidus est divisée en deux parties par la température 882°C. La partie inférieure est marquée <math>\alpha</math> et la partie supérieure <math>\beta</math>. La courbe de solidus est également divisée en <math>\alpha + \beta</math> et <math>\beta</math>. L'ajout d'éléments bétas eutectoïdes déplace la courbe de solidus vers des températures plus basses, diminuant ainsi le transus <math>\beta</math>. Une phase <math>\beta + \text{TiX}</math> est également indiquée.</p>	H	Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, W, Co, Ag, Au, Si
Neutre		<p>Le diagramme illustre l'effet des éléments neutres. L'axe vertical est la température T (°C) et l'axe horizontal est la teneur en élément (%). La courbe de liquidus est divisée en deux parties par la température 882°C. La partie inférieure est marquée <math>\alpha</math> et la partie supérieure <math>\beta</math>. La courbe de solidus est également divisée en <math>\alpha + \beta</math> et <math>\beta</math>. L'ajout d'éléments neutres a une faible influence sur le transus <math>\beta</math>.</p>		Sn, Zr, Hf, Ga

Tableau I-5 Influence sur le transus  $\beta$  du titane de différents éléments d'addition [3, 48]

Le pouvoir bêtagène des éléments d'addition est généralement quantifié en prenant comme référence le molybdène en utilisant la relation empirique suivante [49] :

$$[\text{Mo}]_{\text{eq}} = 1,0 [\text{Mo}] + [\text{Ta}]/5 + [\text{Nb}]/3,6 + [\text{W}]/2,5 + [\text{V}]/1,25 + 1,25 [\text{Cr}] + 1,25 [\text{Ni}] + 1,7 [\text{Mn}] + 1,7 [\text{Co}] + 2,5 [\text{Fe}]$$

La constante placée devant chaque élément est le rapport de l'action de 1% en masse de l'élément considéré par rapport à 1% en masse de molybdène. De même, l'aluminium est pris comme référence pour quantifier le pouvoir alphagène des éléments d'addition [49] :

$$[\text{Al}]_{\text{eq}} = 1,0 [\text{Al}] + [\text{Sn}]/3 + [\text{Zr}]/3 + 10 [\text{O+N}]$$

### 3.3. Classification des alliages de titane

Selon leur teneur en éléments alphagènes ou bêtagènes et les traitements thermiques effectués, les alliages de titane peuvent présenter des microstructures très différentes qui ont une grande influence sur leurs propriétés mécaniques et de mise en forme (voir Figure I-4).

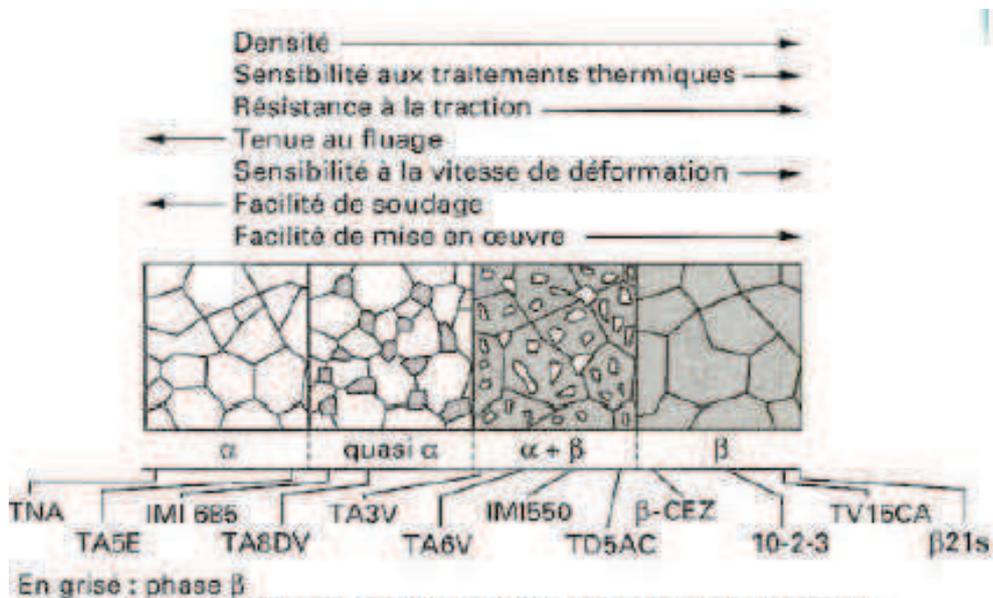


Figure I-4 Propriétés des alliages de titane en fonction de leur microstructure [48]

Les alliages de titane sont classés en trois grandes catégories sur le diagramme pseudobinaire suivant (Figure I-5) : les alliages  $\alpha$ , les alliages  $\beta$  et les alliages  $\alpha/\beta$  qui sont composés des deux phases du titane à température ambiante.

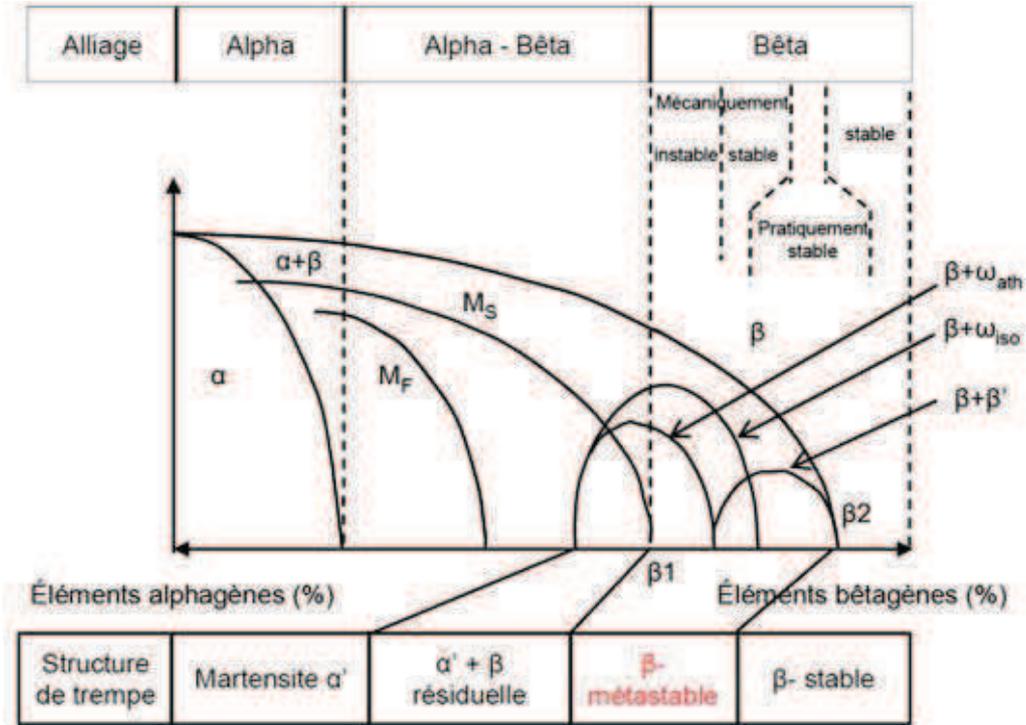


Figure I-5 Diagramme pseudobinaire regroupant les microstructures à l'équilibre et lors d'une trempe

Les conditions de refroidissement jouent un rôle important sur la microstructure finale. Dans le cas des alliages  $\beta$ -métastables, une trempe est nécessaire pour retenir la phase  $\beta$  à température ambiante.

### 3.3.1. Les alliages alpha

Ces alliages contiennent très majoritairement des éléments alphas. Lors d'un refroidissement depuis le domaine  $\beta$ , la formation de la phase  $\alpha$  commence aux joints de grains  $\beta$ .

Lorsque la composition est fortement alphas, des grains équiaxes  $\alpha$  peuvent être formés après un recuit dans le domaine alpha. Pour ces alliages, la phase  $\beta$  n'est pas retenue à température ambiante par trempe mais donne une microstructure  $\alpha$  martensitique encore appelée martensite  $\alpha'$ . Si l'alliage est moins riche en éléments alphas, un recuit dans le domaine  $\alpha$  donne une structure constituée de plaquettes  $\alpha$ .

Quand une faible proportion d'éléments bêtas est ajoutée, on parle alors d'alliages pseudo-alpha. Une faible quantité de phase  $\beta$  sous forme métastable peut être retenue dans la structure  $\beta$ -transformée. Les principaux avantages de ces alliages sont leur faible densité, une bonne tenue au fluage et une bonne soudabilité.

### 3.3.2. *Les alliages alpha/beta*

Cette catégorie d'alliages représente la majorité des alliages sur le marché, le plus connu étant le Ti-6Al-4V (anciennement TA6V) très utilisé en aéronautique.

Ces alliages contiennent une proportion plus importante d'éléments bétagènes et sont constitués à l'équilibre thermodynamique de phase  $\alpha$  et  $\beta$ . La microstructure des alliages  $\alpha+\beta$  est fortement dépendante de leur composition, des traitements appliqués ainsi que des conditions de refroidissement.

Lors d'un refroidissement lent, la décomposition de la phase  $\beta$  suit un processus de germination-croissance qui implique de la diffusion. La formation de phase  $\alpha$  débute aux joints de grains puis s'étend à toute la masse pour donner une structure en lattes dont la largeur dépend de la vitesse de refroidissement.

Lors d'une trempe depuis le domaine  $\beta$ , la phase  $\beta$  est transformée partiellement en martensite  $\alpha'$ . Cette phase possède la même structure cristallographique que la phase  $\alpha$  mais une morphologie sous forme de plaquettes ou d'aiguilles typique des transformations martensitiques. Elle conserve la composition chimique de la phase  $\beta$  dont elle est issue.

Lorsque la teneur en éléments bétagènes augmente ( $\%Mo_{eq} > 5\%$ ), la phase  $\beta$  est transformée lors de la trempe en phase  $\alpha''$ , de structure orthorhombique. Selon le traitement thermique appliqué, de la phase  $\beta$  peut être retenue sous forme métastable. Cette phase peut contenir de la phase  $\omega$  sous forme athermique qui peut servir de précurseur à la germination de phase  $\alpha$  lors d'un recuit ultérieur.

### 3.3.3. *Les alliages beta*

Cette catégorie comprend tous les alliages ayant une teneur en éléments d'addition suffisante pour être placés au-delà du point  $\beta_1$  sur la Figure I-5. On distingue alors les alliages  $\beta$ -métastables et les alliages  $\beta$ -stables [48].

**Les alliages  $\beta$ -métastables** contiennent une teneur en éléments d'addition aux alentours de  $10\%Mo_{eq}$ . Une microstructure constituée de 100% de phase  $\beta$  peut être obtenue à température ambiante par une mise en solution dans le domaine  $\beta$  suivie d'une trempe. Si l'équilibre thermodynamique est atteint, un alliage  $\beta$ -métastable sera constitué de phase  $\alpha$  et de 25 à 35% de phase  $\beta$ . Ces alliages ont la propriété de posséder de nombreuses phases hors-équilibre (phases  $\omega$ , martensite  $\alpha''$ ) qui peuvent apparaître selon les traitements thermomécaniques appliqués et modifier sensiblement leurs propriétés. Les alliages  $\beta$ -métastables peuvent être séparés en deux sous-catégories : les alliages *mécaniquement stables* et les alliages *mécaniquement instables* (voir Figure I-5). Ces derniers peuvent subir des transformations de phase sous l'effet d'une contrainte mécanique extérieure.

**Les alliages  $\beta$ -stables** ou beta ont une composition située au-delà du point  $\beta_2$  sur la Figure I-5. Leur teneur en éléments bétagènes est supérieure à  $27\%Mo_{eq}$ . Ces alliages ont une microstructure 100 %  $\beta$ , quelles que soient les conditions de refroidissement et ne sont donc pas sujets aux traitements thermiques. Leur champ d'application est par conséquent très restreint.

## 4. Les phases métastables des alliages de titane

La formation de phases hors-équilibre dans les alliages de titane  $\beta$ -métastables est à l'origine de tout l'intérêt porté à ces alliages. Ces phases proviennent de la décomposition de la phase  $\beta$  lors de la trempe ou lors de traitements thermiques et/ou mécaniques. Elles peuvent modifier drastiquement les propriétés de ces alliages, que ce soit en terme de résistance mécanique ou de réduction du module d'Young. Pour les alliages mécaniquement instables, des effets superélastiques ou mémoire de forme peuvent également survenir. Toutes ces propriétés sont liées à l'instabilité de la phase  $\beta$ . Ces alliages ne doivent donc être utilisés que dans un domaine de température dans lequel la diffusion est suffisamment faible pour empêcher un retour à la microstructure d'équilibre  $\alpha+\beta$ .

### 4.1. Les phases oméga

La phase  $\omega$  est une phase d'équilibre à haute pression pour les matériaux de la colonne IVB du tableau périodique (Ti, Zr ou Hf) [50]. On la trouve également sous forme métastable dans de nombreux alliages ayant pour base ces éléments mais aussi dans d'autres alliages de structure cubique centrée. Cette phase a été observée pour la première fois dans l'alliage Ti-8Cr par Frost et al. [51], ce qui a permis d'expliquer l'origine de la fragilité de cet alliage après vieillissement.

Pour les alliages  $\beta$ -métastables, on distingue trois types de phase  $\omega$  selon l'origine de leur formation : la phase  $\omega_{\text{ath}}$  de trempe, la phase  $\omega_{\text{iso}}$  issue d'un vieillissement et la phase  $\omega_s$  créée par un choc.

#### 4.1.1. La phase oméga athermique

Les alliages de titane  $\beta$ -métastables sont généralement trempés depuis le domaine  $\beta$  pour éviter la formation de la phase  $\alpha$  d'équilibre. Pour certains alliages, la trempe n'empêche pas la formation de la phase oméga athermique ( $\omega_{\text{ath}}$ ). La phase  $\omega_{\text{ath}}$  possède une structure hexagonale simple (groupe d'espace n°191 P6/mmm) avec 3 atomes dont les positions sont (0, 0, 0) (1/3, 2/3, 1/2) et (2/3, 1/3, 1/2). Idéalement, ses paramètres de maille dépendent du paramètre de la maille cubique de la phase  $\beta$  selon les relations suivantes :

$$a_{\omega} = \sqrt{2}a_{\beta} \qquad c_{\omega} = \frac{\sqrt{3}}{2}a_{\beta} \qquad \frac{c}{a} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \approx 0,612$$

Le mécanisme de formation de la phase  $\omega_{\text{ath}}$  est displacif. Cette phase peut donc se former lors d'une trempe. Elle a la même composition que la phase  $\beta$  dont elle est issue et est réversible. La phase  $\omega_{\text{ath}}$  se forme selon un mécanisme proposé par de Fontaine et al. [52], qui consiste en l'effondrement périodique de certains plans  $\{111\}_{\beta}$  (voir Figure I-6). Les relations d'orientation qui en découlent sont les suivantes :

$$\{111\}_{\beta} // (0001)_{\omega} \text{ et } [1\bar{1}0]_{\beta} // [11\bar{2}0]_{\omega}$$

Ce mécanisme de formation n'induit aucun cisaillement et n'est constitué que de la translation de certains atomes. Il ne peut donc pas provoquer de changement de forme macroscopique, ce qui fait que ce mécanisme, bien qu'il soit purement displacif ne peut pas être assimilé à une transformation martensitique.

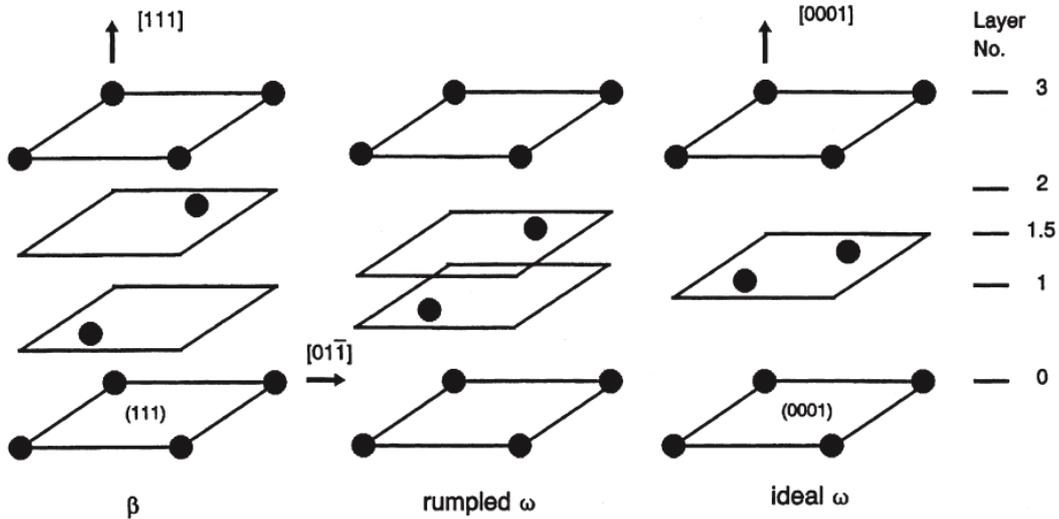


Figure I-6 Mécanisme de formation de la phase  $\omega_{ath}$  par effondrement des plans  $\{111\}_{\beta}$  [53]

Cette phase se trouve sous forme de précipités nanométriques (environ 2 nm) qui ne sont pas résolus en microscopie électronique en transmission (MET) par imagerie conventionnelle (Figure I-7.a). La phase  $\omega_{ath}$  n'est mise en évidence que par l'apparition de taches diffuses caractéristiques sur les clichés de diffraction électronique (voir Figure I-7b). La forme allongée des taches de diffraction rend compte de la finesse des précipités dans le réseau direct [47].

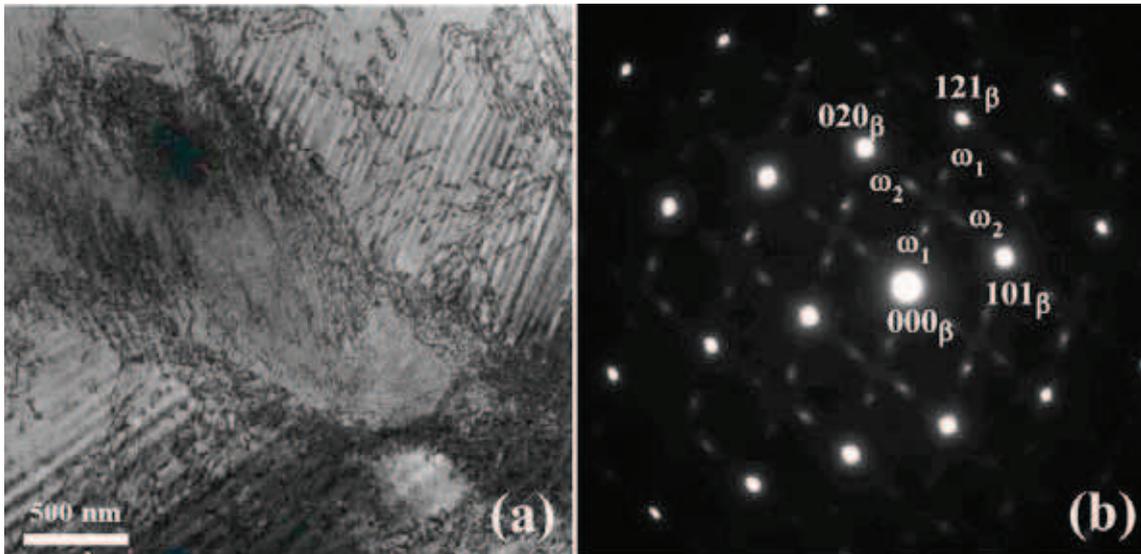


Figure I-7 Champ clair (a) et cliché de diffraction mettant en évidence la phase  $\omega_{ath}$  (b) dans l'alliage Ti-16Mo trempé [54]

### 4.1.2. La phase oméga isotherme

La phase oméga isotherme  $\omega_{iso}$  est obtenue par le vieillissement isotherme d'alliages de titane  $\beta$ -métastables à une température comprise entre 200 et 500°C. Les précipités  $\omega_{iso}$  de forme ellipsoïdale ont une taille plus grande que la phase  $\omega_{ath}$  tout en restant submicroniques (jusqu'à 200 nm). Ils sont généralement observés en champ sombre au MET et les taches de diffraction associées sont mieux définies que pour la phase  $\omega_{ath}$  (voir Figure I-8). La fraction volumique de cette phase est parfois suffisamment élevée pour qu'elle soit détectable en diffraction des rayons X. Il est communément admis que le mécanisme de formation de la phase  $\omega_{iso}$  est analogue à celui de  $\omega_{ath}$ , ce qui permet de conserver les relations d'orientation précédemment établies comme le montre la Figure I-8b. Cependant, il a été montré que la croissance de ces précipités est gouvernée par un mécanisme diffusionnel [54, 55].

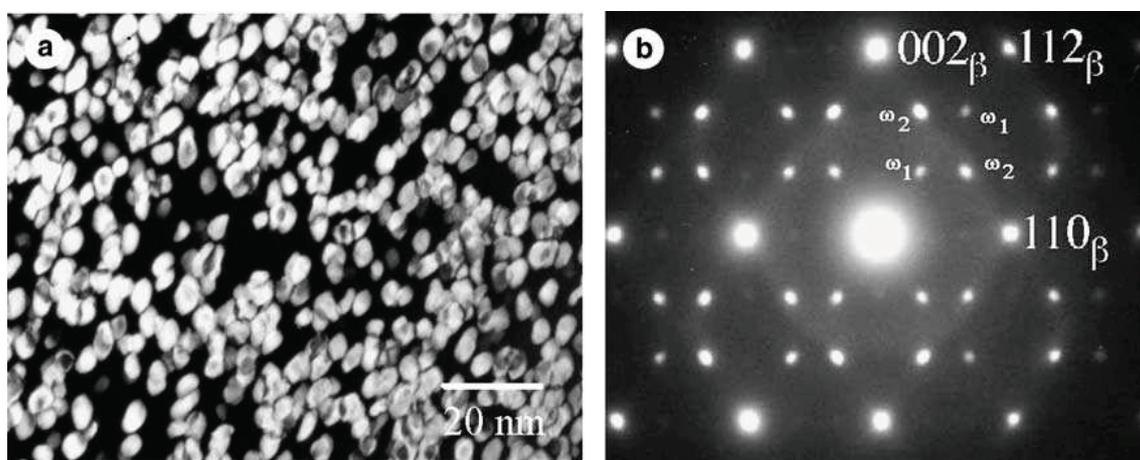


Figure I-8 Image MET en champ sombre mettant en évidence la phase  $\omega_{iso}$  (a) et cliché de diffraction selon un axe de zone  $\langle 110 \rangle_{\beta}$  (b) dans l'alliage LCB. [56]

### 4.1.3. Un durcissement structural des alliages $\beta$ -métastables

Le maintien isotherme à une température de l'ordre de 400°C d'un alliage  $\beta$ -métastable provoque la germination hétérogène de phase  $\alpha$ , généralement aux joints de grains en l'absence de précipités.

Quand la phase  $\omega_{iso}$  est présente, elle peut servir également de précurseur à la germination de la phase  $\alpha$  (voir Figure I-9). La phase  $\alpha$  est alors répartie uniformément dans les grains  $\beta$  sous forme de nanoprecipités cohérents [56] ce qui provoque un durcissement important par ancrage des dislocations analogue au durcissement structural dans les alliages d'aluminium.

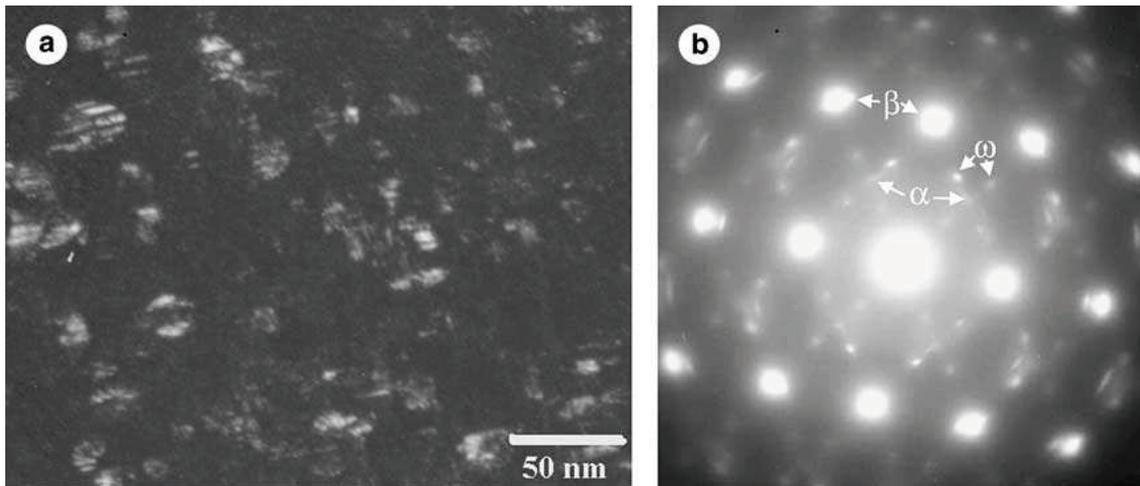


Figure I-9 Image MET en champ sombre de la phase  $\alpha$  formée sur les précipités de phase  $\omega_{iso}$  (a) et cliché de diffraction correspondant (b) (alliage LCB vieilli à 300°C puis à 400°C) [56]

Par une séquence de traitements thermiques adaptés décrite à la Figure I-10, la résistance mécanique de l'alliage Ti-12Mo peut par exemple passer de 550 MPa à l'état  $\beta$ -trempé à 1600 MPa mais au prix d'une perte quasi-totale de ductilité [54].

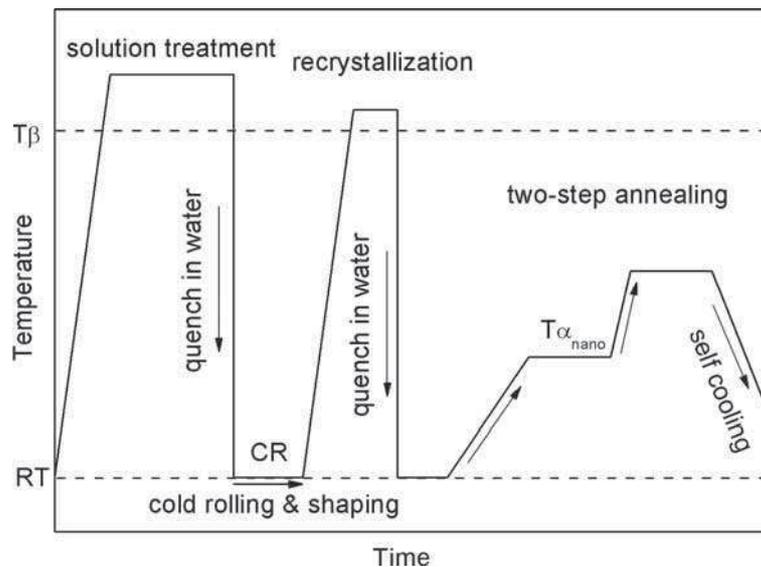


Figure I-10 Séquence de traitements thermomécaniques en vue du durcissement structural d'alliages  $\beta$ -métastables [54]

#### 4.1.4. La phase oméga induite par choc

Plus rarement, une phase oméga formée lors d'une déformation rapide ou d'un choc ( $\omega_s$ ) a été observée sous forme de lattes [49].

Certains auteurs ont aussi observé au MET cette phase en tant qu'artéfact de préparation lié au meulage mécanique, comme le montre la Figure I-11 dans un alliage Ti-30Nb-3Pd [57].

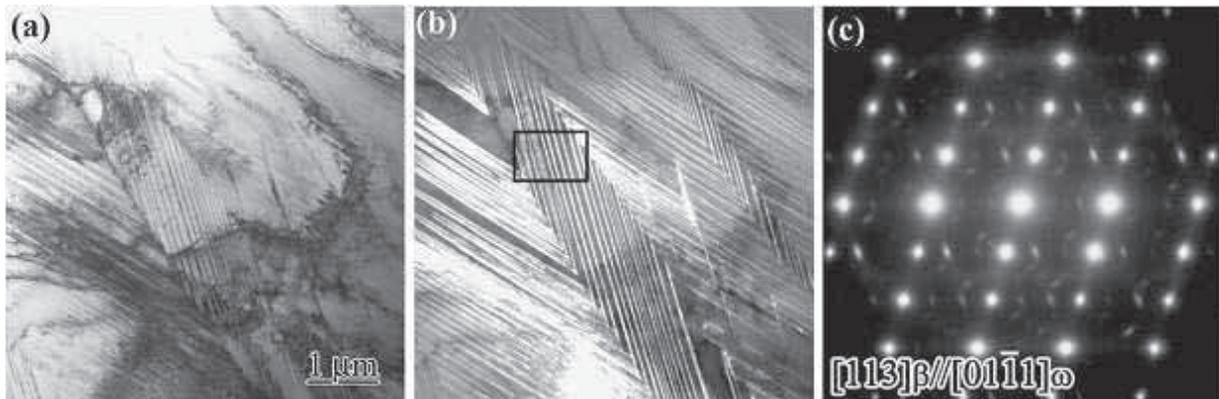


Figure I-11 Images MET en champ clair (a) et champ sombre (b) montrant la présence d'une phase  $\omega$  sous forme de plaquettes et cliché de diffraction correspondant (c) dans un alliage Ti-30Nb-3Pd [57]

Le mécanisme de de Fontaine ne permet pas a priori que cette phase puisse être formée sous contrainte car aucun changement de forme n'est associé à cette transformation. Hatt et Roberts [49] ont proposé un autre mécanisme de formation basé sur la superposition du glissement de plans  $\{112\}$  dans une direction  $\langle 111 \rangle$  et du réarrangement atomique du mécanisme de de Fontaine (voir Figure I-12).

Ce mécanisme autorise la formation de phase  $\omega$  avec sélection de variantes sous forme de plaquettes au sein de phase  $\beta$  déformée par choc.

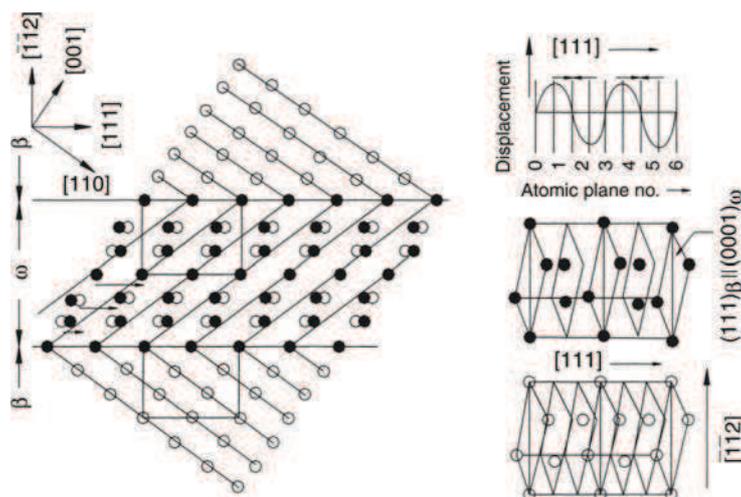


Figure I-12 Empilement de plans  $\{112\}_\beta$  (cercles vides) et formation de la phase  $\omega_s$  (cercles pleins) par cisaillement selon  $\{112\}\langle 111 \rangle$

## 4.2. La phase $\beta'$

Comme le montre le pseudo-diagramme de la Figure I-13, la phase  $\beta'$  est obtenue dans les alliages de titane dont la teneur en éléments bétagènes trop élevée pour permettre la formation de phase  $\omega$ . Cependant, l'addition d'éléments alphagènes comme Al, Sn ou O peut privilégier la formation de la phase  $\beta'$  au détriment de la phase  $\omega$  [58].

Pour ce domaine de composition, la phase  $\beta$  subit une transformation monotectoïde (démixion à l'état solide) qui conduit à la formation de deux phases de même structure cristallographique mais de composition différente.

La phase  $\beta'$ , la phase la moins riche en éléments bétagènes, se trouve sous forme de précipités cohérents de forme sphérique ou cubique [59] (voir Figure I-13b). Tout comme la phase  $\omega_{iso}$ , c'est un précurseur de la phase  $\alpha$  lors d'un revenu dans le domaine  $\alpha+\beta$ .

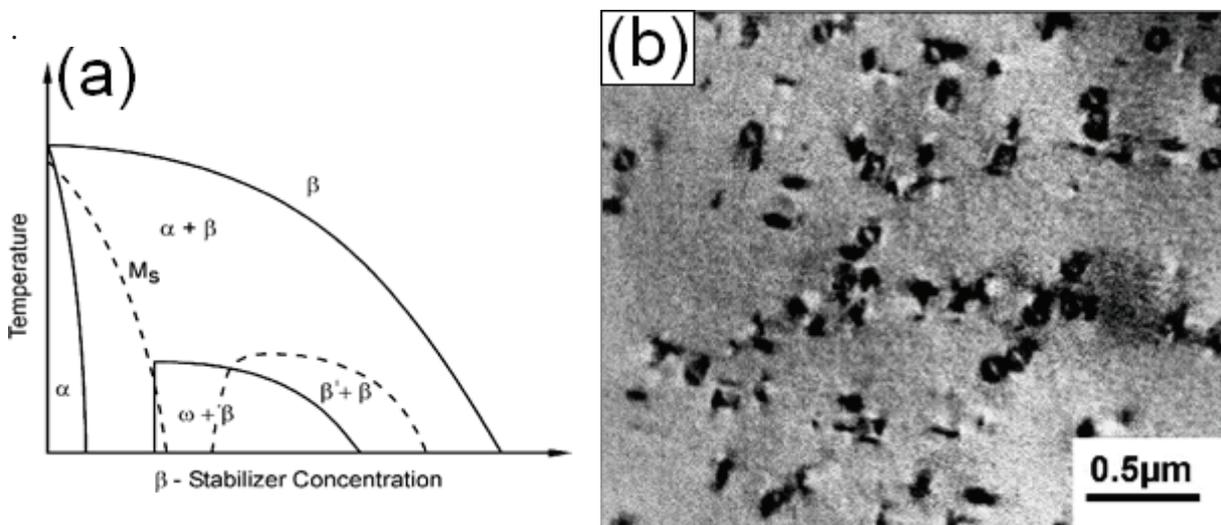


Figure I-13 Diagramme pseudobinaire détaillant la précipitation des phases  $\omega$  et  $\beta'$  (a) ; Image MET de précipités  $\beta'$  dans un alliage Ti-15Zr-20V vieilli pendant 6 h à 450°C (b)

## 4.3. La martensite $\alpha''$

### 4.3.1. Aspect cristallographique

La martensite  $\alpha''$  est une phase qui peut être obtenue par trempe d'un alliage ayant une teneur en éléments bétagènes légèrement inférieure à celle nécessaire pour retenir la phase  $\beta$ . Elle est également obtenue sous l'effet d'une contrainte extérieure dans les alliages  $\beta$ -métastables mécaniquement instables. Cette phase a été mise en évidence dans des alliages de titane pour la première fois par Bagariatskii en 1958 [60].

La martensite  $\alpha''$  cristallise selon un réseau orthorhombique C-centré (groupe d'espace n°63 Cmc<sub>2</sub>m). L'étude de la transformation martensitique d'une structure cubique centrée en une phase orthorhombique C-centrée a été étudiée pour la première fois par Mackenzie et Bowles dans l'alliage ordonné équiatomique Au-Cd [61]. C'est la même transformation qui a lieu dans les alliages de titane  $\beta$ -métastables mais sans ordre atomique.

De même que pour les phases précédentes, il est possible d'établir une relation d'orientation entre la martensite  $\alpha''$  et la phase  $\beta$  :

$$\begin{aligned} (110)_\beta // (001)_{\alpha''} \\ [11\bar{1}]_\beta // [110]_{\alpha''} \end{aligned}$$

Cette relation peut également être explicitée en exprimant les directions  $\langle 100 \rangle$  de la phase  $\beta$  dans la base du réseau décrivant  $\alpha''$  et inversement [33] :

$$\begin{aligned} [100]_\beta - [100]_{\alpha''}, \quad [010]_\beta - 1/2[01\bar{1}]_{\alpha''}, \quad [001]_\beta - 1/2[011]_{\alpha''} \\ [100]_{\alpha''} - [100]_\beta, \quad [010]_{\alpha''} - [011]_\beta, \quad [001]_{\alpha''} - [0\bar{1}1]_\beta \end{aligned}$$

### 4.3.2. Les paramètres de maille

La position des atomes dans la maille orthorhombique est la suivante [47] :

$$\begin{array}{cccccc} 0 & y & 1/4 & 1/2 & 1/2 + y & 1/4 \\ 0 & \bar{y} & 3/4 & 1/2 & 1/2 - y & 3/4 \end{array}$$

avec « y » un paramètre de position atomique dépendant de la composition.

Selon la teneur en éléments bétagènes de l'alliage, les paramètres de maille ainsi que le paramètre de position « y » peuvent varier dans des proportions importantes entre deux configurations extrêmes :

cas (i)  $y = 1/6, b/a = \sqrt{3}, c/a = \sqrt{8/3}$  : dans cette configuration, de nouveaux éléments de symétrie apparaissent. Il s'agit en fait d'une structure hexagonale compacte comme le montre la Figure I-14.

cas (ii)  $y = 1/4, b/a = \sqrt{2}, c/a = \sqrt{2}$  dans cette configuration, la structure peut être décrite avec une maille cubique centrée correspondant à la phase  $\beta$  du titane. La correspondance des réseaux est décrite sur la Figure I-14.

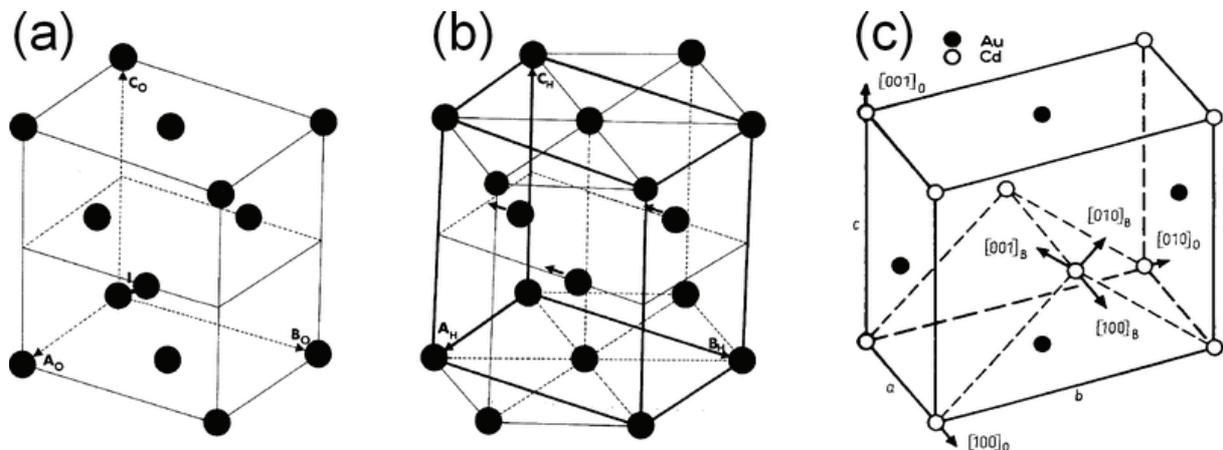


Figure I-14 Position des atomes de la phase  $\alpha''$  dans la maille orthorhombique (a) Cas (i) : correspondance de réseau avec la maille hexagonale de la phase  $\alpha'$  [47] (b). Cas (ii) : correspondance de réseau avec maille cubique centrée ordonnée pour l'alliage de référence or-cadmium [61] (c)

L'évolution des paramètres de maille de la phase  $\alpha''$  pour les alliages titane-tantale (Figure I-15) et titane-niobium (Figure I-16) a été étudiée par plusieurs auteurs [33, 62, 63]. Quel que soit l'élément bétagène ajouté, les paramètres de maille varient de la même façon :

- $a_\beta$  est quasiment constant
- $a_{\alpha''}$  augmente de manière significative
- $b_{\alpha''}$  diminue de manière significative
- $c_{\alpha''}$  diminue légèrement

La stabilité du paramètre de maille de la phase  $\beta$  est liée à la proximité des rayons de covalence du titane, du tantale et du niobium (respectivement 0,160 ; 0,170 ; 0,164 nm).

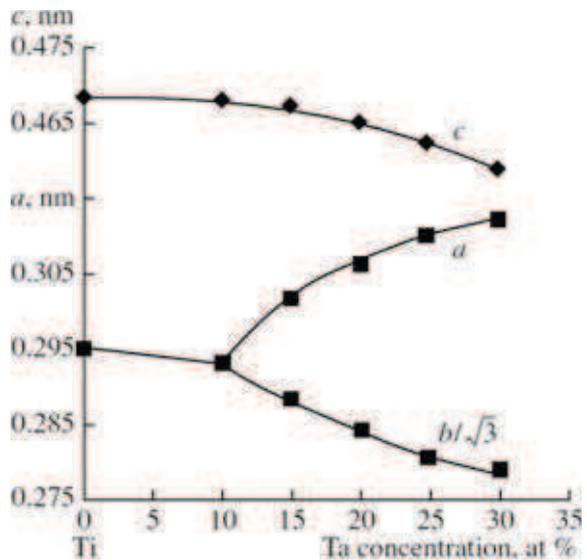


Figure I-15 Paramètres de maille des phases  $\beta$  et  $\alpha''$  en fonction de la composition pour le systèmes binaires Ti-Ta [63]

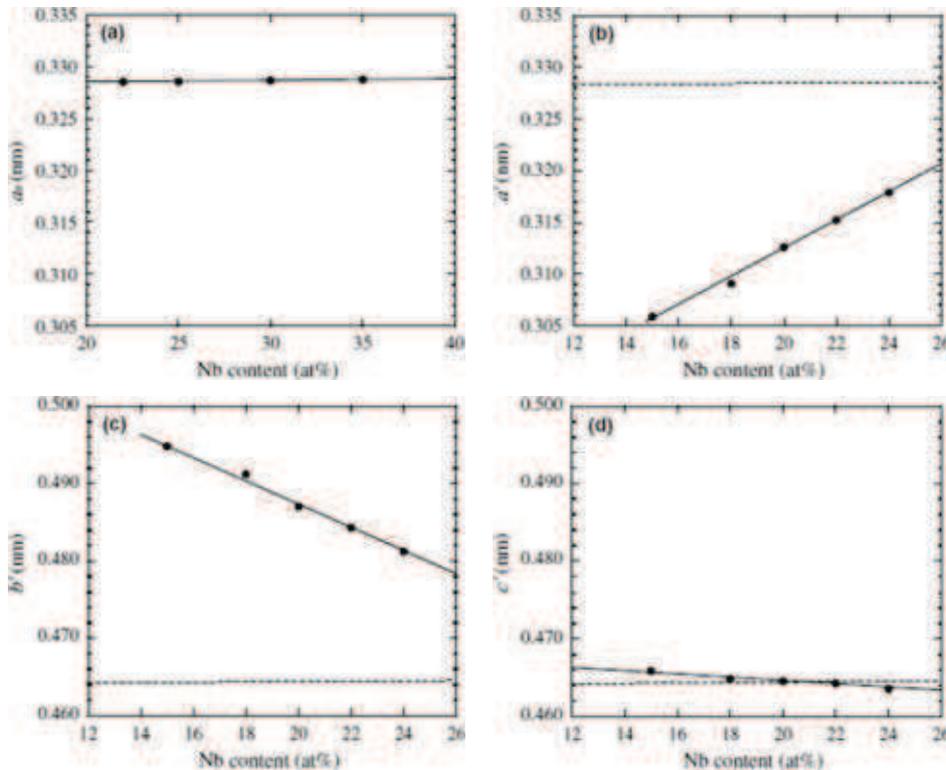


Figure I-16 Paramètres de maille des phases  $\beta$  (a) et  $\alpha''$  (b, c et d) en fonction de la composition pour le système binaire Ti-Nb [33]

### 4.3.3. DRX, méthode des poudres

Comme cela a été montré au paragraphe précédent, l'ajout d'éléments bétagènes provoque une évolution progressive des paramètres de maille de la martensite d'une configuration correspondant à la phase  $\alpha'$  (cas (i)) à une configuration correspondant à la phase  $\beta$  (cas (ii)). La diffraction des rayons X est une technique particulièrement bien adaptée pour mettre en évidence cette évolution.

A l'aide du logiciel CaRIne, nous avons donc simulé plusieurs diffractogrammes de la martensite  $\alpha''$  pour les cas extrêmes (i) et (ii) et pour plusieurs alliages binaires Ti-Nb dont les paramètres de maille ont été déterminés grâce à la Figure I-16. Les diffractogrammes, qui ont été obtenus pour la longueur d'onde  $K\alpha_1$  du cuivre, sont visibles sur la Figure I-17.

On peut observer entre autres que lorsque la phase  $\alpha''$  est en cas (i), le pic  $(101)_{\alpha}$  est la somme des pics  $(111)_{\alpha''}$  et  $(021)_{\alpha''}$ . Avec l'ajout d'éléments bétagènes, le pic  $(021)_{\alpha''}$  s'éloigne du pic  $(111)_{\alpha''}$  alors que le pic  $(020)_{\alpha''}$  s'en approche.

Lorsque la teneur en éléments bétagènes est suffisante pour que l'hypothétique martensite se retrouve dans la cas (ii), de nombreuses extinctions s'opèrent ( $(110)_{\alpha''}$ ,  $(002)_{\alpha''}$  et  $(021)_{\alpha''}$  entre autres) principalement dues au passage du paramètre de position atomique  $y$  à 0,25. Le pic  $(110)_{\beta}$  correspond à la somme des pics  $(020)_{\alpha''}$  et  $(111)_{\alpha''}$  et le pic  $(200)_{\beta}$  à la somme de  $(200)_{\alpha''}$  et  $(022)_{\alpha''}$ .

On retiendra de ces simulations que la position des pics de diffraction de la phase  $\alpha''$  dépend grandement de la composition de l'alliage étudié. La plupart de ces pics peut facilement être confondue avec des pics des phases  $\alpha$  ou  $\beta$ . Cependant, certains pics comme le pic  $(021)_{\alpha''}$  ne peuvent être confondus et sont donc des indicateurs très utiles pour prouver l'existence de cette phase dans un échantillon.

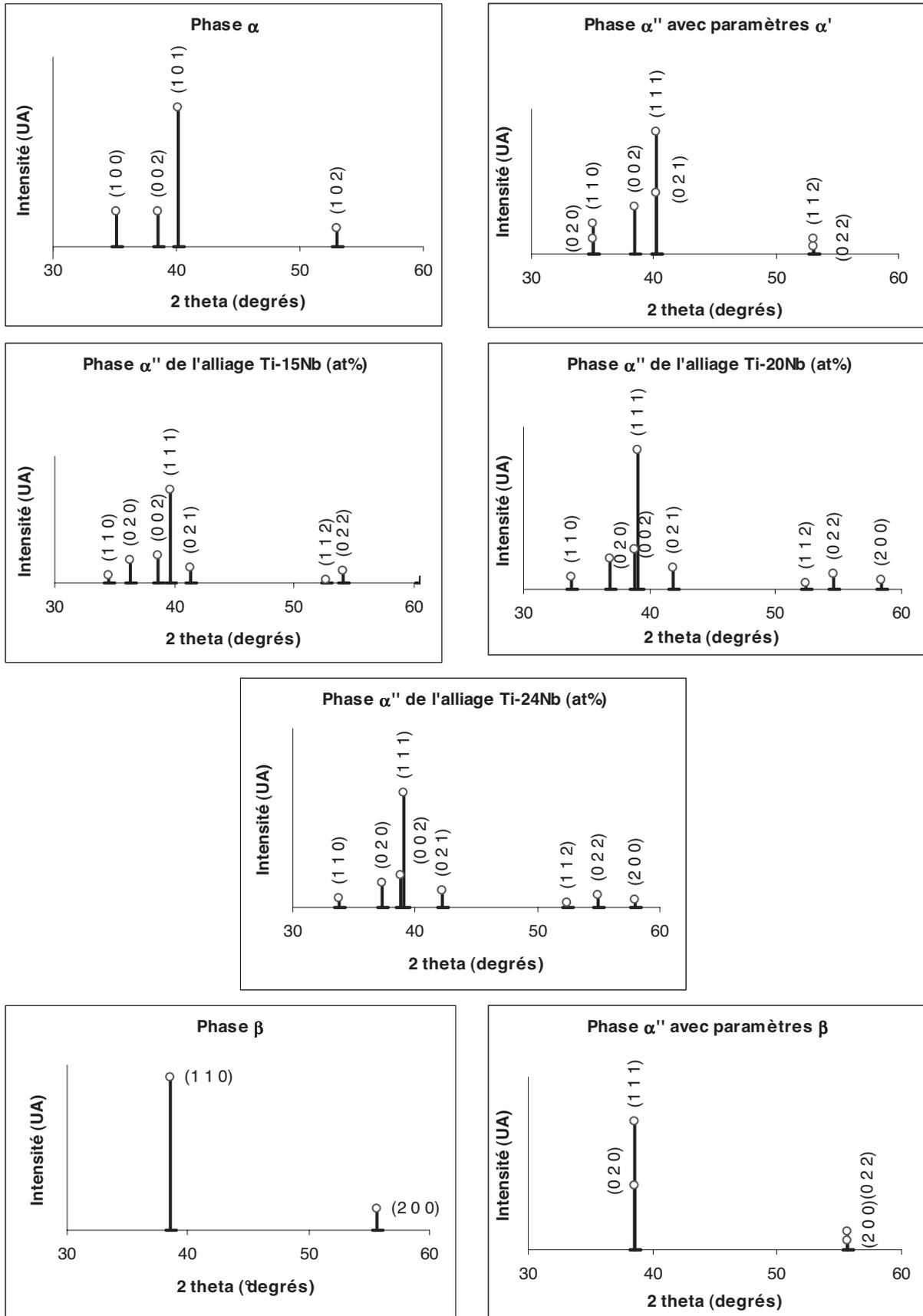


Figure I-17 Simulation de diffractogrammes par méthode des poudres de la martensite avec différents paramètres de maille

## 5. De la transformation martensitique à la superélasticité et l'effet mémoire de forme

Une transformation martensitique peut être définie selon Christian [64] comme *une transition sans diffusion avec une distorsion du réseau dominée par un cisaillement, se produisant par germination et croissance.*

Le modèle historique de la transformation martensitique est celui des aciers trempés. Il est courant d'étendre la nomenclature des aciers à toutes les transformations martensitiques. La phase mère pourra être appelée austénite et la phase fille la martensite.

L'objectif de ce paragraphe est de comprendre les mécanismes conduisant à l'effet superélastique et l'effet mémoire de forme et sous quelles conditions une transformation martensitique peut conduire à ces effets. Ces éléments s'appliquent parfaitement à des alliages superélastiques ou à mémoire de forme idéaux comme les Ni-Ti ou certains alliages base cuivre et dans une certaine mesure aux alliages de titane  $\beta$ -métastables. Ces éléments sont nécessaires pour comprendre l'utilité des expériences mises en place pour caractériser nos alliages.

### 5.1. Les températures caractéristiques de la transformation martensitique

Une transformation martensitique est généralement caractérisée par quatre températures :  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$ . La température  $M_s$  (martensite start) caractérise le début de transformation martensitique lors d'un refroidissement rapide depuis le domaine austénitique. La température  $M_f$  (martensite finish) caractérise la fin de cette transformation. A l'inverse, la température  $A_s$  (austénite start) caractérise le début de transformation de la martensite en austénite lors du réchauffement du même matériau et  $A_f$  la fin de cette transformation inverse.

Les températures  $M_s$  et  $M_f$  sont respectivement différentes des températures  $A_f$  et  $A_s$ . Il existe donc une hystérésis de transformation (voir Figure I-18).

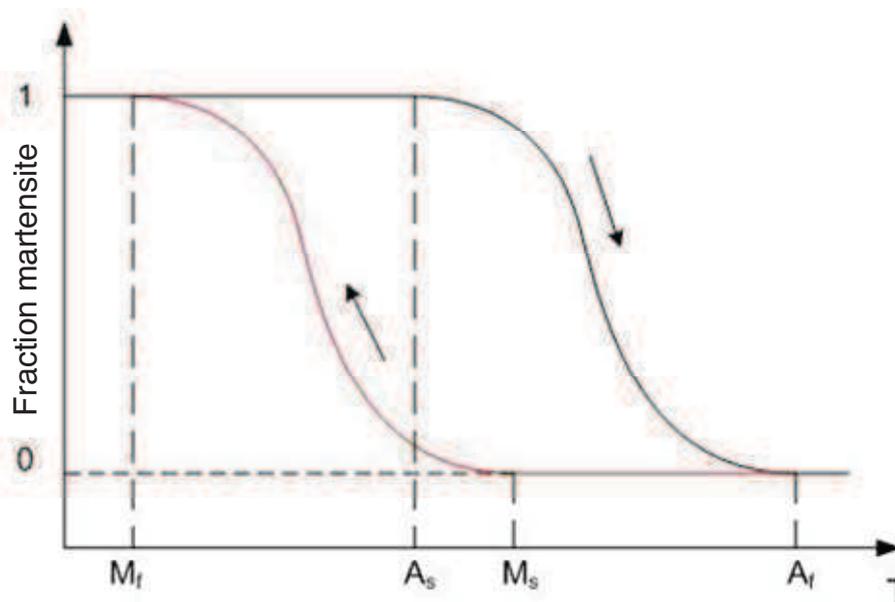


Figure I-18 Hystérésis de transformation martensitique

L'aire de cette hystérésis dépend de l'énergie mécanique mise en jeu par la formation de la martensite et de l'énergie d'interface entre la phase mère et la phase fille [64]. Deux cas peuvent alors se présenter :

- l'aire de l'hystérésis est grande (typiquement 100 kJ/mol ; As-Ms  $\sim$  100°C), l'énergie mécanique mise en jeu est importante, les interfaces sont peu mobiles. L'avancement de la transformation se fait par germination de nouvelles aiguilles de martensite plutôt que par croissance de celles déjà formées. De même, la transformation inverse se fait par la germination de nouveaux grains d'austénite quand elle est possible. C'est le cas des aciers entre autres.
- l'aire de l'hystérésis est petite (typiquement 10 kJ/mol ; As-Ms  $\sim$  10°C), les interfaces sont très mobiles. L'avancement de la transformation peut se faire par croissance des aiguilles existantes. La transformation inverse se fait par diminution des aiguilles existantes jusqu'à restauration du grain d'austénite original. Ce type de transformation est caractéristique des *martensites thermoélastiques*.

L'effet superélastique et l'effet mémoire de forme sont des conséquences de transformations martensitiques thermoélastiques.

## 5.2. La transformation martensitique sous contrainte

D'après la définition donnée au début de ce paragraphe, la transformation martensitique peut être considérée comme le cisaillement de l'austénite provoquant un changement de structure cristallographique. Cette transformation change la forme du réseau de façon importante (composante déviatorique élevée). Ce changement de forme peut être facilité par l'application d'une contrainte selon une direction appropriée, ce qui revient à augmenter la température  $M_s$  du matériau.

En se plaçant dans le cas où la température d'utilisation  $T$  est supérieure à  $M_s$ , on appelle  $M_s(\sigma)$  la température de début de transformation martensitique lorsqu'une contrainte  $\sigma$  est appliquée, cette température étant toujours supérieure à  $M_s$ . Si la température d'utilisation  $T$  augmente, l'écart entre  $T$  et  $M_s$  augmente également, ce qui implique qu'il faut une contrainte plus élevée pour débiter la transformation martensitique.

On définit également  $M_s^\sigma$  comme étant la température pour laquelle la contrainte nécessaire à déclencher la transformation martensitique est égale à la limite élastique du matériau (lorsque  $\sigma$  est telle que  $M_s(\sigma) = M_s^\sigma$  alors  $\sigma = R_e$  avec  $R_e$  la limite élastique).

Lorsque la température  $T$  est comprise entre  $M_s$  et  $M_s^\sigma$ , il est donc possible de former de la martensite sous contrainte sans pour autant engendrer de déformation plastique par glissement ou maclage. Si  $T$  est plus élevée que  $M_s^\sigma$ , la transformation martensitique peut éventuellement avoir lieu dans le domaine plastique du matériau.

Un matériau possédant une transformation martensitique thermoélastique acquiert des propriétés superélastiques lorsque  $M_s < T < M_s^\sigma$ . En effet :

- sans contrainte appliquée, le matériau n'est constitué que d'austénite,
- l'application d'une contrainte sur le matériau provoque une transformation martensitique qui accommode la déformation imposée par le changement de forme du réseau qu'implique cette transformation,
- lors du relâchement de l'effort appliqué, la grande mobilité des interfaces austénite/martensite permet la réversion de la martensite formée et de récupérer ainsi la microstructure initiale.

### 5.3. L'effet superélastique

Un alliage susceptible de présenter une transformation martensitique thermoélastique pour lequel la température de travail  $T$  est telle que  $M_s < T < M_s^\sigma$  aura un comportement qualifié de *superélastique* ou *pseudoélastique*. Lors d'un essai de traction (voir Figure I-19), le matériau initialement composé d'austénite passe par différentes étapes au fur et à mesure que la déformation imposée augmente :

- (1) augmentation de la contrainte par déformation élastique de l'austénite,
- (2) allongement à contrainte constante correspondant à la transformation sous contrainte de l'austénite en martensite ; la contrainte reste constante jusqu'à la fin de la transformation ; le matériau est alors composé de martensite et d'austénite résiduelle,
- (3) la contrainte augmente par déformation élastique de la martensite et de l'austénite résiduelle jusqu'à atteindre un nouveau palier en contrainte correspondant à la déformation plastique du matériau par glissement et maillage.

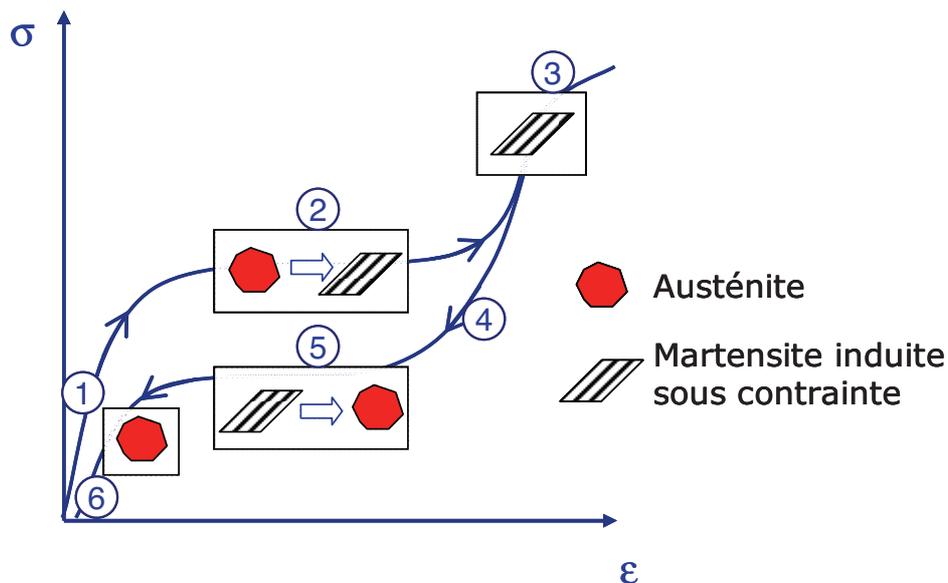


Figure I-19 Courbe de traction d'un alliage superélastique

Un moyen de caractérisation mécanique de l'effet superélastique consiste à relâcher la contrainte (on parle de décharge) avant que la déformation plastique n'ait commencé. Un comportement typique apparaît alors :

- (4) la contrainte et la déformation chutent ; la déformation élastique du matériau diminue alors sans qu'on ait de changements microstructuraux,
- (5) la contrainte appliquée devient trop faible pour stabiliser la martensite ; elle régresse et la microstructure austénitique est alors restaurée,
- (6) la déformation élastique de l'austénite diminue jusqu'au relâchement total de la contrainte.

La courbe en charge et la courbe en décharge ne se superposent pas et forment alors une hystérésis.

Un alliage superélastique est donc sujet à une transformation martensitique thermoélastique sous contrainte. A contrainte nulle, sa microstructure est donc composée d'austénite. L'austénite est déstabilisée par l'application d'une contrainte sur l'alliage. Sa température  $M_s$  doit donc être légèrement inférieure à la température ambiante.

## **5.4. L'effet mémoire de forme simple sens**

Les alliages à mémoire de forme (AMF) sont également sujets à une transformation martensitique thermoélastique mais leur microstructure est cette fois-ci composée initialement de martensite. Leur température d'utilisation doit donc être inférieure à la température  $M_s$ . Pour comprendre cet effet, il est indispensable de rappeler certains préalables sur la transformation martensitique dans ces alliages.

### ***5.4.1. La notion de variantes et d'autoaccomodation***

Le degré de symétrie de la structure de la martensite est généralement moins élevé que celui de l'austénite. Il existe donc plusieurs façons de transformer un monocristal d'austénite en martensite, chacune conduisant à une cristallite de martensite d'orientation cristallographique différente appelée variante (seules deux variantes ont été représentées sur la Figure I-20). Inversement, il n'existe qu'un unique moyen pour chaque variante de martensite de se transformer en austénite. Quelle que soit la variante, la transformation inverse restaure le monocristal d'austénite dans son orientation originale.

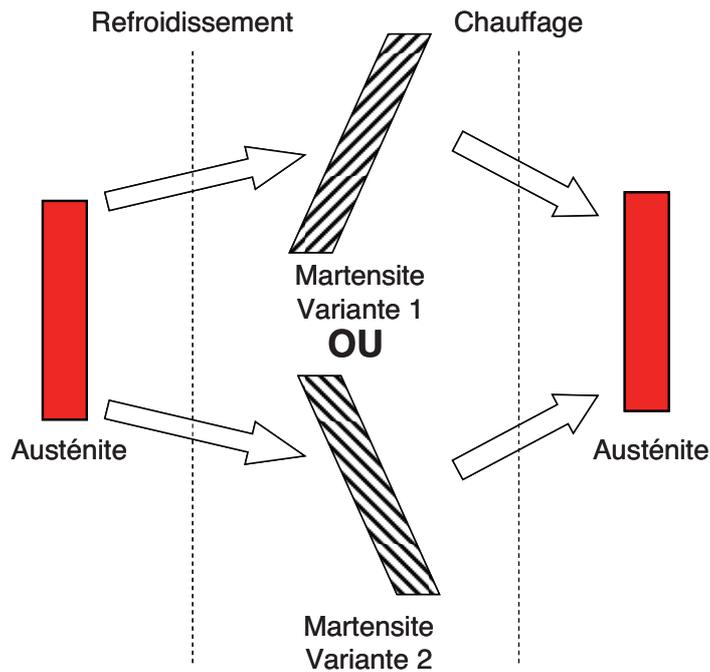


Figure I-20 Illustration de la transformation de l'austénite en plusieurs variantes de martensite et transformation inverse

Les transformations martensitiques sont accompagnées d'un changement important de la forme de la maille cristalline. Ainsi, la transformation d'un monocristal d'austénite en une seule variante de martensite induirait un changement de forme important du grain, ce qui n'est pas favorable énergétiquement. Afin de minimiser le changement de forme global, plusieurs variantes de martensite croissent de façon à compenser mutuellement les changements de forme qui accompagnent leur formation (Figure I-21). Ce phénomène est appelé *l'autoaccommodation*. Dans les alliages à mémoire de forme, les variantes sont en relation de macles les unes par rapport aux autres.

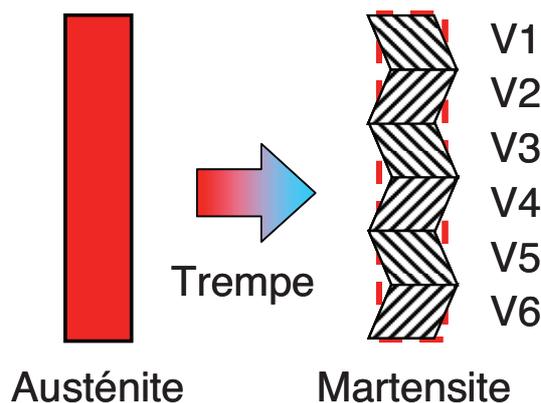


Figure I-21 Illustration du phénomène d'autoaccommodation lors de la trempe d'un alliage à mémoire de forme

Le fait que plusieurs variantes puissent être formées à partir d'un seul grain d'austénite est au cœur de l'effet mémoire de forme. Si l'austénite peut donner plusieurs variantes de martensite étant chacune d'orientation différente, chaque variante de martensite ne peut conduire qu'au grain d'austénite dans son orientation d'origine lors de la transformation inverse, ce qui implique un retour à la forme initiale de l'austénite.

### 5.4.2. L'effet mémoire de forme simple sens

L'effet mémoire de forme peut être expliqué de façon simplifiée en prenant le cas du cisaillement d'un monocristal d'austénite [65] (voir Figure I-22). A l'état initial ①, la microstructure du matériau est composée de martensite autoaccommodante. Par l'application d'un cisaillement ②, les parois de macles qui séparaient les différentes variantes sont mises en mouvement, de manière à faire croître les variantes de martensite accommodant au mieux la déformation imposée au détriment des autres. Idéalement, le maximum de déformation par ce mécanisme ③ est atteint lorsque le monocristal ne contient plus qu'une seule variante de martensite. Le maclage étant un mécanisme de déformation plastique, le relâchement de la contrainte imposée ne change pas la microstructure du matériau ④. Lorsque le matériau est chauffé au-dessus de la température  $A_f$  à ce stade de déformation ⑤, la variante de martensite restante est transformée en austénite, ce qui est accompagné de la restauration de la forme du monocristal d'austénite (voir Figure I-20), et donc d'un retour en forme du matériau. Lorsque le matériau est à nouveau refroidi sous contrainte nulle ⑥, l'austénite se transforme à nouveau en martensite autoaccommodante, donc sans changement de forme.

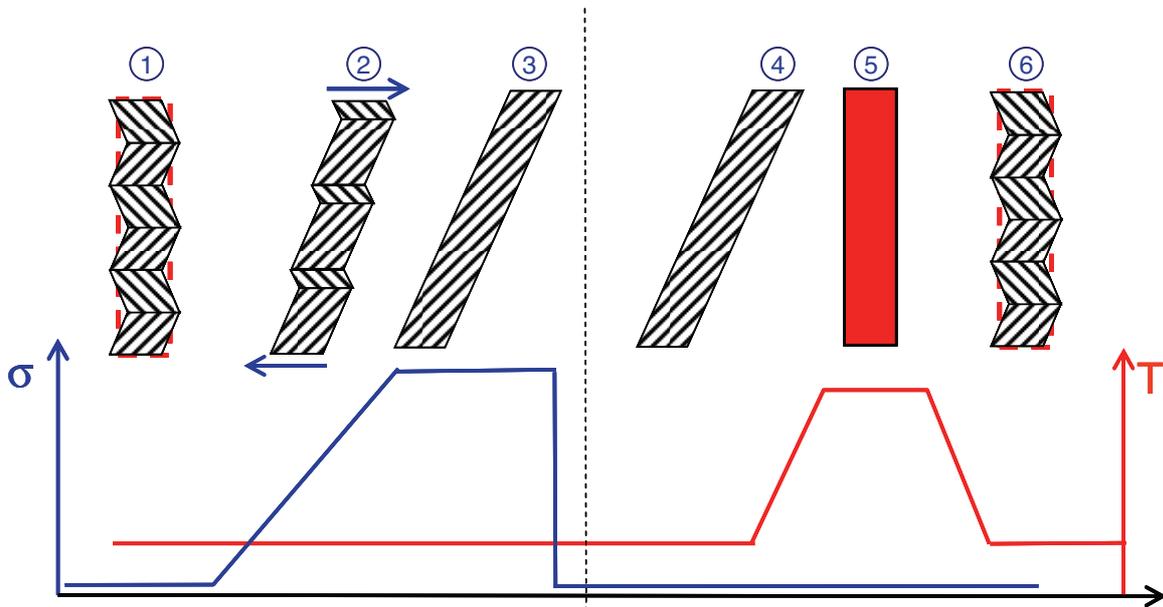


Figure I-22 Principe de l'effet mémoire de forme, cas d'un cisaillement appliqué à un monocristal

La courbe de traction typique d'un alliage à mémoire de forme est composée des étapes suivantes :

- (1) augmentation de la contrainte
- (2) la contrainte passe par un palier qui correspond à la réorientation de la martensite
- (3) la contrainte augmente à nouveau puis la déformation plastique classique (glissement, maclage...) commence

Contrairement à la courbe d'un alliage superélastique, le relâchement de la contrainte ne permet pas de recouvrer le palier de déformation (voir Figure I-23) ; il est nécessaire de chauffer le matériau pour y parvenir.

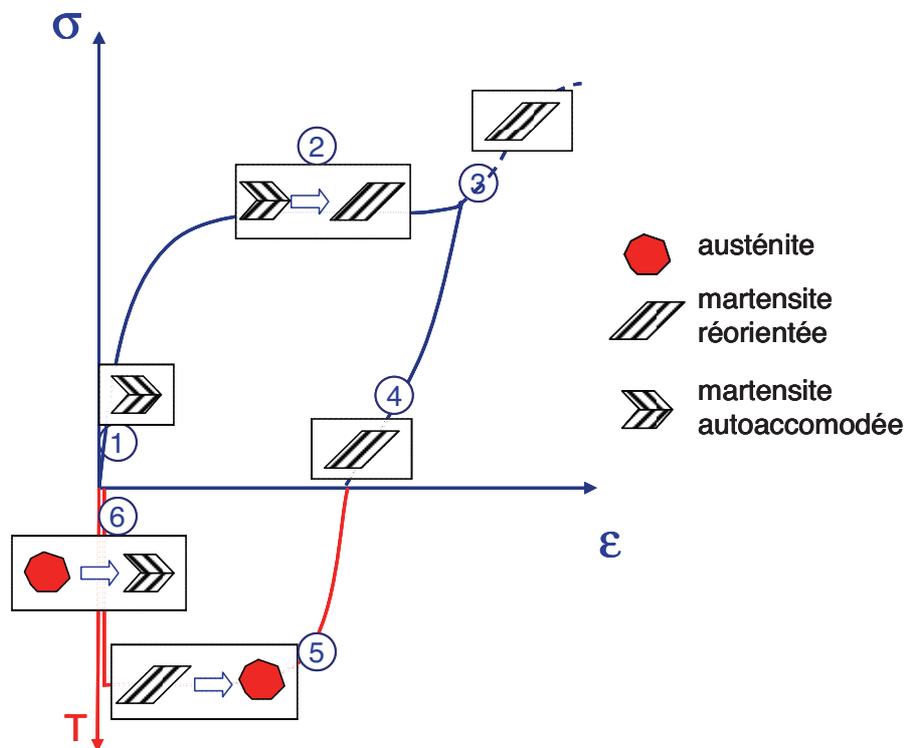


Figure I-23 Courbes contrainte-déformation puis température-déformation caractéristique d'un alliage à mémoire de forme

### 5.5. L'effet superthermique

Un moyen de déterminer expérimentalement les valeurs de  $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$ ,  $M_f$  en fonction de la contrainte appliquée consiste à exploiter l'effet superthermique. Un matériau conventionnel soumis simultanément à une contrainte uniaxiale et à une variation de température suit une loi de comportement thermoélastique linéaire. Un matériau à mémoire de forme soumis aux mêmes conditions subira une déformation supplémentaire due à la transformation martensitique sous contrainte.

L'effet superthermique est illustré Figure I-24, les effets de dilatation ayant été soustraits. Lorsque le matériau est refroidi sous contrainte, la transformation sous contrainte démarre à  $M_s(\sigma)$  et se termine à  $M_f(\sigma)$ . Elle est caractérisée par une augmentation de la déformation pour accommoder la contrainte appliquée. Au chauffage, l'effet mémoire de forme démarre à  $A_s(\sigma)$  et se termine à  $A_f(\sigma)$ .

Il est à noter que cette méthode ne permet de déduire les températures caractéristiques à contrainte nulle que par extrapolation car la martensite est formée de façon autoaccommodante à contrainte nulle et la déformation associée est trop faible pour être détectée.

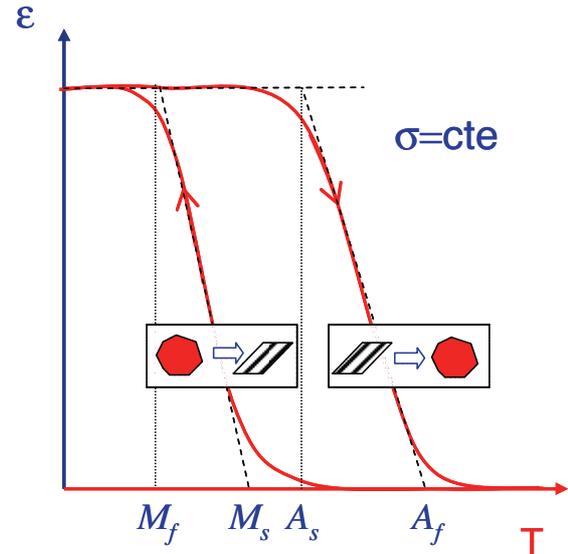


Figure I-24 Illustration de l'effet superthermique sous contrainte constante

### 5.6. Effet caoutchoutique, effet amortissant

On peut observer sur la Figure I-23 qu'un essai de traction réalisé sur un AMF est caractérisé par un domaine élastique non linéaire bien avant le plateau en contrainte. En effet, la déformation macroscopique résulte à la fois d'une déformation élastique  $\varepsilon^e$  mais également d'une réorientation réversible de la martensite  $\varepsilon^{reort}$ . La déformation totale  $\varepsilon = \varepsilon^e + \varepsilon^{reort}$  provoque un abaissement du module apparent  $\sigma/\varepsilon$  par rapport au module d'élasticité  $\sigma/\varepsilon^e$ . Cet effet est appelé *effet caoutchoutique*. Ainsi, la réorientation de la martensite sous l'effet d'une contrainte est composée d'une partie réversible expliquant l'effet caoutchoutique et d'une partie non réversible (si la contrainte appliquée est suffisante) permettant l'effet mémoire de forme.

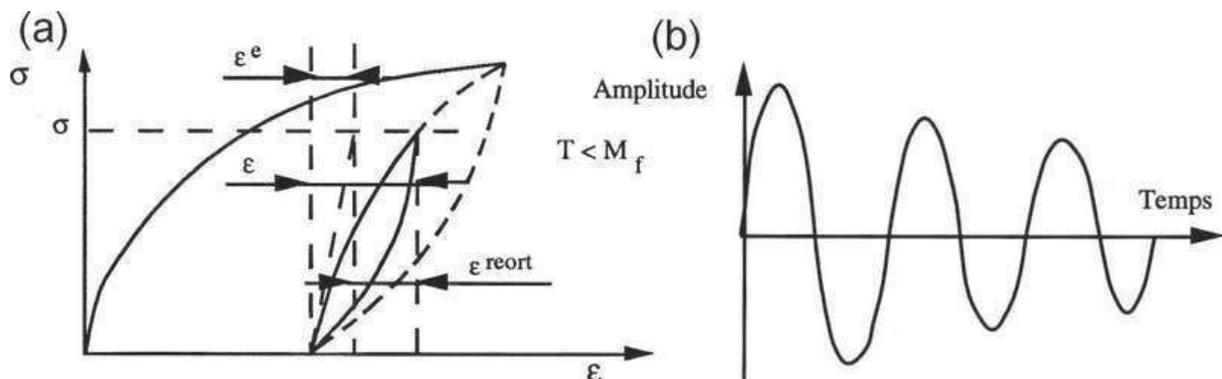


Figure I-25 Effet caoutchoutique sur une courbe de traction (a) Diminution de l'amplitude d'une oscillation mécanique libre causée par le frottement interne dans un solide (b) [65]

L'effet caoutchoutique a pour conséquence une non-superposition des courbes de charge et de décharge lors d'un essai de traction cyclique et donc une perte d'énergie à chaque cycle charge/décharge dans le domaine élastique (Figure I-25). L'énergie élastique est dissipée par frottement lors du déplacement des interfaces martensite/martensite et martensite/austénite et provoque un amortissement mécanique caractéristique (Figure I-25b).

### **5.7. Les familles d'alliages à mémoire de forme industrialisés**

Aujourd'hui, trois catégories d'alliages à mémoire de forme ont été industrialisées : les alliages nickel-titane, les alliages cuivreux et certains aciers. Il faut signaler qu'il existe d'autres matériaux présentant un effet mémoire de forme, y compris des matériaux non métalliques mais ceux-ci ne font pas l'objet d'application industrielles [65].

Les alliages nickel-titane ont été découverts en 1962 par le Naval Ordnance Laboratory aux USA et sont connus sous le nom de Nitinol. Leur composition est proche de 50%-50% atomique. De légères variations de la teneur en titane ou nickel ainsi que l'utilisation de certains éléments d'addition (Fe, Zr...) permettent d'ajuster les températures de transformation martensitique et ainsi d'obtenir des propriétés superélastiques ou mémoire de forme. L'austénite est une phase cubique centrée ordonnée B2 stable à basse température ; il n'est pas nécessaire de faire de trempe pour obtenir l'effet mémoire de forme. La martensite recherchée est de type B19' mais d'autres transformations martensitiques intermédiaires peuvent intervenir dans ces alliages en fonction de la composition et des traitements thermiques ; les transformations successives B2-R-B19' provoquent un changement de forme sur deux plages de température [66]. La déformation superélastique peut atteindre 6% sur un matériau polycristallin et 10% sur un monocristal. Parmi ces trois catégories, ce sont les seuls AMF dont la biocompatibilité est suffisante pour permettre des applications médicales, malgré la controverse quant à l'utilisation du nickel (voir §2.4). Il serait possible de remplacer le nickel par d'autres éléments biocompatibles comme l'or, le platine ou le palladium ; mais outre le coût de tels alliages, les températures de transformation martensitiques sont largement trop élevées pour envisager une application biomédicale [67, 68].

Les alliages à mémoire de forme base cuivre sont d'une grande variété ; ceux trouvant le plus d'applications industrielles sont du type Cu-Zn-Al et Cu-Al-Ni [65]. Ces alliages ont été développés au niveau industriel pour leur coût moins élevé que celui des Ni-Ti et leur fabrication et mise en forme plus aisée. La déformation superélastique peut atteindre 10% sur un monocristal mais d'autres caractéristiques (tenue en fatigue, en température, en corrosion) limitent leur utilisation dans des applications de longue durée ou en milieu hostile. Il faut cependant signaler que cette famille d'alliages possède une meilleure conductivité électrique et thermique que la famille nickel-titane.

La martensite formée dans les aciers ne permet pas d'effet mémoire de forme mais certains alliages Fe-Ni, Fe-Mn peuvent présenter une transformation martensitique sous contrainte [65]. La déformation superélastique de ces alliages reste limitée et le cycle d'hystérésis est plus large que dans les AMF base cuivre ou nickel-titane. Ils sont en revanche bien moins chers et peuvent être utilisés à haute température (jusqu'à 500°C).

## 6. Conception d'alliages $\beta$ -métastables superélastiques

En général, les traitements thermomécaniques appliqués aux métaux ont pour but de modifier la microstructure et influencer sur les propriétés mécaniques. Ces traitements ont une influence sur la contrainte de début de déformation plastique (ancrage de dislocations, ajout d'éléments d'insertions rendant le glissement plus difficile à activer...). Le module d'Young dépend quant à lui de la force des liaisons interatomiques et les traitements thermomécaniques auront peu d'influence sur celui-ci, hormis par une modification des proportions de phases présentes dans l'alliage.

### 6.1. Approche énergétique : la méthode de Morinaga

Lors de la conférence Titanium de 1992, Morinaga et al. [69] ont proposé une méthode de conception d'alliages de titane basée sur les énergies de liaison entre le titane et les éléments d'addition. Elle permet de prédire la microstructure de ces alliages mais aussi les mécanismes de déformation ainsi que le module d'Young.

Deux paramètres basés sur les énergies de liaison Ti-M (M élément d'addition) sont utilisés :

- $Bo$  est un paramètre lié à la force de la liaison covalente entre le titane et l'élément d'addition
- $Md$  est le niveau de l'orbitale  $d$  de la couche externe des éléments de transition. Il dépend de l'électronégativité et du rayon de l'atome considéré.

Les valeurs de ces paramètres pour les éléments d'addition courants sont listées dans le Tableau I-6.

Table I. List of the  $Bo$  and  $Md$  values for various alloying elements in base Ti

3d	$Bo$	$Md$ (eV)	4d	$Bo$	$Md$ (eV)	5d	$Bo$	$Md$ (eV)	Other	$Bo$	$Md$ (eV)
Ti	2.790	2.447	Zr	3.086	2.934	Hf	3.110	2.975	Al	2.426	2.200
V	2.805	1.872	Nb	3.099	2.424	Ta	3.144	2.531	Si	2.561	2.200
Cr	2.779	1.478	Mo	3.063	1.961	W	3.125	2.072	Sr	2.283	2.100
Mn	2.723	1.194	Tc	3.026	1.294	Re	3.061	1.490			
Fe	2.651	0.969	Ru	2.704	0.859	Os	2.98	1.018			
Co	2.529	0.807	Rh	2.736	0.561	Ir	3.168	0.677			
Ni	2.412	0.724	Pd	2.208	0.347	Pt	2.252	0.146			
Cu	2.114	0.567	Ag	2.094	0.196	Au	1.953	0.258			

Tableau I-6 Liste des valeurs  $Bo$  et  $Md$  d'éléments de transition [70]

Pour chaque alliage, les paramètres moyens  $\overline{Bo}$  et  $\overline{Md}$  sont calculés en tenant compte de la fraction atomique  $x_i$  de chaque élément :

$$\overline{Md} = \sum_i x_i (Md)_i \quad \text{et} \quad \overline{Bo} = \sum_i x_i (Bo)_i$$

Il est alors possible de situer les alliages de titane en fonction de leur composition sur une carte  $Bo$ - $Md$  et de prédire leurs propriétés (voir Figure I-26).

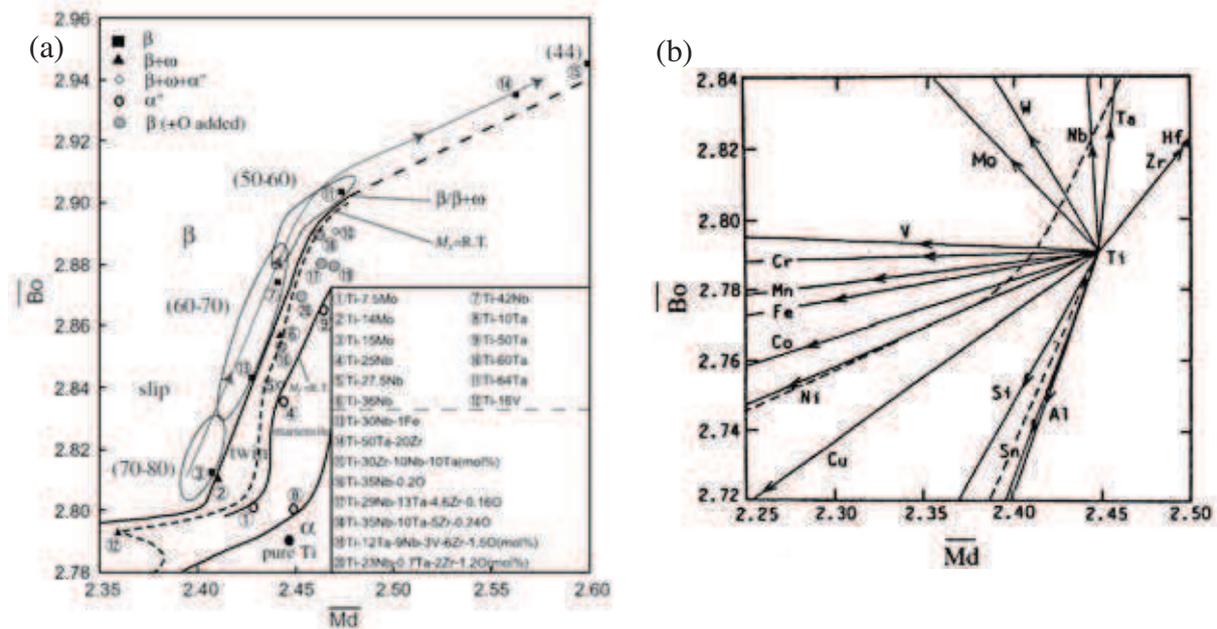


Figure I-26 Cartes  $\overline{Bo}$ - $\overline{Md}$  indiquant les propriétés microstructurales et les mécanismes de déformation (a) [71] et l'influence des éléments d'addition (b) [70]

D. Kuroda et M. Niinomi [71] ont développé un alliage basé sur ces travaux. Ils ont établi une corrélation entre la microstructure ( $\alpha$ ,  $\alpha/\beta$  ou  $\beta$ ) en fonction de  $\overline{Bo}$  et  $\overline{Md}$ . Ils ont également constaté une baisse du module d'élasticité quand  $\overline{Bo}$  et  $\overline{Md}$  augmentent et une stabilisation de la phase  $\beta$  lorsque  $\overline{Md}$  diminue et  $\overline{Bo}$  augmente.

Ce diagramme a été étendu à d'autres éléments d'addition ne faisant pas partie des éléments de transition tels que l'aluminium, l'étain ou l'oxygène [70]. L'addition de ces éléments diminue la formation de phase  $\omega$  et stabilise la phase  $\beta$  par rapport aux phases métastables, bien qu'ils soient alphas pour les revenus.

## 6.2. Les mécanismes de déformation plastique

Outre la transformation martensitique sous contrainte et la réorientation de martensite, les alliages de titane  $\beta$ -métastables sont sujets aux mécanismes de déformation courants dans les matériaux métalliques, le glissement et le maclage. Ces mécanismes sont également décrits sur la carte de Morinaga et expliquent l'aptitude de ces alliages à être déformés à froid.

### 6.2.1. Le glissement

Le glissement est le mécanisme de déformation plastique le plus courant dans les matériaux métalliques. Il est lié à la création et la mise en mouvement de défauts cristallins linéaires appelés dislocations. Les systèmes de glissement sont constitués des plans et directions denses du réseau. Pour les matériaux de structure cubique centrée, les familles de plans de glissement sont  $\{110\}$ ,  $\{112\}$  et dans une moindre importance  $\{123\}$ . Les directions de glissement sont de type  $\langle 111 \rangle$  [72, 73].

Le glissement est caractérisé par le déplacement d'une dislocation parfaite, c'est-à-dire que son vecteur de Burgers est un vecteur de translation du réseau. La structure cristalline et son orientation sont conservées après le passage de la dislocation. Le maclage et les transformations martensitiques sont causés par le déplacement de dislocation partielles, les premières restaurant la structure d'origine mais dans une orientation différente et les secondes modifiant la structure cristallographique.

### 6.2.2. Le maclage

Le maclage est un mécanisme de déformation plastique qui a généralement lieu dans les matériaux métalliques présentant peu d'éléments interstitiels et qui devient compétitif avec le glissement à basse température (voir Figure I-27). Le maclage provoque une réorientation spécifique du cristal caractérisée par des relations d'orientation particulières entre le cristal d'origine et le cristal maclé. La déformation du cristal peut être considérée comme un cisaillement homogène d'amplitude  $s$  d'un cristal par une dislocation partielle de vecteur de Burgers  $\vec{b}$ . Pour certains systèmes de maclage, un réarrangement d'une partie des atomes appelé « shuffle » peut être nécessaire.

Lorsqu'un système de maclage est activé, certains couples plans/directions particuliers ne subissent pas de distorsion, on les qualifie d'invariants. Le premier couple d'invariants est le plan d'interface entre le cristal d'origine et le cristal maclé ( $K_1$ ) et la direction dans laquelle se déplace la dislocation partielle ( $\eta_1$ ) [74]. Pour chaque système de maclage, il existe un deuxième couple d'invariants ( $K_2, \eta_2$ ), mais il est courant de désigner les systèmes de maclage en ne reprenant que les premiers invariants  $K_1$  et  $\eta_1$ .

Des calculs montrent que les plans d'interfaces minimisant l'énergie interface, et donc les plus stables, dans les systèmes cubiques centrés sont  $\{112\}$  puis  $\{332\}$  (voir Figure I-28) [75]. Les éléments invariants des systèmes de maclage rencontrés dans les alliages de titane  $\beta$ -métastables sont donnés dans le Tableau I-7 [24, 76], les plans d'interface sont ceux minimisant l'énergie d'interface sur la Figure I-28.

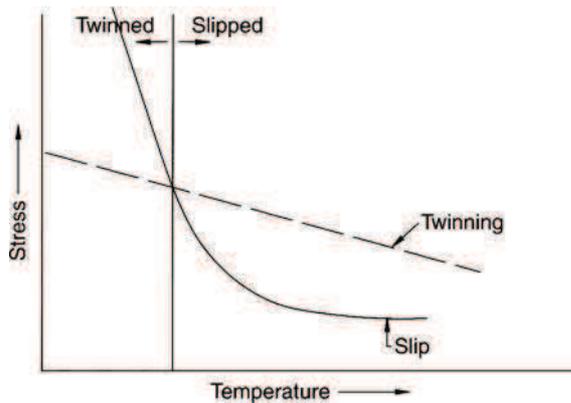


Figure I-27 Evolution de la contrainte critique de cisaillement avec la température pour le glissement et le maclage

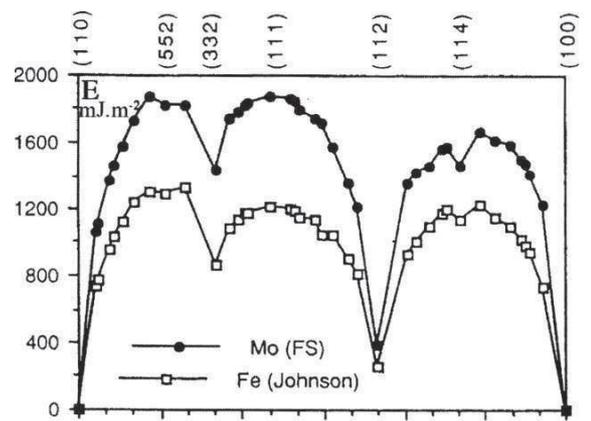


Figure I-28 Evolution de l'énergie de joints de grains de flexion en fonction de la désorientation dans les matériaux cubiques centrés

$K_1$	$\eta_1$	$K_2$	$\eta_2$	$s$	$\bar{b}$
$\{112\}$	$\langle\bar{1}\bar{1}1\rangle$	$\{\bar{1}\bar{1}2\}$	$\langle111\rangle$	$2^{-1/2}$	$1/6 \langle111\rangle$
$\{332\}$	$\langle11\bar{3}\rangle$	$\{11\bar{2}\}$	$\langle111\rangle$	$2^{-3/2}$	$1/44 \langle113\rangle$

Tableau I-7 Eléments invariants et caractéristiques des systèmes de maillage rencontrés dans les alliages de titane  $\beta$ -métastables [24, 74]

Ces systèmes sont représentés sur la Figure I-29. Le système  $\{112\} \langle111\rangle$  est le plus connu dans les matériaux à structure cubique centrée. Il est décrit par un cisaillement homogène du réseau par une dislocation partielle de vecteur de Burgers  $1/6\langle111\rangle$ . Le système de maillage  $\{332\} \langle113\rangle$  est quant à lui plus spécifique des alliages métastables [42, 77]. En plus du cisaillement, la moitié des atomes subit le réarrangement appelé « shuffle ».

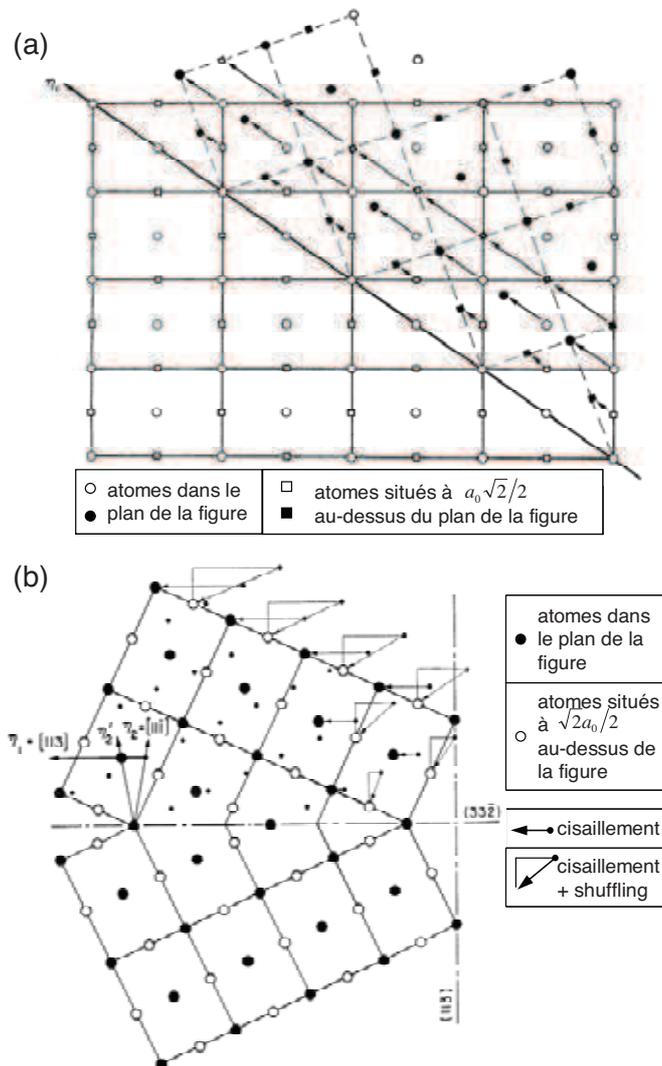


Figure I-29 Systèmes de maillage  $\{112\} \langle111\rangle$  et  $\{332\} \langle113\rangle$  : projection dans un plan (110)

## Références bibliographiques

1. G. Lütjering and J.C. Williams, *Introduction*, in *Titanium*. 2007, Springer Berlin Heidelberg. p. 1.
2. <http://www.titane.asso.fr/> - 07/2011
3. E. Aeby-Gautier, *Les alliages de titane*  
[http://www.in2p3.fr/actions/formation/Materiaux06/titane\\_in2P3\\_3%20DEFINITIF.ppt](http://www.in2p3.fr/actions/formation/Materiaux06/titane_in2P3_3%20DEFINITIF.ppt) - 07/2011
4. L. Sedel and C. Janot, *Biomatériaux*. 2000, Rapport du CNRS.
5. D.F. Williams, *On the mechanisms of biocompatibility*. *Biomaterials*, 2008. **29** (20): p. 2941.
6. I.-H. Oh, N. Nomura, N. Masahashi and S. Hanada, *Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering*. *Scripta Materialia*, 2003. **49** (12): p. 1197.
7. K.L. Wapner, *Implications of Metallic Corrosion in Total Knee Arthroplasty*. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 1991. **271**: p. 12-20.
8. Y. Okazaki and E. Gotoh, *Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro*. *Biomaterials*, 2005. **26** (1): p. 11.
9. Y.S. Kim, Y.R. Yoo, C.G. Sohn, K.Y. Oh, K.N. Kim, J.H. Yoon and H.S. Kim, *Role of alloying elements on the cytotoxic behavior and corrosion of austenitic stainless steels*, in *Prism 5: The Fifth Pacific Rim International Conference On Advanced Materials And Processing, Pts 1-5*. 2005. p. 2295-2298.
10. A. Yamamoto, Y. Kohyama, D. Kuroda and T. Hanawa, *Cytocompatibility evaluation of Ni-free stainless steel manufactured by nitrogen adsorption treatment*. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic And Supramolecular Systems*, 2004. **24** (6-8): p. 737-743.
11. *Handbook of materials for medical devices*, ed. J.R. Davis. 2003: ASM International.
12. J.W.D. Silva, S.C. Baldissera, H. de Felipe and E.N. Codaro, *Effect of Recasting Procedure Upon Corrosion Behavior and Metallic Ion Release of Co-Cr-Mo Dental Alloy in Physiological Serum*. *Praktische Metallographie-Practical Metallography*, 2009. **46** (7): p. 321-336.
13. S.M. Paulino, M.B. Leal, V.O. Pagnano and O.L. Bezzon, *The castability of pure titanium compared with Ni-Cr and Ni-Cr-Be alloys*. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2007. **98** (6): p. 445.
14. L. Blanco-Dalmau, *The nickel problem*. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 1982. **48** (1): p. 99.
15. O.L. Bezzon, *Allergic sensitivity to several base metals: A clinical report*. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 1993. **69** (3): p. 243.
16. N. Staffolani, F. Damiani, C. Lilli, M. Guerra, N.J. Staffolani, S. Belcastro and P. Locci, *Ion release from orthodontic appliances*. *Journal Of Dentistry*, 1999. **27** (6): p. 449-454.
17. M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani and A.K. Gogia, *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review*. *Progress in Materials Science*, 2009. **54** (3): p. 397.
18. Y. Mu, T. Kobayashi, M. Sumita, A. Yamamoto and T. Hanawa, *Metal ion release from titanium with active oxygen species generated by rat macrophages in vitro*. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2000. **49** (2): p. 238.

19. M.V. Peto, *Aluminium and Iron in Humans: Bioaccumulation, Pathology, and Removal*. Rejuvenation Research. **13** (5): p. 589-598.
20. E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull and J. Breme, *Biocompatibility of [beta]-stabilizing elements of titanium alloys*. Biomaterials, 2004. **25** (26): p. 5705.
21. M. Browne and P.J. Gregson, *Effect of mechanical surface pretreatment on metal ion release*. Biomaterials, 2000. **21** (4): p. 385.
22. M. Browne and P.J. Gregson, *Surface modification of titanium alloy implants*. Biomaterials, 1994. **15** (11): p. 894.
23. M.A. Khan, R.L. Williams and D.F. Williams, *The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions*. Biomaterials, 1999. **20** (7): p. 631.
24. P. Laheurte, Thèse de doctorat. *Contribution à l'étude du comportement pseudo-élastique d'un alliage de titane beta metastable, applications aux arcs orthodontiques*. Université de Metz, 2003.
25. H.-H. Huang, Y.-H. Chiu, T.-H. Lee, S.-C. Wu, H.-W. Yang, K.-H. Su and C.-C. Hsu, *Ion release from NiTi orthodontic wires in artificial saliva with various acidities*. Biomaterials, 2003. **24** (20): p. 3585.
26. M. Berger-Gorbet, B. Broxup, C. Rivard and L.H. Yahia, *Biocompatibility testing of NiTi screws using immunohistochemistry on sections containing metallic implants*. Journal of Biomedical Materials Research, 1996. **32** (2): p. 243.
27. N. Shigeto, T. Yanagihara, S. Murakami and T. Hamada, *Corrosion properties of soldered joints. Part II: Corrosion pattern of dental solder and dental nickel-chromium alloy*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 1991. **66** (5): p. 607.
28. M. Oiknine and J. Benizri, *Origine des fractures et de l'usure des limes Ni-Ti en endodontie*. Revue d'odonto-stomatologie, 2007. **36**: p. 109-123.
29. C. Lebreton, *Alliages à mémoire de forme de type nickel titane*. Techniques de l'Ingénieur, 2004.
30. A.I. Karayan, S.-W. Park and K.-M. Lee, *Corrosion behavior of Ti-Ta-Nb alloys in simulated physiological media*. Materials Letters, 2008. **62** (12-13): p. 1843.
31. P.J.S. Buenconsejo, H.Y. Kim and S. Miyazaki, *Novel [beta]-TiTaAl alloys with excellent cold workability and a stable high-temperature shape memory effect*. Scripta Materialia. **64** (12): p. 1114.
32. S. Miyazaki, H.Y. Kim and H. Hosoda, *Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **438-440**: p. 18.
33. H.Y. Kim, Y. Ikehara, J.I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki, *Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys*. Acta Materialia, 2006. **54** (9): p. 2419.
34. H.Y. Kim, S. Hashimoto, J.I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki, *Effect of Ta addition on shape memory behavior of Ti-22Nb alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **417** (1-2): p. 120.
35. F. Sun, S. Nowak, T. Gloriant, P. Laheurte, A. Eberhardt and F. Prima, *Influence of a short thermal treatment on the superelastic properties of a titanium-based alloy*. Scripta Materialia. **63** (11): p. 1053.
36. Y. Al-Zain, H.Y. Kim, H. Hosoda, T.H. Nam and S. Miyazaki, *Shape memory properties of Ti-Nb-Mo biomedical alloys*. Acta Materialia. **58** (12): p. 4212.

37. Y. Fujikawa, K. Nakajima, T. Sakurai, M. Nakai, M. Niinomi and T. Akahori, *Mechanically Multifunctional Properties and Microstructure of New Beta-Type Titanium Alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, for Biomedical Applications*, in *Frontiers in Materials Research*, M. Hasegawa, A. Inoue, N. Kobayashi, T. Sakurai and L. Wille, Editors. 2008, Springer Berlin Heidelberg. p. 167.
38. P. Laheurte, F. Prima, A. Eberhardt, T. Gloriant, M. Wary and E. Patoor, *Mechanical properties of low modulus [beta] titanium alloys designed from the electronic approach*. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. **3** (8): p. 565.
39. M. Tahara, H.Y. Kim, H. Hosoda, T.-h. Nam and S. Miyazaki, *Effect of nitrogen addition and annealing temperature on superelastic properties of Ti-Nb-Zr-Ta alloys*. *Materials Science and Engineering: A*. **527** (26): p. 6844.
40. Q. Wei, L. Wang, Y. Fu, J. Qin, W. Lu and D. Zhang, *Influence of oxygen content on microstructure and mechanical properties of Ti-Nb-Ta-Zr alloy*. *Materials & Design*. **32** (5): p. 2934.
41. T. Saito, T. Furuta, J.-H. Hwang, S. Kuramoto, K. Nishino, N. Suzuki, R. Chen, A. Yamada, K. Ito, Y. Seno, T. Nonaka, H. Ikehata, N. Nagasako, C. Iwamoto, Y. Ikuhara and T. Sakuma, *Multifunctional Alloys Obtained via a Dislocation-Free Plastic Deformation Mechanism*. *Science*, 2003. **300** (5618): p. 464-467.
42. M. Besse, Thèse de doctorat. *Elaboration et caractérisation d'alliages de type Gum metals en vue d'adapter leurs propriétés superélastiques aux applications biomédicales*. INSA de Rennes, 2010.
43. Y. Yang, G.P. Li, G.M. Cheng, Y.L. Li and K. Yang, *Multiple deformation mechanisms of Ti-22.4Nb-0.73Ta-2.0Zr-1.34O alloy*. *Applied Physics Letters*, 2009. **94** (6): p. 061901.
44. M. Besse, P. Castany and T. Gloriant, *Mechanisms of deformation in gum metal TNTZ-O and TNTZ titanium alloys: A comparative study on the oxygen influence*. *Acta Materialia*. **In Press, Corrected Proof**.
45. Y.L. Zhou, M. Niinomi and T. Akahori, *Decomposition of martensite [alpha]" during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti-Ta alloys*. *Materials Science and Engineering A*, 2004. **384** (1-2): p. 92.
46. J.W. Christian, *Crystallography of Martensitic Transformations*, in *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. 2002, Pergamon: Oxford. p. 992.
47. J.P. Morniroli and M. Gantois, *Etude des conditions de formation de la phase omega dans les alliages titane-niobium et titane-molybdène*. *Mémoires scientifiques de la Revue de Métallurgie*, 1973. **11**.
48. Y. Combres, *Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages*. *Techniques de l'ingénieur*.
49. S. Banerjee and P. Mukhopashyay, *Phase transformations Examples from titanium and zirconium alloys*. 2007.
50. J.C. Jamieson, *Crystal Structures of Titanium, Zirconium, and Hafnium at High Pressures*. *Science*, 1963. **140** (3562): p. 72-73.
51. P.D. Frost, W.M. Parris, L.L. Hirsh, J.R. Doing and C.M. Schwartz, *This isothermal transformation of titanium-chromium alloys*. *Transactions of the American Society for Metals*, 1954. **46**: p. 231.
52. D. De Fontaine, N.E. Paton and J.C. Williams, *The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions*. *Acta Metallurgica*, 1971. **19** (11): p. 1153.
53. S.K. Sikka, Y.K. Vohra and R. Chidambaram, *Omega phase in materials*. *Progress in Materials Science*, 1982. **27** (3-4): p. 245.

54. F. Sun, Thèse de doctorat. *Alliages nanostructurés: cas des amorphes à base d'aluminium et des beta-métastables à base de titane*. INSA de Rennes, 2009.
55. A. Devaraj, R.E.A. Williams, S. Nag, R. Srinivasan, H.L. Fraser and R. Banerjee, *Three-dimensional morphology and composition of omega precipitates in a binary titanium-molybdenum alloy*. Scripta Materialia, 2009. **61** (7): p. 701.
56. F. Prima, P. Vermaut, G. Texier, D. Ansel and T. Gloriant, *Evidence of [alpha]-nanophase heterogeneous nucleation from [omega] particles in a [beta]-metastable Ti-based alloy by high-resolution electron microscopy*. Scripta Materialia, 2006. **54** (4): p. 645.
57. D.H. Ping, C.Y. Cui, F.X. Yin and Y. Yamabe-Mitarai, *TEM investigations on martensite in a Ti-Nb-based shape memory alloy*. Scripta Materialia, 2006. **54** (7): p. 1305.
58. S.B.a.P. Mukhopadhyay, *Chapter 1 Phases and Crystal Structures*, in *Pergamon Materials Series*. 2007, Pergamon. p. 3.
59. G. Lütjering and J.C. Williams, *Fundamental Aspects*, in *Titanium*. 2007, Springer Berlin Heidelberg. p. 15.
60. Y.A. Bagaryatskii, G.I. Nosova, T.V. Tagunova and M. Central Research Inst. of Ferrous, *Laws of formation of metastable phase in titanium alloys*. Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 1958. **Vol: 122**: p. Pages: 593.
61. J.K. Mackenzie and J.S. Bowles, *The crystallography of martensite transformations--IV body-centred cubic to orthorhombic transformations*. Acta Metallurgica, 1957. **5** (3): p. 137.
62. D.L. Moffat and D.C. Larbalestier, *The Competition Between Martensite And Omega In Quenched Ti-Nb Alloys*. Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy And Materials Science, 1988. **19** (7): p. 1677-1686.
63. A. Dobromyslov, G. Dolgikh, Y. Dutkevich and T. Trenogina, *Phase and structural transformations in Ti-Ta alloys*. The Physics of Metals and Metallography, 2009. **107** (5): p. 502.
64. J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet and P. Combrade, *Métallurgie, du minerai au matériau*. 2 ed, ed. Dunod. 2002, Paris. 1177.
65. E. Patoor and M. Berveiller, *Technologie des alliages à mémoire de forme*. Série Matériaux, ed. T.d.N. Technologies. 1994, Paris: Hermes.
66. M. Peltonen, T. Lindroos and M. Kallio, *Effect of ageing on transformation kinetics and internal friction of Ni-rich Ni-Ti alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **460** (1-2): p. 237.
67. S.K. Wu and C.M. Wayman, *Martensitic transformations and the shape memory effect in Ti<sub>50</sub>Ni<sub>10</sub>Au<sub>40</sub> and Ti<sub>50</sub>Au<sub>50</sub> alloys*. Metallography, 1987. **20** (3): p. 359.
68. T. Sawaguchi, M. Sato and A. Ishida, *Microstructure and shape memory behavior of Ti<sub>51.2</sub>(Pd<sub>27.0</sub>Ni<sub>21.8</sub>) and Ti<sub>49.5</sub>(Pd<sub>28.5</sub>Ni<sub>22.0</sub>) thin films*. Materials Science and Engineering A, 2002. **332** (1-2): p. 47.
69. M. Morinaga, M. Kako, T. Kamimura, M. Fukumotom, I. Harada and K. Kubo. *Theoretical design of [beta]-type titanium alloys*. in *Titanium 1992*. 1992. San Diego.
70. M. Abdel-Hady, K. Hinoshita and M. Morinaga, *General approach to phase stability and elastic properties of [beta]-type Ti-alloys using electronic parameters*. Scripta Materialia, 2006. **55** (5): p. 477.
71. D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato and T. Yashiro, *Design and mechanical properties of new [beta] type titanium alloys for implant materials*. Materials Science and Engineering A, 1998. **243** (1-2): p. 244.

72. B. Jaoul, *Etude de la plasticité et application aux métaux*, ed. P.d.l.é.d. mines. 2008, Paris.
73. D. Hull and D. Bacon, *Introduction to Dislocations*. (Fourth Edition). 2001, Oxford: Butterworth-Heinemann.
74. J.W. Christian and S. Mahajan, *Deformation twinning*. Progress in Materials Science, 1995. **39** (1-2): p. 1.
75. L. Priestier, *Les joints de grains de la théorie à l'ingénierie*, ed. E. Sciences. 2006.
76. J.W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Materials Today, 2003. **6** (3): p. 53.
77. M. Oka and Y. Taniguchi, *{332} deformation twins in a Ti-15.5 Pct V alloy*. Metallurgical Transactions, 1979. **10A**: p. 651-653.



## Chapitre II Techniques expérimentales

1.	Elaboration et traitements thermomécaniques .....	48
1.1.	Four à induction en semi-lévitación magnétique .....	48
1.2.	Traitements thermomécaniques .....	50
2.	Caractérisation systématique .....	52
2.1.	Microscope optique .....	52
2.2.	Diffraction des rayons X .....	53
2.3.	Essais de traction conventionnels et cycliques .....	55
3.	Caractérisation avancée .....	58
3.1.	Texture cristallographique par diffraction des rayons X .....	58
3.2.	Microscope électronique à balayage (MEB) .....	59
3.3.	Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).....	59
3.4.	Analyse mécanique dynamique (DMA).....	61
3.5.	Microscope électronique en transmission (MET) .....	63
4.	Biocompatibilité : préparation d'échantillons .....	64
	Références bibliographiques .....	65

## Chapitre II Techniques expérimentales

### 1. Elaboration et traitements thermomécaniques

#### 1.1. Four à induction en semi-lévitation magnétique

La fusion d'alliages titane-tantale-niobium demande de relever plusieurs défis technologiques. Ces éléments étant réputés pour avoir une très forte affinité avec l'oxygène et l'azote, la fusion devra se faire nécessairement sous atmosphère inerte pour éviter une oxydation ou une nitruration de l'alliage. Le niobium et le tantale sont classés parmi les métaux réfractaires, à cause de leur point de fusion parmi les plus élevés du tableau périodique (respectivement 2 477°C et 3 017°C). Etant donnée la température de vaporisation du titane (3 287°C), un strict contrôle de la température est nécessaire pour réussir une fusion complète de l'alliage tout en évitant les pertes de titane par évaporation. La fusion en semi-lévitation en creuset froid est une technique qui permet de fondre des éléments à haut point de fusion en limitant le contact entre le métal liquide et le creuset en cuivre, et évite donc toute contamination [1].

Le four utilisé pour les fusions est visible sur la Figure II-1. Le creuset dans lequel sont introduits les métaux à fondre est une tulipe en cuivre composée de plusieurs secteurs qui sont refroidis par une circulation d'eau. Un inducteur ( $U=220\text{ V}$ ,  $I=70\text{ A}$ ,  $P=20\text{ kW}$ ,  $f=215\text{ kHz}$ ) permet d'appliquer un champ magnétique à haute fréquence qui est concentré sur l'échantillon par les secteurs de la tulipe. Des boucles de courant sont alors induites dans l'échantillon et provoquent un échauffement de celui-ci par effet Joule jusqu'à le fondre. La température en surface du métal est mesurée par un pyromètre optique bichromatique.

Les boucles de courant induites provoquent également une force de Laplace répulsive qui éloigne la bille de métal en fusion de la tulipe. Pour le four utilisé dans notre laboratoire, un point de contact subsiste entre le métal liquide et le creuset, on parle alors de fusion en semi-lévitation. Une fusion en lévitation totale sur cette installation serait possible mais nécessite l'utilisation d'un deuxième inducteur fonctionnant à plus basse fréquence [1, 2]. De plus, le liquide subit un brassage électromagnétique qui permet une forte homogénéisation du métal en fusion par convection et réduit considérablement le risque que des inclusions de tantale non fondu subsistent. Cette technique est donc adaptée pour la fusion d'alliages titane-tantale ou titane-niobium avec une forte teneur en éléments d'addition [1, 3, 4].

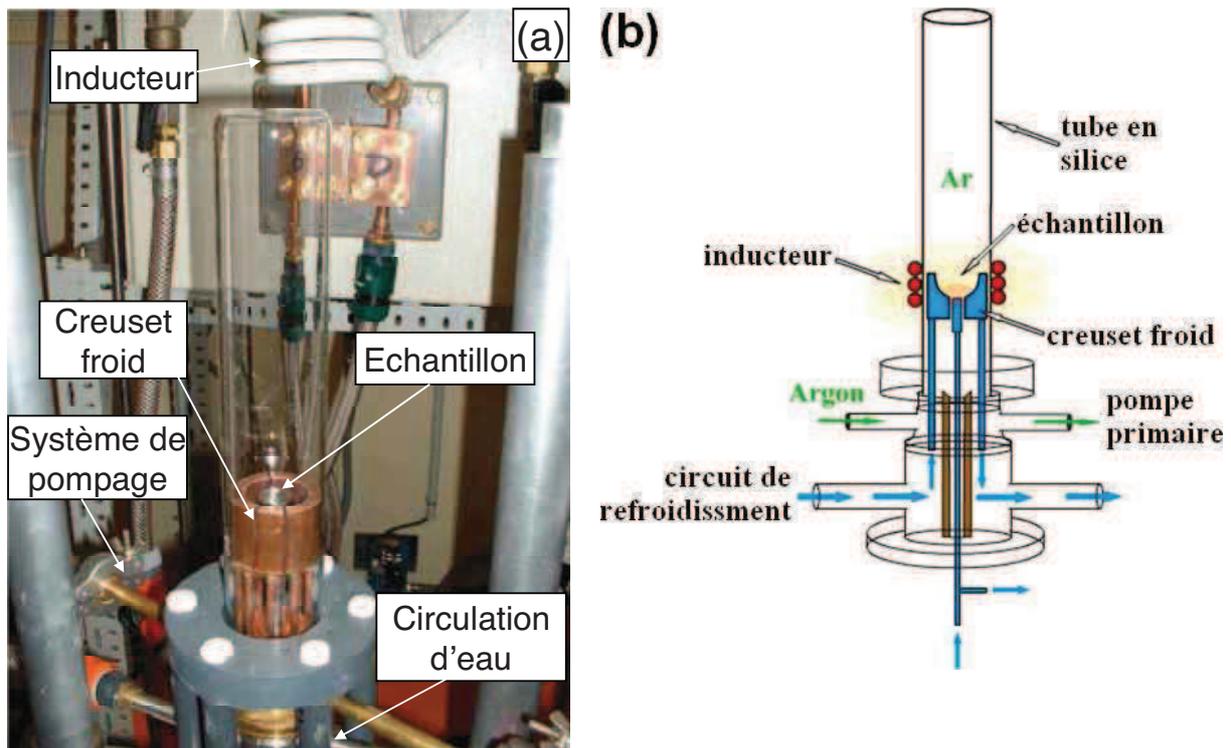


Figure II-1 Four de fusion en semi-lévitation (a) et Schéma du dispositif [5] (b)

Pour l'élaboration de nos échantillons, le titane est apporté sous la forme d'un creuset dans lequel le tantale et le niobium sont ajoutés. Tous les éléments d'alliages ont été préalablement nettoyés à l'aide de solutions chimiques concentrées pour limiter la contamination et retirer la couche d'oxyde superficielle. Les solutions de nettoyage ont les compositions suivantes (en proportions volumiques) :

- pour le titane : HF 50% - HNO<sub>3</sub> 50%
- pour le tantale et la niobium : HF 20% - HNO<sub>3</sub> 40% - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5% - H<sub>2</sub>O 35%

Tous les éléments ont ensuite été pesés sur une balance de précision ( $\sim 10^{-5}$  g) pour une masse totale d'environ vingt grammes. Les lingots qu'on appelle aussi boutons en raison de leur forme sont ensuite fondus en trois séquences de 10 à 15 minutes (voir la Figure II-2). Pour assurer une meilleure homogénéité chimique, ils sont retournés entre chaque séquence pour changer le point de contact avec le creuset.

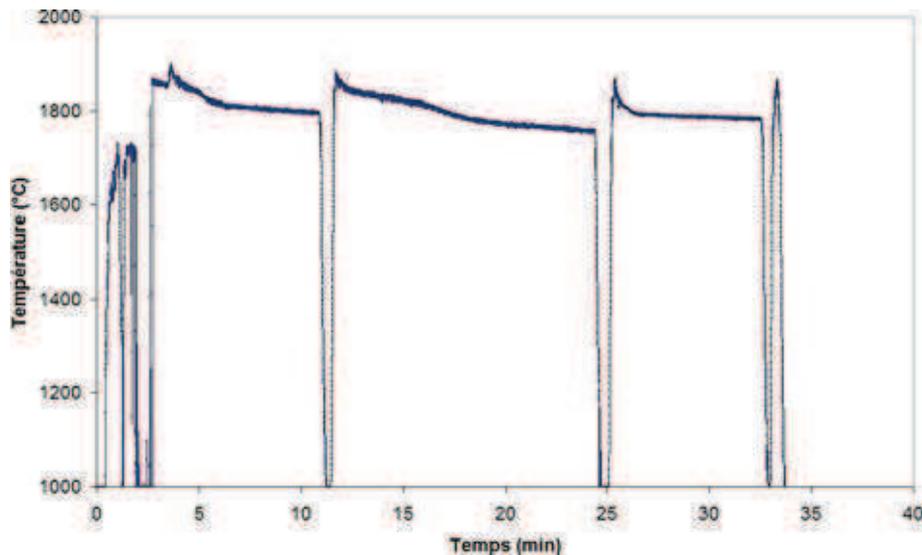


Figure II-2 Courbe de température typique d'une fusion d'un alliage Ti-Ta-Nb

L'atmosphère sous laquelle la fusion est réalisée doit être débarrassée de toute trace d'oxygène et d'azote. L'échantillon à fondre est donc isolé de l'atmosphère extérieure par un tube en silice et une atmosphère inerte est obtenue en effectuant une série de « balayages » à l'argon dont le protocole est décrit ci-après.

- Un vide primaire ( $\sim 10^{-3}$  mbar) est réalisé à l'aide d'une pompe sèche. L'atmosphère résiduelle est alors composée d'oxygène et d'azote.
- L'enceinte est ensuite remplie d'argon. L'atmosphère est alors constituée majoritairement d'argon mais avec une quantité encore importante d'oxygène et d'azote.
- Un nouveau vide primaire est ensuite réalisé, l'atmosphère résiduelle est alors composée majoritairement d'argon.

Ce processus est répété plusieurs fois et permet d'obtenir une atmosphère extrêmement pure en argon sans recourir à l'usage d'une pompe turbomoléculaire. La fusion est alors réalisée sous pression atmosphérique d'argon pur.

## 1.2. Traitements thermomécaniques

### 1.2.1. Recuits suivis de trempe

Les alliages de titane étudiés étant  $\beta$ -métastables, une trempe est nécessaire pour retenir la phase  $\beta$  à température ambiante et obtenir les propriétés recherchées. Les traitements thermiques consistent donc à porter les alliages à une température supérieure au transus  $\beta$  pendant une durée déterminée et terminer le traitement par une trempe à l'eau.

Afin d'éviter toute contamination par l'azote ou l'oxygène, les recuits sont réalisés sous vide secondaire ( $\sim 10^{-7}$  mbar) obtenu grâce à une pompe turbomoléculaire.

Le dispositif utilisé est visible sur la Figure II-3, il est composé d'un four tubulaire vertical dans lequel se trouve un tube en silice. L'extrémité supérieure de ce tube est obturée par un capuchon dans lequel deux électrodes ont été scellées. Un fil d'alumel est soudé entre les deux électrodes et assure un contact électrique. L'extrémité inférieure est obturée par une vanne-tiroir qui est utilisée pour la trempe. Les échantillons sont placés dans une nacelle en fil de titane qui est suspendue au fil d'alumel par l'intermédiaire d'une chaînette.

Quelques secondes avant la trempe, le tube est remis sous pression atmosphérique d'argon. La trempe est déclenchée par l'ouverture de la vanne-tiroir et par le passage simultané d'un fort courant ( $\sim 10$  A) par les électrodes de cuivre. Le fil d'alumel qui retenait la nacelle est alors vaporisé et l'échantillon tombe dans le bac de trempe rempli d'eau.

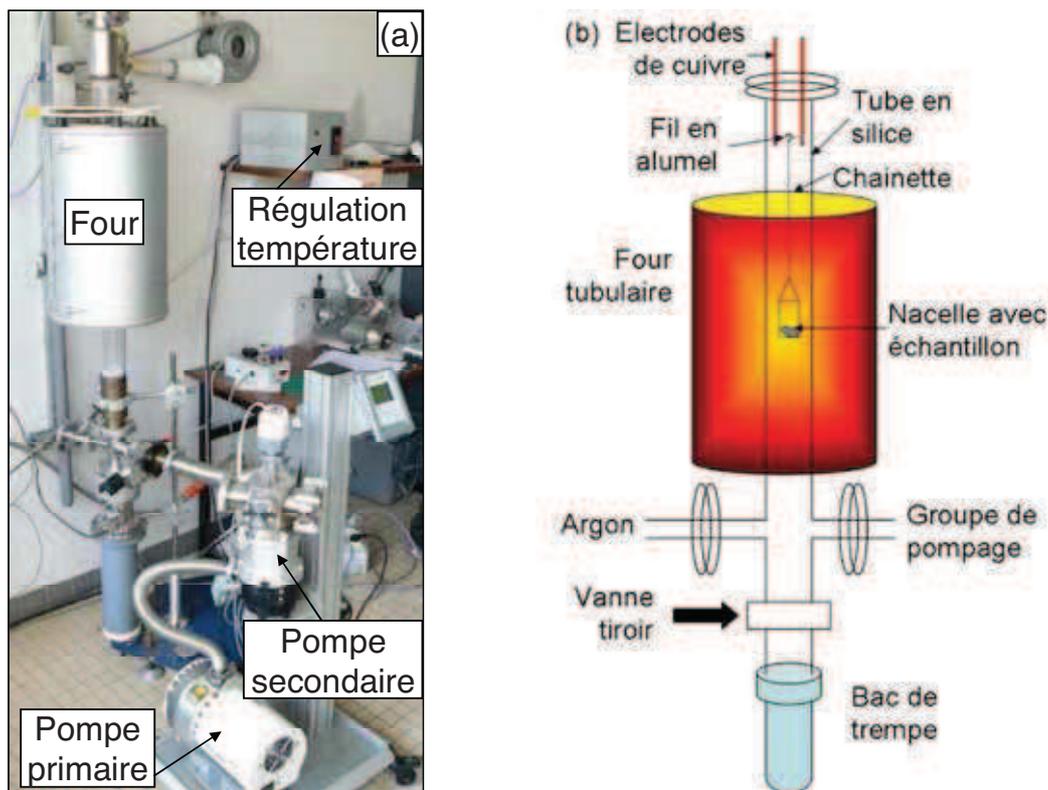


Figure II-3 Four de trempe : photographie et schéma du dispositif

### 1.2.2. Traitements mécaniques et mise en forme

La forme des lingots obtenus par fusion ne permet pas de réaliser une caractérisation structurale et mécanique complète. Afin de faciliter le prélèvement d'échantillons et l'usinage d'éprouvettes, les lingots sont laminés à froid avec un laminoir de marque Joliot Paris.

Deux rouleaux tournent à la vitesse unique de 34 tr/min de manière unidirectionnelle. Le laminage est réalisé par passes successives jusqu'à obtention de l'épaisseur voulue. Le taux de laminage est défini de la façon suivante :

$$\tau = \frac{e_i - e_f}{e_f}$$

avec  $e_i$  l'épaisseur initiale et  $e_f$  l'épaisseur finale.

Le taux de laminage minimum imposé aux lingots est toujours de 90 %. L'épaisseur finale est comprise entre 0,5 et 1mm. Pour certaines caractérisations spécifiques (traction en DMA), ce taux se situe aux alentours de 98 %.

## **2. Caractérisation systématique**

Cette partie présente les caractérisations qui ont été réalisées sur toutes les compositions. Ces caractérisations ont permis de déterminer la microstructure, les phases en présence et certaines propriétés mécaniques. C'est à l'issue de cette caractérisation systématique que les alliages ont été classifiés.

### **2.1. Microscope optique**

La microscopie optique est une technique de base pour contrôler l'évolution de la microstructure à chaque étape du protocole expérimental. L'observation de la microstructure d'un matériau requiert une préparation spécifique.

Deux microscopes sont utilisés pour les observations métallographiques :

- un microscope à platine inversée de marque Olympus
- un microscope à platine normale de marque Leica

Chacun de ces microscopes est relié à une caméra CCD et permet d'obtenir des micrographies à des grossissements allant de x50 à x1000. De plus, le microscope de marque LEICA offre la possibilité d'utiliser le contraste interférentiel pour mettre en évidence de faibles variations de relief.

Pour pouvoir observer la microstructure d'un échantillon, ils doivent subir une préparation métallographique dont le protocole est décrit ici.

- Le prélèvement : lorsque l'échantillon est sous forme de lingot, les prélèvements sont réalisés à l'aide d'une tronçonneuse de précision. La vitesse de coupe est réglée à 0,005 mm/s pour limiter l'échauffement et l'écrouissage du matériau. La lubrification est assurée par de l'eau à laquelle est ajouté un agent anticorrosion. Lorsque l'échantillon a été laminé, le prélèvement est généralement réalisé avec une cisaille. Cette découpe provoque un écrouissage important de l'échantillon au niveau de la zone de découpe, on évitera donc de réaliser les observations sur les bords ayant été découpés de cette façon.
- L'enrobage : il est nécessaire pour faciliter la prise en main de petits échantillons et permet également d'obtenir une forme standard et de les utiliser sur une polisseuse automatique. L'enrobage est réalisé à chaud avec une résine phénolique thermodurcissable pour limiter le retrait entre la résine et l'échantillon. Pour les observations en microscopie électronique, une résine conductrice chargée en carbone pourra être utilisée.
- Le polissage : Un protocole de polissage est établi pour obtenir un polissage de finition dit « miroir ». Le polissage peut être réalisé manuellement ou avec une polisseuse automatique. Les papiers abrasifs au carbure de silicium vont du grade 80 (granulométrie de 201  $\mu\text{m}$ ) au grade 4000 (granulométrie de 5  $\mu\text{m}$ ). Le polissage de finition est réalisé sur un feutre imbibé d'une suspension colloïdale de silice (OPS) dont la taille moyenne des particules est de 50 nm.
- L'attaque chimique : après le polissage de finition, la microstructure est révélée en plongeant l'échantillon dans une solution d'attaque composée en volume de 5% de HF, 5% de HNO<sub>3</sub> et 90% d'eau. Le temps d'immersion peut varier de quelques secondes à une minute selon l'état métallurgique de l'échantillon et les phases en présence. La plupart des échantillons observés étant monophasés, la microstructure est révélée par l'attaque préférentielle de certaines orientations cristallines.

## 2.2. Diffraction des rayons X

### 2.2.1. Dispositif

Le diffractomètre utilisé au laboratoire est un Philips PW1830 en configuration de Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$  (voir Figure II-4). La source de rayons X est une anode de cuivre dont les raies  $K\alpha_1$  (0,154056 nm) et  $K\alpha_2$  sont filtrées par un monochromateur en graphite. Le tube de rayons X est alimenté sous une tension de 30 kV et une intensité de 20 mA.

La diffraction des rayons X permet de déterminer la structure cristallographique des phases présentes dans les alliages en déterminant la distance entre plans interréticulaires dans les matériaux cristallins.

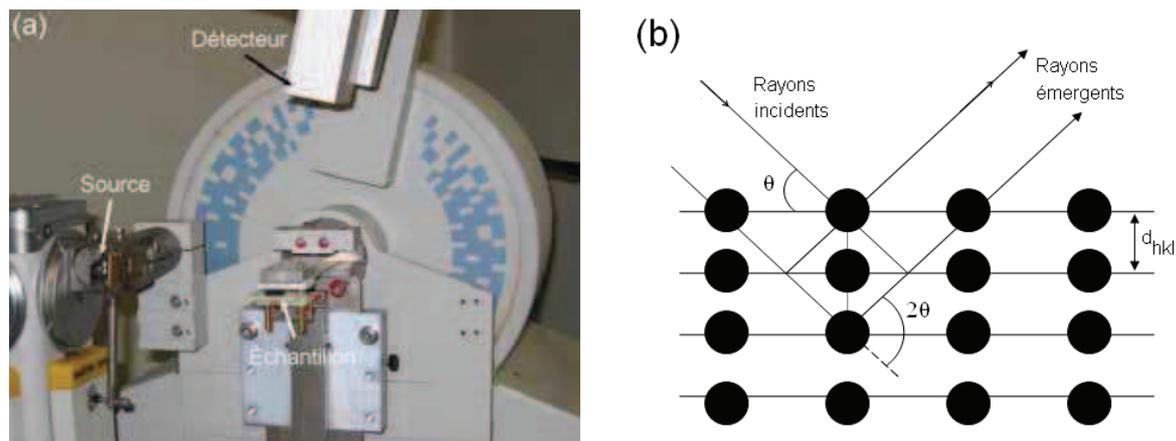


Figure II-4 Diffractomètre en méthode des poudres Philips PW3710 (a) et schéma de principe de la diffraction des rayons X (b)

Les diffractogrammes sont présentés sous forme d'une courbe donnant l'intensité (nombre de coups) reçus par le détecteur en fonction de l'angle  $2\theta$ . Les pics de diffraction de faible intensité (moins de 10% de l'intensité maximale) peuvent être mis évidence en traçant la racine carrée ou le logarithme de l'intensité en fonction de  $2\theta$ .

### 2.2.2. Identification des phases

L'indexation de la phase  $\beta$  du titane est répertoriée dans la base de données ICDD (International Centre for Diffraction Data) et ne pose pas de problème particulier. Comme elle cristallise selon un réseau cubique centré, elle ne possède qu'un seul paramètre de maille susceptible de varier avec la composition. De plus, il varie très peu pour des teneurs en éléments bétagènes très différentes. Par exemple, pour le système binaire Ti-Nb, il varie de moins de 1% sur l'ensemble de son domaine d'existence [6]. Les paramètres de maille déduits des diffractogrammes ont été affinés avec le logiciel CelRef.

L'indexation de la phase  $\alpha''$  s'avère bien plus complexe. Comme cela a été décrit au Chapitre I, cette phase cristallise selon un réseau orthorhombique C-centré, ce qui offre *a priori* la possibilité aux trois paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  de varier indépendamment en fonction de la composition de l'alliage. Les paramètres  $a$  et  $b$  varient dans de grandes proportions (de l'ordre de 5%) selon leur teneur en tantale ou en niobium, le paramètre  $c$  est plus stable [6, 7]. De plus, le motif de cette phase est plus complexe et possède un paramètre de position atomique  $y$  variable qui a une influence sur les intensités des pics de diffraction. Ces considérations font qu'il est très difficile d'indexer la phase  $\alpha''$  sans connaître une estimation approximative de ses paramètres de maille. Une méthode d'indexation, décrite ci-après, a donc été développée au laboratoire.

En se basant sur l'étude d'alliages binaires dans la littérature [6, 7], des relations affines ont été établies entre chaque paramètre de maille et la teneur en niobium/tantale.

Pour le système titane-niobium (avec  $x_{Nb}$  en at.%) :

$$a \text{ (nm)} = 1,37 \cdot 10^{-3} x_{Nb} + 0,285$$

$$b \text{ (nm)} = -1,68 \cdot 10^{-3} x_{Nb} + 0,521$$

$$c \text{ (nm)} = -1,84 \cdot 10^{-4} x_{Nb} + 0,468$$

Pour le système titane-tantale (avec  $x_{Ta}$  en at.%) :

$$a \text{ (nm)} = 6,00 \cdot 10^{-4} x_{Ta} + 0,294$$

$$b \text{ (nm)} = -1,21 \cdot 10^{-3} x_{Ta} + 0,516$$

$$c \text{ (nm)} = -4,00 \cdot 10^{-4} x_{Ta} + 0,472$$

D'un système à l'autre, l'ordonnée à l'origine de chaque paramètre de maille est très proche. On peut donc additionner les contributions du tantale et du niobium et obtenir une bonne approximation des paramètres de maille de la martensite  $\alpha''$ .

Les relations sont alors les suivantes (avec  $x_{Ta}$  et  $x_{Nb}$  en at.%) :

$$a \text{ (nm)} = 6,00 \cdot 10^{-4} x_{Ta} + 1,37 \cdot 10^{-3} x_{Nb} + 0,285$$

$$b \text{ (nm)} = -1,21 \cdot 10^{-3} x_{Ta} - 1,68 \cdot 10^{-3} x_{Nb} + 0,521$$

$$c \text{ (nm)} = -4,00 \cdot 10^{-4} x_{Ta} - 1,84 \cdot 10^{-4} x_{Nb} + 0,468$$

L'hypothèse que le tantale et le niobium apportent chacun de façon indépendante une contribution linéaire aux paramètres de maille est très simpliste mais permet d'approcher suffisamment l'allure du diffractogramme réel pour pouvoir ensuite affiner les paramètres de maille.

## 2.3. Essais de traction conventionnels et cycliques

### 2.3.1. Matériel et dispositif

La machine de traction est du type INSTRON 3369, le pilotage de la machine et l'acquisition des données sont réalisés avec le logiciel Bluehill 2. Les essais sont réalisés sur des éprouvettes de traction normalisées dont les cotes sont données sur la Figure II-5.

Les essais de traction sont réalisés à un taux de déformation  $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Un extensomètre de longueur 10mm est utilisé afin d'obtenir une meilleure précision sur la mesure de la déformation, dans le domaine élastique en particulier. Au-delà de 9,5 % de déformation, l'extensomètre est retiré et l'essai est poursuivi jusqu'à rupture de l'échantillon.

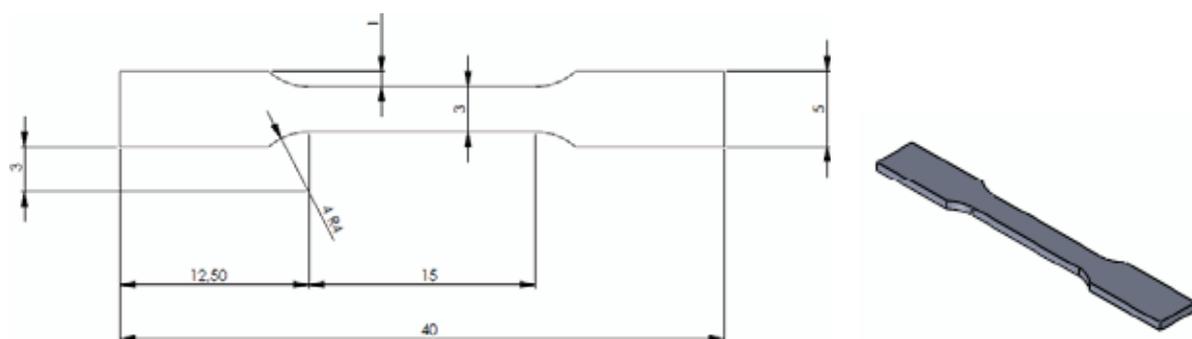


Figure II-5 Plan des éprouvettes de traction

Pour caractériser certaines propriétés des alliages superélastiques ou mémoire de forme, des essais de traction cycliques sont réalisés. Leur principe est schématisé par la Figure II-6. Ils sont composés d'une succession de rampes en traction jusqu'à une déformation seuil et sont suivis de décharges jusqu'à un retour à une contrainte nulle. La déformation seuil de la rampe suivante est incrémentée de 0,5 % jusqu'à atteindre 3% de déformation, puis de 1 % jusqu'à atteindre 5 % de déformation.

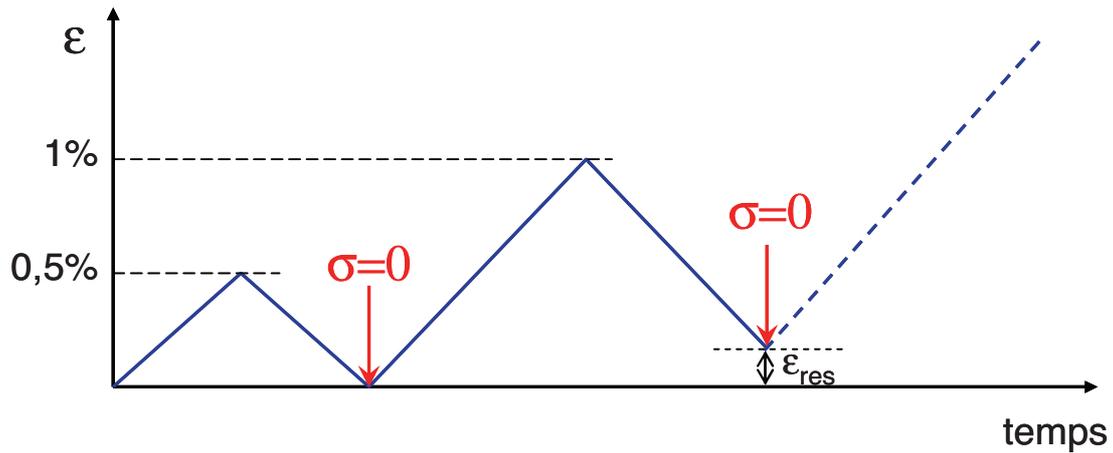


Figure II-6 Illustration du début d'une séquence de déformations lors d'un essai cyclique

### 2.3.2. Interprétation des courbes de traction

Les essais de traction conventionnels permettent de déterminer les caractéristiques mécaniques élémentaires d'un matériau : le module d'Young, la limite élastique, la résistance maximum d'un matériau et l'allongement à rupture. Les courbes de traction nominale ( $\sigma_n, \varepsilon_n$ ) sont converties en courbes de traction vraie ( $\sigma, \varepsilon$ ) en appliquant les formules suivantes :

$$\varepsilon = \ln(1 + \varepsilon_n)$$

$$\sigma = \sigma_n(1 + \varepsilon_n)$$

Pour les matériaux conventionnels, le module d'Young (noté  $E$ ) est obtenu en mesurant la pente à l'origine de la courbe dans le domaine élastique (voir Figure II-7a). La limite élastique qui correspond au début de la déformation plastique est notée  $\sigma_y$  (pour « yielding »). S'il y a consolidation, la contrainte peut encore augmenter dans le domaine plastique, la contrainte maximum est alors notée  $\sigma_{max}$ .

Dans le cas de matériaux superélastiques ou à mémoire de forme, la courbe de traction peut être séparée en quatre domaines (notés I, II, III, IV sur la Figure II-7b). Le domaine I constitue un premier domaine élastique et n'est pas toujours linéaire. Le domaine II est un palier de contrainte qui peut être attribué à différents effets selon le type d'alliage étudié (superélastique ou à mémoire de forme), la contrainte à laquelle le domaine II commence est notée  $\sigma_c$  (contrainte critique). Le domaine III constitue un nouveau domaine élastique, et le domaine IV débute à la contrainte  $\sigma_y$  et correspond à la déformation plastique conventionnelle du matériau.

La non-linéarité du domaine I peut compliquer la détermination du module d'Young. Ce sujet sera développé au chapitre III.

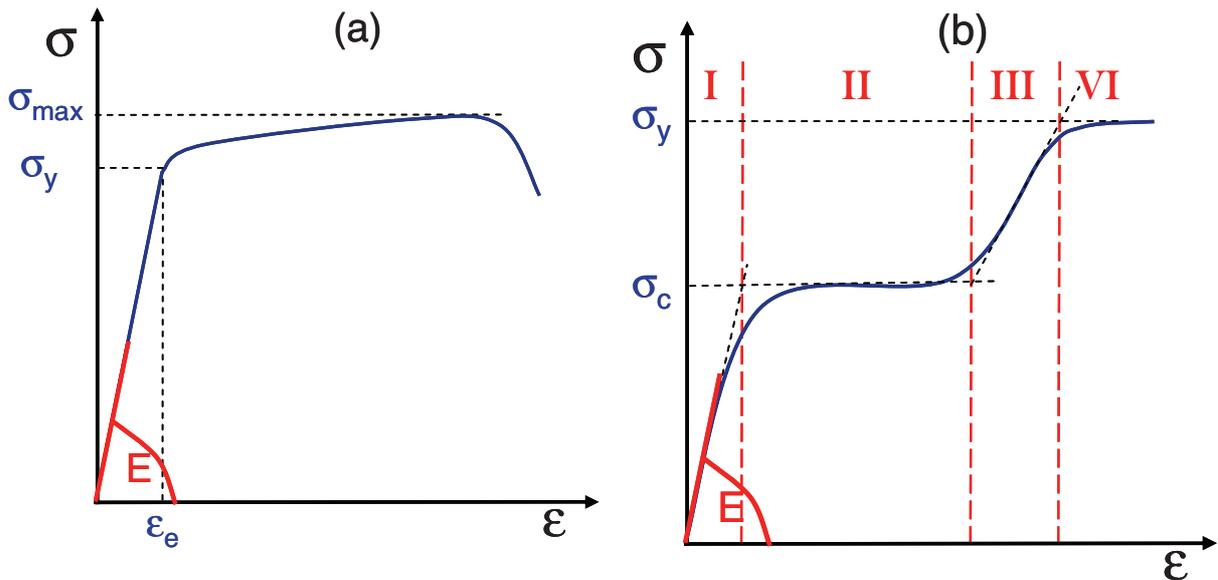


Figure II-7 Schéma illustrant les caractéristiques mécaniques mesurées sur une courbe de traction d'un alliage conventionnel (a) et d'un alliage superélastique (b)

Lors d'un essai de traction cyclique, la déformation recouvrable, notée  $\epsilon_{rec}$ , peut être mesurée à chaque décharge. Comme il est illustré sur la Figure II-8, la déformation recouvrable  $\epsilon_{rec}$  peut être séparée en deux parties en traçant une droite partant du début de la décharge et ayant pour pente le module d'Young [6, 8]. La première, notée  $\epsilon_e$ , correspond au retour élastique conventionnel qui a lieu dans tous les métaux. La deuxième, notée  $\epsilon_{se}$ , correspond aux phénomènes particuliers rencontrés dans les alliages à mémoire de forme et superélastiques tels que l'effet caoutchoutique ou la transformation martensitique sous contrainte. Si la déformation imposée n'est pas entièrement réversible lors de la décharge, la déformation résiduelle est notée  $\epsilon_{res}$ .

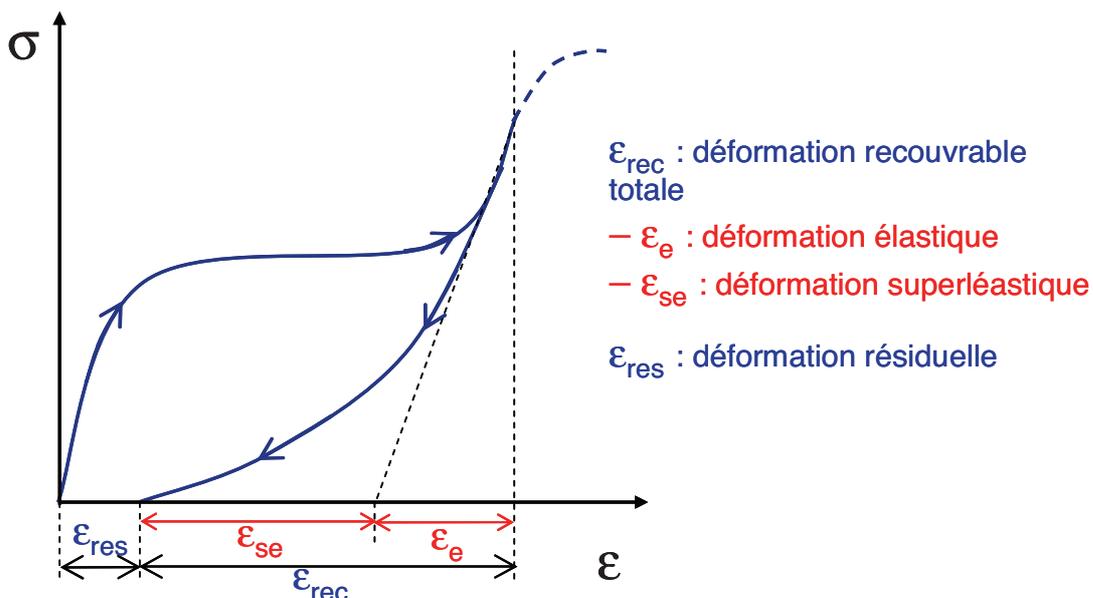


Figure II-8 Illustration d'un essai de traction cyclique réalisé sur un matériau superélastique

### 3. Caractérisation avancée

#### 3.1. Texture cristallographique par diffraction des rayons X

Un matériau cristallin est composé de grains qui peuvent être considérés en première approximation comme des monocristaux, chacun ayant une orientation cristalline spécifique. Si la distribution des orientations cristallines est uniforme, les propriétés du matériau seront isotropes. A la suite de divers traitements thermomécaniques appliqués au matériau (la déformation par laminage en particulier pour notre protocole de préparation), certaines orientations cristallines peuvent être privilégiées au détriment d'autres. La distribution des orientations n'est alors plus uniforme et l'échantillon possède donc une texture cristallographique. La présence d'une texture cristallographique a une influence sur l'anisotropie de nombreuses propriétés des matériaux. Par exemple, la phase  $\alpha$  du titane (hexagonale compacte) possède un module d'Young de 145 GPa le long de l'axe c de la maille et de 100 GPa le long des directions de type a.

Ces densités d'orientations cristallographiques sont généralement représentées sur plusieurs figures de pôles présentant la densité de pôles (h k l) en fonction de l'orientation cristallographique (voir Figure II-9). Les figures de pôles sont orientées dans le repère macroscopique [DL, DT, DN], ces directions correspondant respectivement à la direction de laminage, la direction transverse et la direction normale au plan de laminage.

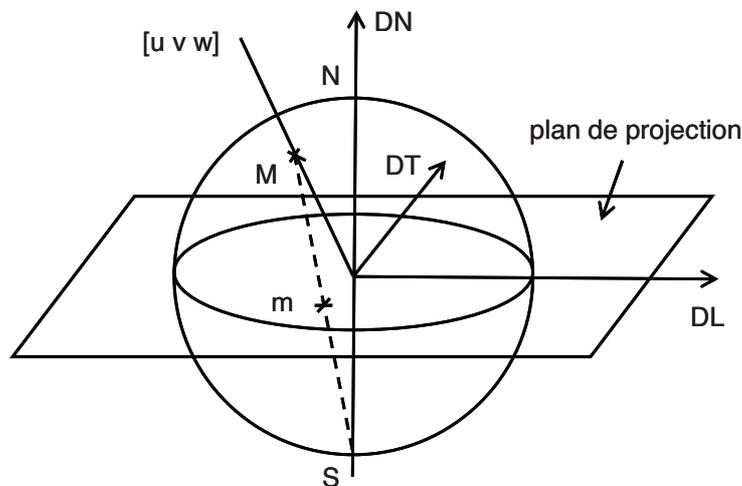


Figure II-9 Schéma illustrant la construction d'une figure de pôles

##### 3.1.1. Détermination des figures de pôles

Un goniomètre de texture est utilisé pour déterminer les figures de pôles des matériaux étudiés. Il permet de faire varier l'angle  $\theta$  utilisé en diffraction des rayons X et aussi l'angle azimutal  $\phi$  et l'angle de déclinaison  $\psi$ .

Le principe de la mesure consiste à se placer à un couple  $\theta/2\theta$  donné pour lequel une famille de plans réticulaires (h k l) est en conditions de diffraction. L'acquisition de la figure de pôles (h k l) consiste alors à mesurer l'intensité de diffraction (nombre de coups, proportionnel à la densité de pôles) pour tous les couples ( $\phi, \psi$ ) (voir Figure II-10).

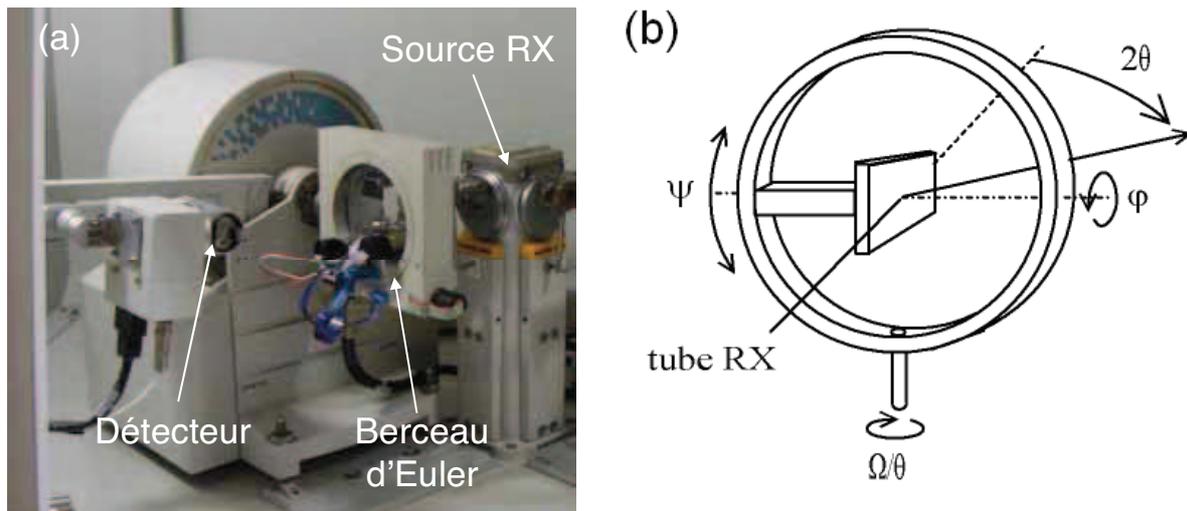


Figure II-10 Goniomètre de texture par rayons X (a) et schéma du berceau d'Euler (b)

La mesure de figures de pôles peut être altérée par divers phénomènes et demande la correction des paramètres suivants :

- Bruit de fond : l'intensité de diffraction est mesurée à quelques degrés en  $\theta$  de la raie de diffraction considérée pour chaque  $\psi$  et est soustraite au signal enregistré.
- Défocalisation : lorsque l'angle  $\psi$  augmente, la focalisation du faisceau de rayons X sur l'échantillon diminue, entraînant une baisse de l'intensité mesurée. Ce problème peut être corrigé par un traitement mathématique.

### 3.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage (MEB) pourra être utilisé pour une observation plus fine de la microstructure ou effectuer des analyses en composition. Les observations sont réalisées au Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse (CMEBA) à l'université de Rennes 1 avec deux appareils :

- un MEB-FEG (à canon à effet de champ) JSM 6301F,
- un MEB à filament de tungstène JSM 6400 équipé d'un spectromètre de dispersion d'énergie (EDS) de marque OXFORD et d'un dispositif EBSD (Electron BackScattering Diffraction) de marque TSL.

Les échantillons sont préalablement enrobés dans une résine conductrice et subissent le protocole de préparation métallographique habituel.

### 3.3. Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

L'EBSD (Electron BackScattering Diffraction) est une technique basée sur la diffraction des électrons rétrodiffusés par un matériau cristallin placé sous le faisceau électronique d'un MEB. Cette technique donne des informations sur l'orientation cristallographique locale et permet donc de mesurer des désorientations entre grains. Elle permet aussi de révéler les microstructures composées de grains faiblement désorientés et met en évidence les textures locales.

### 3.3.1. Principe de formation des diagrammes de Kikuchi

Après diverses interactions élastiques et inélastiques entre le faisceau électronique et l'échantillon, une partie des électrons est diffusée et une autre rétrodiffusée hors de l'échantillon. Pour certaines familles de plans cristallographiques, les électrons rétrodiffusés sont en conditions de diffraction et forment des cônes de diffraction. Ces cônes auront un très grand rayon de courbure et pourront alors être assimilés à des lignes droites (voir Figure II-11).

L'intersection des cônes de diffraction avec un écran phosphorescent forme des bandes appelées bandes de Kikuchi, dont la largeur est inversement proportionnelle à la distance interréticulaire des plans ayant diffracté. Pour obtenir des bandes Kikuchi bien définies, l'échantillon est incliné à  $70^\circ$  [9].

Le principal avantage apporté par l'EBSD par rapport à la texture par diffraction des rayons X découle de la focalisation du faisceau électronique du MEB : il devient alors possible d'établir des cartographies d'orientations cristallines sur des surfaces allant de quelques centaines de  $\mu\text{m}^2$  à plusieurs  $\text{mm}^2$  et de caractériser par exemple les joints de grains.

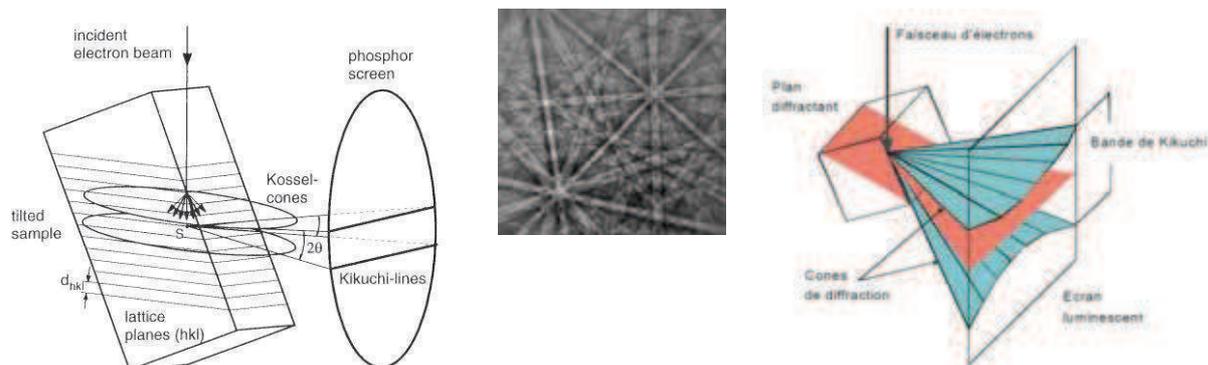


Figure II-11 Principe de formation des lignes de Kikuchi en EBSD [10]

### 3.3.2. Préparation des échantillons

L'interaction électron-matière étant très forte, la couche diffractant les électrons rétrodiffusés est constituée des 20 à 100 premiers nanomètres de l'échantillon [11]. La formation des clichés de Kikuchi dépend donc directement de la cristallinité de cette couche superficielle. Les alliages de titane étant très sensibles à l'écrouissage de surface lors du polissage, la préparation d'échantillons pour l'EBSD doit être particulièrement soignée. Après avoir subi le protocole de préparation métallographique décrit au paragraphe 2.1, la préparation finale est constituée d'une succession de polissages de finition à l'OPS et d'attaques chimiques pour supprimer la couche d'écrouissage superficiel. Afin d'assurer une meilleure évacuation des charges lors de l'observation, le choix a été fait pour cette technique de désenrober les échantillons et de les fixer au support du microscope avec de la laque d'argent.

### 3.4. Analyse mécanique dynamique (DMA)

La DMA (Dynamic Mechanical Analysis) est une technique généralement utilisée pour déterminer les températures caractéristiques des polymères (transition vitreuse, température de dégradation...) car elles sont généralement accompagnées de changements du module d'élasticité ainsi que du coefficient d'amortissement mécanique du matériau. Pour les métaux, la DMA peut être utilisée pour déterminer les températures de transformation martensitique dans les alliages à mémoire de forme. La possibilité de réaliser des caractérisations à basse température est particulièrement utile pour étudier les transformations de phases ayant lieu aux alentours de la température ambiante.

#### 3.4.1. Principe de la mesure

Le principe d'une mesure en analyse mécanique dynamique consiste à appliquer une sollicitation mécanique statique ou dynamique par l'intermédiaire d'un excitateur électrodynamique et mesurer la réponse du matériau étudié, l'analyse étant réalisée en fonction de la température. La sollicitation peut être imposée soit en force, soit en déplacement ; la mesure du paramètre laissé libre constitue alors la réponse du matériau.

Dans le cadre de cette thèse, les essais dynamiques ont consisté à appliquer une sollicitation sinusoïdale et à mesurer l'amplitude de la réponse ainsi que son déphasage. Ces deux grandeurs sont ensuite traitées comme des nombres complexes. En effectuant le rapport de celles-ci, il est alors possible de déduire un module d'Young complexe (ou module de raideur selon le type d'essai) à des constantes géométriques près (Figure II-12).

Une augmentation du déphasage traduit une augmentation du coefficient d'amortissement du matériau et donc une perte d'énergie mécanique apportée au matériau.

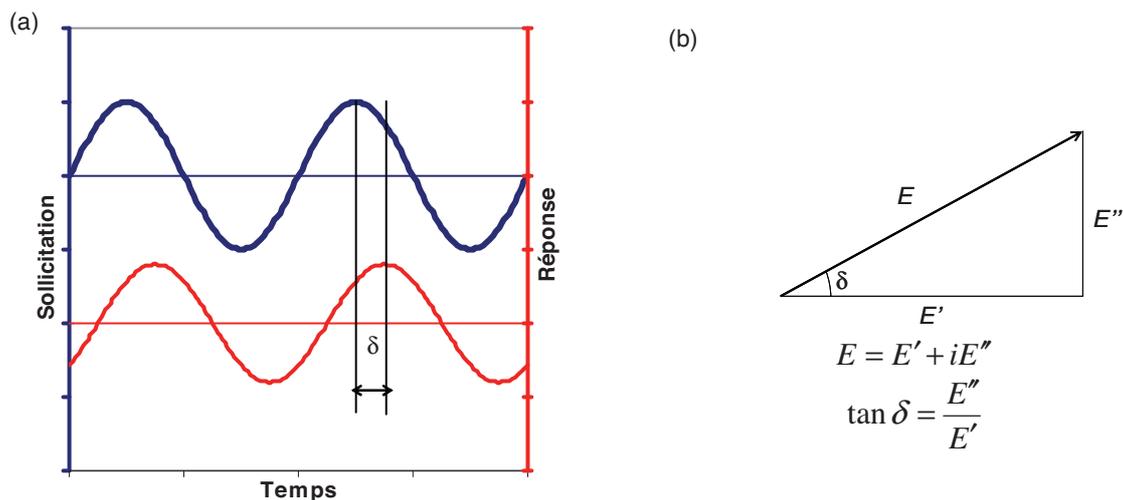


Figure II-12 Sollicitation et réponse du matériau en analyse mécanique dynamique (a) et représentation du module d'Young complexe (b)

La représentation habituelle des courbes dynamiques en DMA consiste à tracer le module d'Young (appelé aussi module dynamique ou module de stockage) ainsi que la tangente du déphasage en fonction de la température.

La DMA peut également être utilisée en « mode statique » : seule une contrainte statique est appliquée au matériau, et l’allongement de l’échantillon analysé est enregistré en fonction de la température. Ce mode de fonctionnement peut être apparenté à de la dilatométrie sous contrainte et utilisé pour caractériser les alliages à mémoire de forme.

### 3.4.2. Dispositif

Le dispositif expérimental est une DMA50 de marque Metravib (voir Figure II-13) fonctionnant avec le logiciel Dynatest. La DMA 50 est constituée de :

- un bâti mécanique associé à une enceinte thermique
- une interface électronique régulant en température l’enceinte thermique
- une alimentation en azote liquide
- un PC pour piloter le dispositif
- divers porte-échantillons (traction, flexion, plateaux de compression)

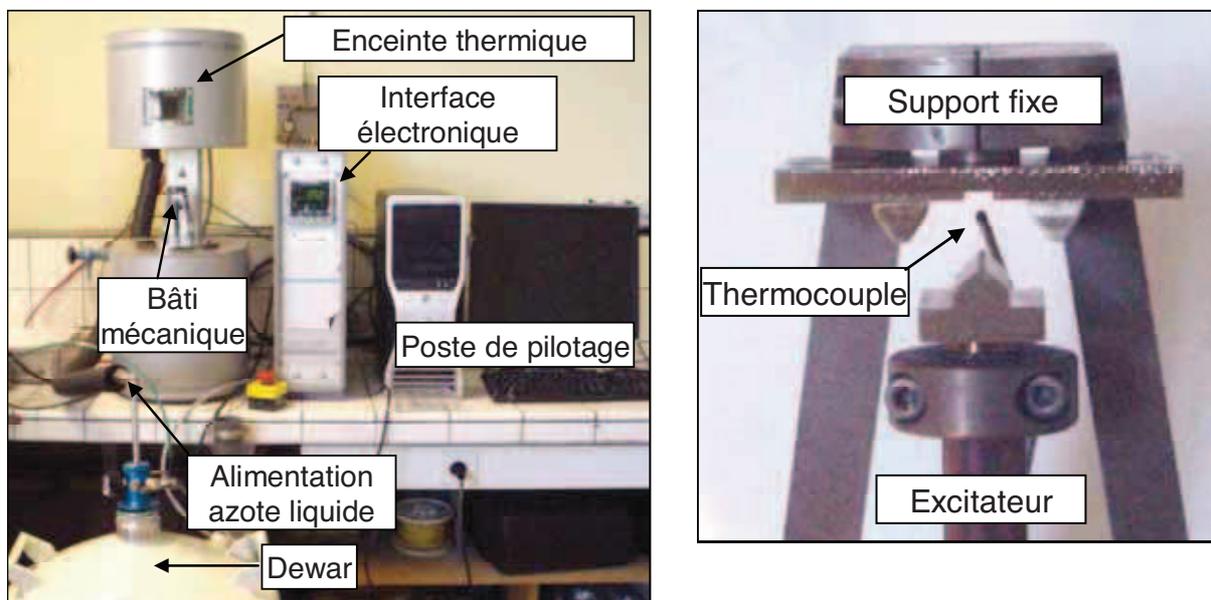


Figure II-13 Dispositif d'analyse mécanique dynamique

La source cryogénique est constituée d’une bonbonne d’azote liquide et d’une canne équipée d’un dispositif de pressurisation et d’un injecteur. Le logiciel de pilotage gère automatiquement la commutation entre le mode de fonctionnement « froid » (refroidissement à l’azote) et le mode de fonctionnement « chaud » (refroidissement à l’air).

Les caractéristiques de la DMA 50 sont regroupées dans le Tableau II-1. Les essais mécaniques ont été réalisés en flexion et en traction.

Caractéristiques	Valeurs
Force maximale	50 N
Déplacement maximum	± 3 mm
Domaine de fréquence	0,1 à 100 Hz
Domaine de température	-150°C à 500°C

Tableau II-1 Caractéristiques de la DMA 50

### 3.5. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission permet d'observer la matière à l'échelle nanométrique. Cette technique est indispensable à la compréhension des mécanismes de déformation d'un alliage métallique ; elle permet notamment de visualiser des défauts tels que les dislocations, les fautes d'empilement ou des précipités de taille nanométrique tels que la phase  $\omega$  dans les alliages de titane  $\beta$ -métastables.

Afin d'étudier les micromécanismes de déformation, des essais de traction *in situ* dans le microscope électronique en transmission ont été réalisés. Les échantillons se présentent sous la forme de micro-éprouvettes dont les dimensions sont données sur la Figure II-14a. Des observations *post mortem* ont également été réalisées sur des échantillons prélevés sur des éprouvettes de traction préalablement déformées. Les étapes d'usinage et de poinçonnage ont été réalisées au Centre Commun de Mécanique de l'INSA de Rennes. Les essais ont été menés sur un microscope JEOL 2010 travaillant sous une tension accélératrice de 200 kV au CEMES à Toulouse et ont été financés par le réseau METSA [12]

La microstructure initiale des différents alliages a aussi été caractérisée au MET sur les micro-éprouvettes avant de débiter les essais de traction *in situ*.

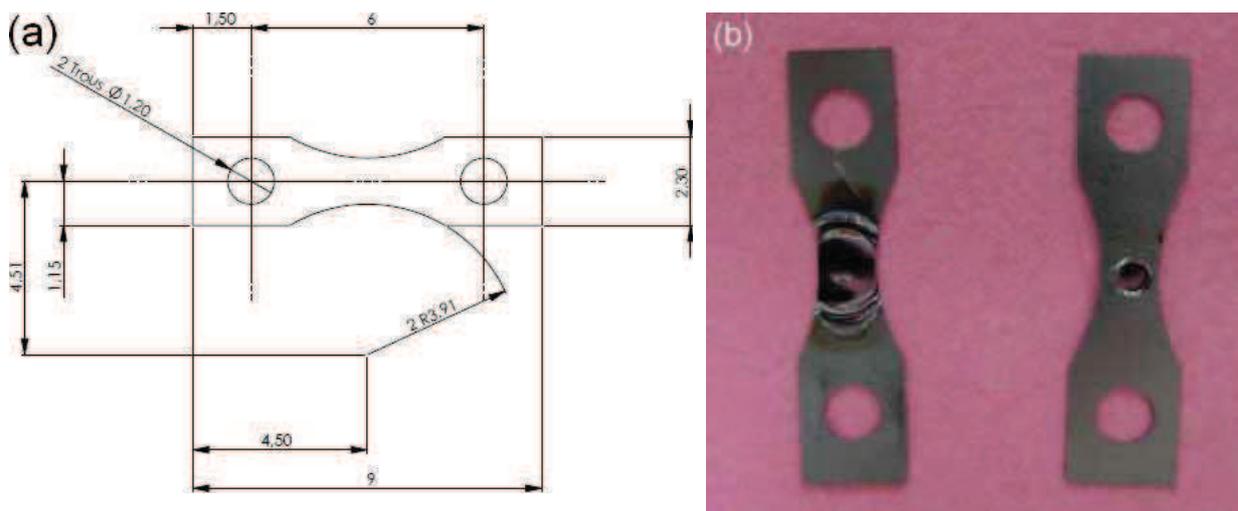


Figure II-14 Plan des micro-éprouvettes de traction (a) et micro-éprouvettes de traction après amincissement (b)

L'épaisseur initiale des micro-éprouvettes et des échantillons *post mortem* est de 0,5 à 1 mm. L'amincissement des échantillons s'est déroulé selon les étapes suivantes :

- Amincissement mécanique à l'aide de papiers abrasifs de différentes granulométries jusqu'à l'obtention d'une épaisseur d'environ 100  $\mu\text{m}$ .
- Amincissement électrolytique par double jet (modèle Ténopol 5 de marque Struers). L'électrolyte est composé de 4% d'acide perchlorique, 60% de méthanol et 36% de 2-butoxyéthanol (vol.%). L'amincissement est réalisé sous une tension de 24V à une température de 0°C afin d'éviter la transformation martensitique qui a lieu à plus basse température. Habituellement, cette étape est la dernière de la préparation de lames minces métalliques et est poursuivie jusqu'à l'obtention d'un trou dont les bords sont suffisamment minces pour être transparents aux électrons. Cependant, notre expérience a montré que ce type de préparation pouvait être une source d'artéfacts. Aussi, cette étape a été stoppée juste avant l'obtention d'un trou afin d'obtenir une zone centrale de l'échantillon plus mince que le reste de l'échantillon (zones polies sur la Figure II-14b).
- La dernière étape de préparation a alors été réalisée par amincissement ionique. L'appareil utilisé est un Ion Mill 1010 de marque Fischione. L'amincissement est réalisé sur les deux faces de l'échantillon par deux faisceaux d'ions argon accélérés sous une tension de 5 kV et sous une incidence de 10° avec l'échantillon. Après l'obtention d'un trou, une dernière étape de finition avec des ions accélérés sous 1 kV est réalisée.

#### 4. Biocompatibilité : préparation d'échantillons

Bien qu'étant élaborés à partir d'éléments réputés bioinertes, des tests de biocorrosion et de biocompatibilité *in vitro* ont été effectués sur l'alliage Ti-25Ta-25Nb dans le cadre du projet NanoBioAll afin de prouver son innocuité pour le corps humain.

Après avoir subi le protocole thermo-mécanique qui sera décrit au Chapitre III, quatre éprouvettes de forme carrée (10 mm\*10 mm\*2 mm) ont été usinées au centre commun de mécanique. Les tests de corrosion en milieu physiologique simulé à trois pH (acide, neutre, alcalin) ont été réalisés à l'Institut de Physico-Chimie à Bucarest. Ils ont fait état d'une meilleure résistance à la corrosion par rapport au titane pur. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans le Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials [13] et d'une publication dans Materials and Corrosion [14].

Pour les tests de biocompatibilité *in vitro* réalisés à l'université de Bucarest, des séries comprenant 12 échantillons carrés de 10 mm de côté et 4 échantillons carrés de 25 mm de côté ont été réalisées dans l'alliage Ti-25Ta-25Nb (après avoir subi le protocole thermo-mécanique) ainsi que dans du titane commercialement pur T40 et du Ti-6Al-4V, tous deux fournis à l'état recuit. Les résultats montrent que la biocompatibilité à court terme du Ti-25Ta-25Nb est sensiblement égale à celle de ces deux références. Ces résultats font l'objet d'une publication dans Materials Science and Engineering C qui est à ce jour en cours de soumission [15].

## Références bibliographiques

1. A. Morita, H. Fukui, H. Tadano, S. Hayashi, J. Hasegawa and M. Niinomi, *Alloying titanium and tantalum by cold crucible levitation melting (CCLM) furnace*. Materials Science and Engineering A, 2000. **280** (1): p. 208.
2. O. Geoffroy and R. Haettel, *Elaboration d'alliages par chauffage haute fréquence*, Université Joseph Fourier: Grenoble 1.
3. K. Pericleous, V. Bojarevics, G. Djambazov, R.A. Harding and M. Wickins, *Experimental and numerical study of the cold crucible melting process*. Applied Mathematical Modelling, 2006. **30** (11): p. 1262.
4. D.M. Gordin, E. Delvat, R. Chelariu, G. Ungureanu, M. Besse, D. Laillé and T. Gloriant, *Characterization of Ti-Ta Alloys Synthesized by Cold Crucible Levitation Melting*. Advanced Engineering Materials, 2008. **10** (8): p. 714.
5. F. Sun, Thèse de doctorat. *Alliages nanostructurés: cas des amorphes à base d'aluminium et des beta-métastables à base de titane*. INSA de Rennes, 2009.
6. H.Y. Kim, Y. Ikehara, J.I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki, *Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys*. Acta Materialia, 2006. **54** (9): p. 2419.
7. A. Dobromyslov, G. Dolgikh, Y. Dutkevich and T. Trenogina, *Phase and structural transformations in Ti-Ta alloys*. The Physics of Metals and Metallography, 2009. **107** (5): p. 502.
8. T. Grosdidier and M.J. Philippe, *Deformation induced martensite and superelasticity in a [beta]-metastable titanium alloy*. Materials Science and Engineering A, 2000. **291** (1-2): p. 218.
9. T. Baudin and A.L. Etter, *La cristallographie appliquée à l'EBSA*, in *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*, F. Brisset, Editor. 2008.
10. V. Randle, *Theoretical framework for electron backscatter diffraction*, in *Electron Backscatter Diffraction in materials science*, A.J. Schwartz, M. Kumar and B.L. Adams, Editors. 2000, Kluwer Academic Plenum publishers: New York.
11. E. Boehm-Courjault, *Electron Backscatter Diffraction Principle and Applications*, in *Cours de l'EPFL*.
12. <http://www.metsa.fr> - 07/2011
13. E. Bertrand, T. Gloriant, D.M. Gordin, E. Vasilescu, P. Drob, C. Vasilescu and S.I. Drob, *Synthesis and characterisation of a new superelastic Ti-25Ta-25Nb biomedical alloy*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. **3** (8): p. 559.
14. E. Vasilescu, P. Drob, C. Vasilescu, S.I. Drob, E. Bertrand, D.M. Gordin and T. Gloriant, *Corrosion resistance of the new Ti-25Ta-25Nb alloy in severe functional conditions*. Materials and Corrosion. **61** (11): p. 947.
15. A. Cimpean, V. Mitran, C.M. Ciofrangeanu, B. Galateanu, E. Bertrand, D.-M. Gordin, D. Iordachescu and T. Gloriant, *Osteoblast cell behaviour on the new beta-type Ti-25Ta-25Nb alloy*. Materials Science and Engineering C, 2011. **soumis**.



## Chapitre III Etude d'alliages Ti-25Ta-xNb : résultats préliminaires

1.	Introduction.....	68
2.	Protocole thermomécanique.....	69
3.	Etude des alliages Ti-25Ta-xNb x={24 ; 25} .....	70
3.1.	Microscopie optique.....	70
3.2.	DRX .....	71
3.3.	Texture .....	73
3.4.	Caractérisation mécanique .....	75
3.4.1.	Essais de traction conventionnels .....	75
3.4.2.	La difficulté de mesurer un module d'Young .....	77
3.4.3.	Essais de traction cyclique .....	80
3.5.	Caractérisation structurale après traction .....	82
4.	Etude des alliages Ti-25Ta-xNb x= {23 ; 22 ; 20} .....	84
4.1.	Microscopie optique.....	84
4.2.	Diffraction des Rayons X et texture .....	86
4.2.1.	DRX.....	86
4.2.2.	Evaluation de la texture .....	87
4.2.3.	Estimation du paramètre de position atomique « y » .....	88
4.3.	Caractérisation mécanique .....	89
4.3.1.	Essais de traction conventionnels .....	89
4.3.2.	Essais de traction cyclique .....	91
4.4.	Caractérisation structurale après traction .....	93
5.	Etude de l'alliage Ti-25Ta-30Nb .....	95
5.1.	Microscopie optique et DRX.....	95
5.2.	Caractérisation mécanique .....	96
5.3.	Caractérisation structurale après traction .....	96
6.	Conclusion .....	97
	Références .....	99

## Chapitre III Etude d'alliages Ti-25Ta-xNb : résultats préliminaires

### 1. Introduction

Les alliages  $\beta$ -métastables sont envisagés pour une utilisation dans le milieu médical car il est possible de les élaborer uniquement à partir d'éléments parfaitement biocompatibles et non allergènes comme le tantale et le niobium. Avec cette catégorie d'alliages, il est possible d'obtenir un effet superélastique ou un effet mémoire de forme. L'effet superélastique augmente la déformation recouvrable de l'alliage et contribue à abaisser le module d'élasticité et augmente ainsi la biocompatibilité mécanique de l'alliage. Un effet mémoire de forme aux alentours de 40°C est très utile pour des applications comme les agrafes à mémoire de forme.

Les compositions étudiées sont du type Ti-25Ta-xNb avec  $x=\{10 ; 15 ; 20 ; 22 ; 23 ; 24 ; 25 ; 30\}$ . Seules les compositions données dans le Tableau III 1 seront présentées dans ce mémoire. L'objectif de ce chapitre est de présenter la caractérisation systématique qui a été réalisée sur chacune de ces compositions afin de déterminer si elles présentent un effet superélastique ou mémoire de forme.

Chaque alliage subit d'abord un protocole thermomécanique au terme duquel une caractérisation structurale est effectuée. Les propriétés mécaniques en traction sont ensuite évaluées et mises en relation avec la microstructure initiale. L'observation de la microstructure après traction donne une première idée des mécanismes de déformation ayant été activés lors de l'essai de traction.

Alliages		Ti	Ta	Nb
Ti-25Ta-30Nb	mass.%	45	25	30
	at.%	67,09	9,86	23,05
Ti-25Ta-25Nb	mass.%	50	25	25
	at.%	71,95	9,52	18,53
Ti-25Ta-24Nb	mass.%	51	25	24
	at.%	72,88	9,45	17,67
Ti-25Ta-23Nb	mass.%	52	25	23
	at.%	73,80	9,39	16,82
Ti-25Ta-22Nb	mass.%	53	25	22
	at.%	74,70	9,32	15,98
Ti-25Ta-20Nb	mass.%	55	25	20
	at.%	76,48	9,20	14,33

Tableau III-1 Compositions en pourcentages massique et atomique des alliages étudiés

Ce chapitre est donc consacré à la détermination de propriétés générales de ces alliages avant d'effectuer une caractérisation plus poussée dans les chapitres suivants.

## 2. Protocole thermomécanique

A la fin de la fusion, le four en semi-lévitation est coupé et les conditions de refroidissement dans le lingot sont inhomogènes : les parties en contact avec la tulipe évacuent leur chaleur plus rapidement que celles uniquement en contact avec l'atmosphère d'argon. Il en résulte une microstructure très inhomogène, composée de dendrites du côté de la tulipe et de gros grains à l'opposé.

Un protocole thermomécanique est appliqué à chaque lingot afin d'obtenir une microstructure homogène et une taille de grains contrôlée (Figure III-1). La première étape du protocole expérimental consiste à homogénéiser la microstructure du matériau par un recuit d'une durée de 20 heures à 950°C. Ce recuit est suivi d'une trempe afin de faciliter le travail à froid du lingot car les alliages ayant une microstructure  $\beta$  sont réputés plus faciles à travailler à froid que ceux ayant une microstructure  $\alpha/\beta$ .

Un laminage à froid est ensuite réalisé pour obtenir une réduction de l'épaisseur d'environ 90%. Un recuit de recristallisation de 30 minutes à 850°C suivi d'une trempe est enfin réalisé afin de recouvrer une microstructure  $\beta$  et de contrôler la taille de grains. L'objectif de ce protocole expérimental est d'obtenir une microstructure  $\beta$  avec une taille de grains moyenne de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ .

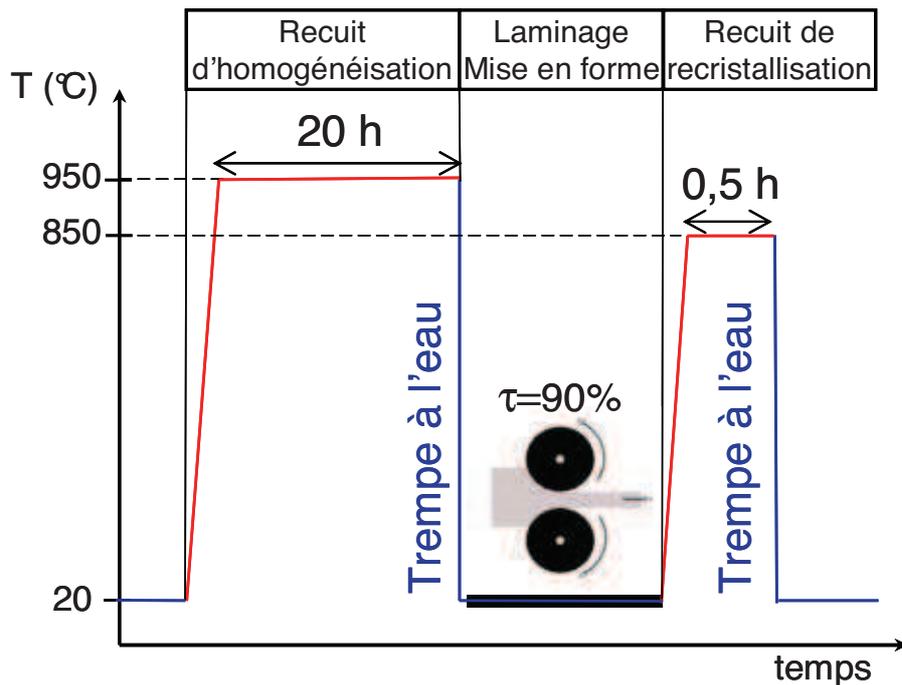


Figure III-1 Illustration schématique du protocole thermomécanique

### 3. Etude des alliages Ti-25Ta-xNb $x=\{24 ; 25\}$

#### 3.1. Microscopie optique

Les micrographies montrant la microstructure des alliages Ti-25Ta-25Nb et Ti-25Ta-24Nb aux différents stades du protocole thermomécanique sont visibles sur la Figure III-2 et la Figure III-3. La microstructure à l'état homogénéisé-trempé (Figure III-2a et Figure III-3a) est constituée de grains  $\beta$  équiaxes dont la taille est de l'ordre du millimètre. Ce recuit suivi de la trempe a donc permis une homogénéisation de la microstructure et de retenir la phase  $\beta$  à température ambiante.

Le laminage à froid a provoqué une réduction de l'épaisseur des échantillons de 90% sans apparition de fissure. La microstructure est fortement écrouie par cette déformation plastique sévère (Figure III-2b et Figure III-3c) ; les grains ont disparu et ont été remplacés par des bandes de déformation allongées selon la direction de laminage.

Après recristallisation, une microstructure composée de grains  $\beta$  équiaxes homogènes en composition est recouverte avec une taille de grain comprise entre 30 et 50  $\mu\text{m}$ . Certaines zones sont difficiles à révéler par l'attaque chimique, traduisant une faible désorientation des grains. On peut observer pour l'alliage Ti-25Ta-24Nb la présence locale de martensite (voir Figure III-3c et d).

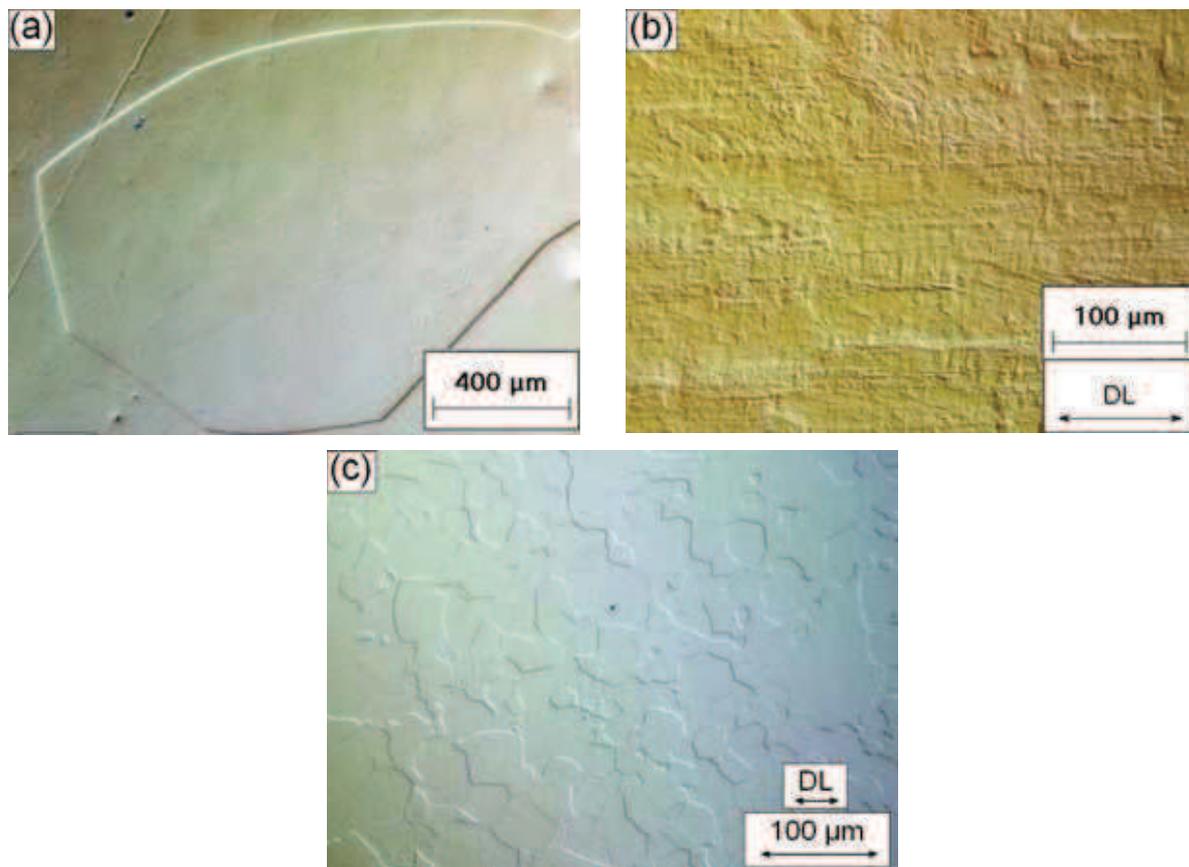


Figure III-2 Micrographies optiques de l'alliage Ti-25Ta-25Nb à différentes étapes de l'élaboration : à l'état homogénéisé-trempé (a), laminé (b) et recristallisé-trempé (c)

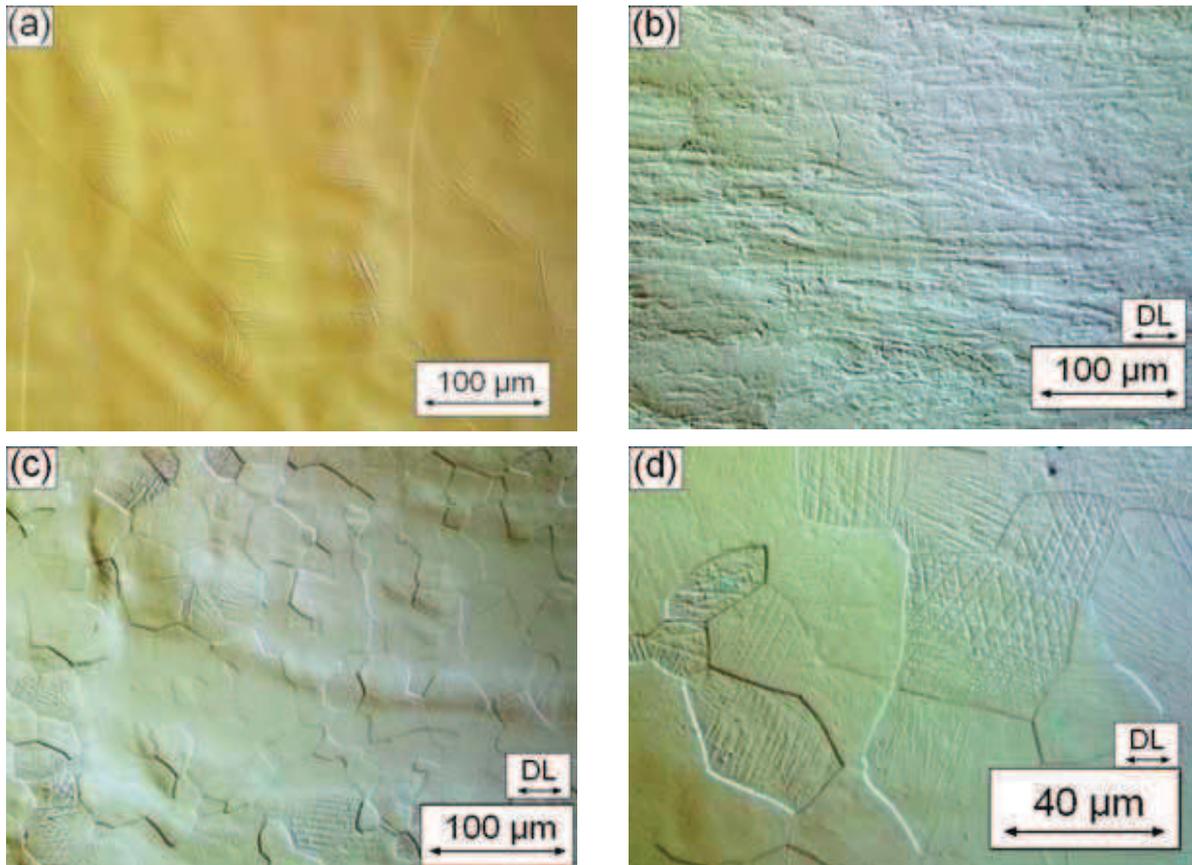


Figure III-3 Micrographies optiques de l'alliage Ti-25Ta-24Nb à différentes étapes de l'élaboration : à l'état homogénéisé-trempé (a), laminé (b), recristallisé-trempé (c et d)

### 3.2. DRX

Les diffractogrammes obtenus sur les échantillons aux différentes étapes de l'élaboration sont visibles sur la Figure III-4 et la Figure III-5. Les diffractogrammes obtenus à l'état homogénéisé-trempé ont été indexés sans ambiguïté comme étant la phase  $\beta$ . On peut noter la présence de petits pics de diffraction n'appartenant pas à la phase  $\beta$  et qui sont sans doute dus à l'existence très minoritaire de phase  $\alpha''$ . Leur intensité est trop faible pour tenter une identification avec certitude.

A l'état homogénéisé-trempé, les pics de diffraction ont une largeur relativement importante qui est due à la grande taille de grains. Ainsi, les pics dus aux raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du cuivre ne sont pas différenciables ce qui augmente l'incertitude sur la valeur des paramètres de maille. Une comparaison entre le diffractogramme réel et un diffractogramme simulé (voir Figure III-6) montre un accord entre les rapports d'intensité des pics de diffraction, ce qui permet de conclure à une absence de texture à ce stade de l'élaboration.

Après laminage, l'intensité des pics n'appartenant pas à la phase  $\beta$  augmente, en particulier pour l'alliage Ti-25Ta-24Nb. Ceci ne peut s'expliquer que par la formation de martensite  $\alpha''$  sous contrainte (SIM pour Stress-Induced Martensite). La déformation engendrée lors du laminage empêche l'observation de cette martensite en microscopie optique et exclut toute détermination des paramètres de maille de la martensite  $\alpha''$ .

Le recuit de recristallisation provoque une forte diminution de l'intensité des pics de martensite car la phase  $\beta$  s'est reformée lors du recuit de recristallisation, ce qui est en accord avec les observations au microscope optique. La taille de grains plus petite permet d'obtenir une meilleure définition des pics de diffraction et notamment de différencier les pics dus aux raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  aux grands angles. C'est à ce stade que l'affinement des paramètres de maille est effectué.

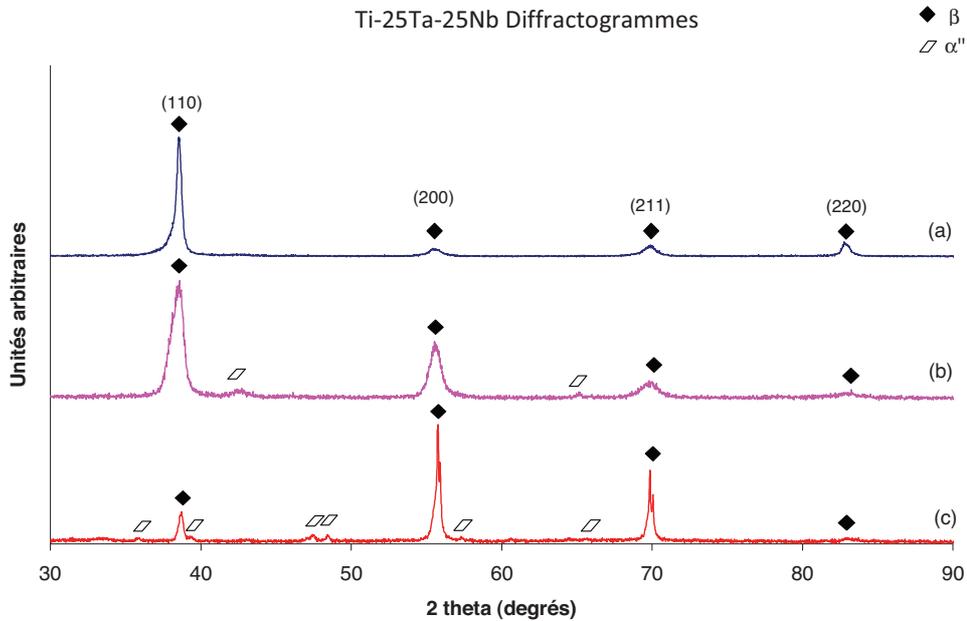


Figure III-4 Diffractogrammes de l'alliage Ti-25Ta-25Nb à différentes étapes de l'élaboration : à l'état homogénéisé-trempe (a), laminé (b), recristallisé-trempe (c)

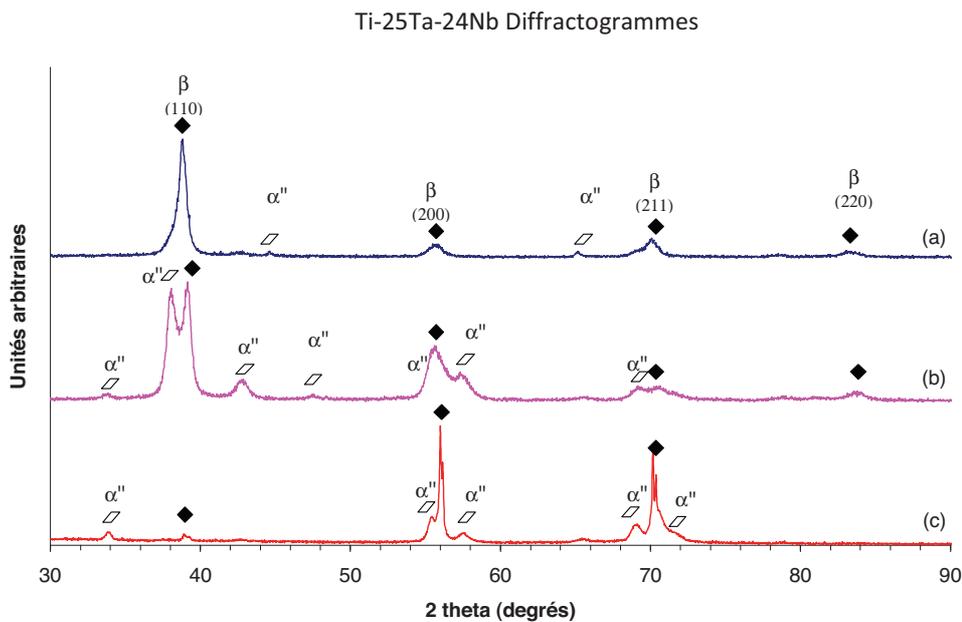


Figure III-5 Diffractogrammes de l'alliage Ti-25Ta-24Nb à différentes étapes de l'élaboration : à l'état homogénéisé-trempe (a), laminé (b), recristallisé-trempe (c)

Le paramètre de maille de la phase  $\beta$  a ainsi été déterminé :

- $a_{\beta} = 0,3295$  nm pour le Ti-25Ta-25Nb
- $a_{\beta} = 0,3287$  nm pour le Ti-25Ta-24Nb

Cette mesure est en accord avec les paramètres de maille mesurés sur le tantale pur, le niobium pur et le titane  $\beta$  (valeur simulée) : respectivement 0,3306 and 0,3310 et 0,3306 nm.

Il est à noter que les rapports d'intensité des pics de diffraction à l'état recristallisé diffèrent fortement de ceux obtenus en simulation, ce qui ne peut s'expliquer que par la formation d'une texture lors de la recristallisation de ces alliages.

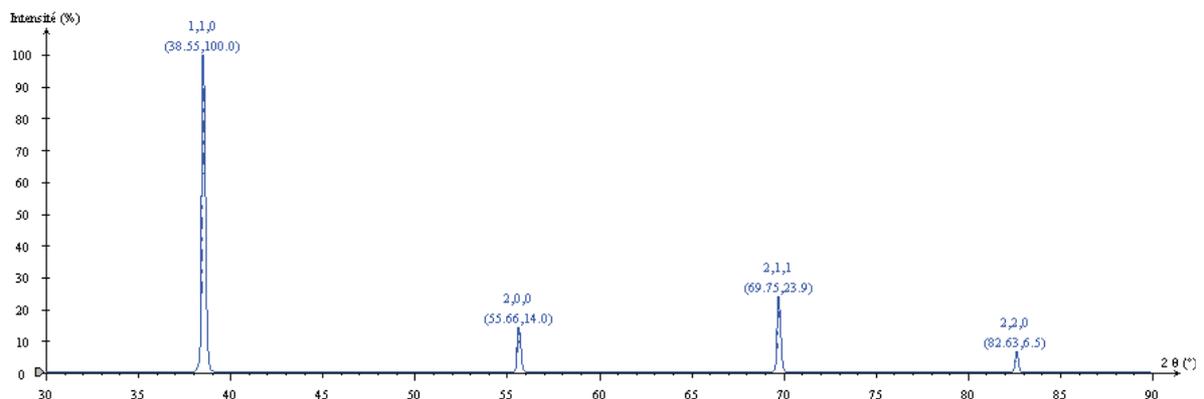


Figure III-6 Simulation d'un diffractogramme par méthode des poudres de la phase  $\beta$  du titane

### 3.3. Texture

La texture de l'alliage Ti-25Ta-24Nb à l'état recristallisé a été évaluée par rayons X. Les figures de pôles obtenues sont présentées sur la Figure III-7. On peut noter une très forte densité de pôles (200) perpendiculaires au plan de laminage et une forte densité de pôles (110) parallèles à la direction de laminage. Parmi les fibres de texture connues dans les matériaux cubiques centrés (données au Tableau III-2), la fibre  $\alpha$  est celle qui correspond le mieux aux figures de pôles. Cette texture est proche de celle trouvée dans d'autres alliages de titane  $\beta$ -métastables après avoir subi un laminage à froid [1, 2].

Material	Fiber name	Fiber axis	Important texture components
bcc metal	$\alpha_{bcc}$ -fiber	(110) parallel to RD	{001}(110), {112}(110), {111}(110)
	$\gamma$ -fiber	(111) parallel to ND	{111}(110), {111}(112)
	$\eta$ -fiber	(001) parallel to RD	{001}(100), {011}(100)
	$\zeta$ -fiber	(011) parallel to ND	{011}(100), {011}(211), {011}(111), {011}(011)
	$\epsilon$ -fiber	(011) parallel to TD	{001}(110), {112}(111)
	$\theta$ -fiber	(001) parallel to ND	{441}(1118), {111}(112), {1118}(441), {011}(100)
	$\beta_{bcc}$ -skeleton line	$\approx$ (111) close to ND	{001}(100), {001}(110), {111}(110), {557}(583), {111}(112)

Tableau III-2 Principales fibres de texture obtenues dans les matériaux cubiques centrés [3]

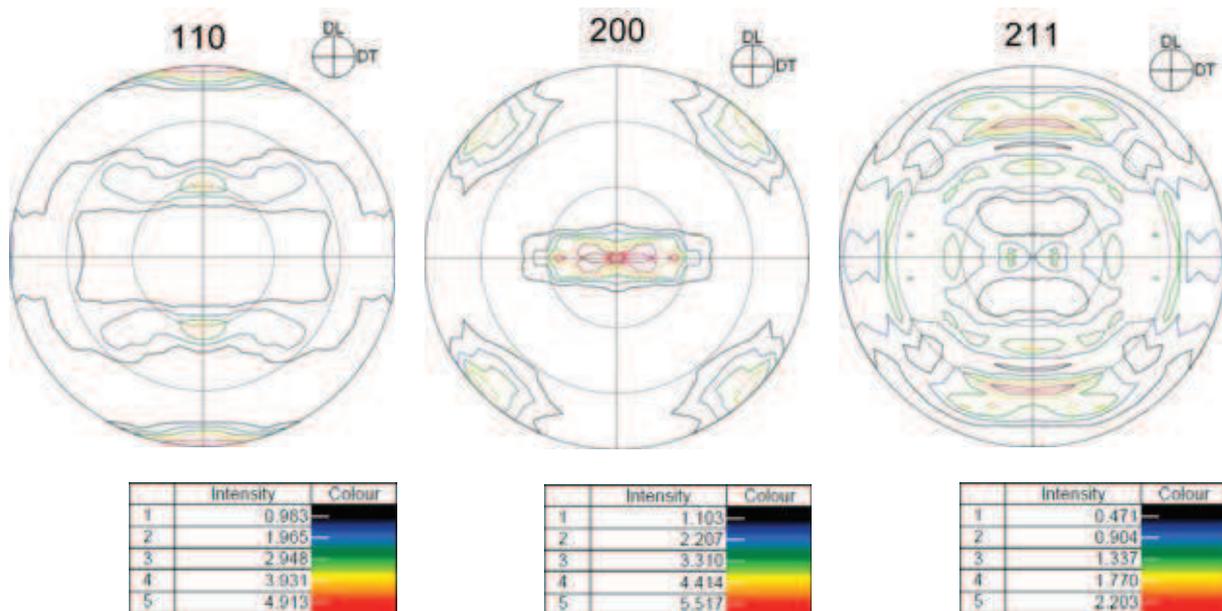


Figure III-7 Figures de pôles réalisées sur l'alliage Ti-25Ta-24Nb à l'état recristallisé-trempé.

L'évolution des propriétés superélastiques de cette famille d'alliages a été étudiée en fonction de l'angle entre la direction de laminage et la direction de traction [4, 5]. Les auteurs ont montré que la déformation recouvrable est la plus élevée lorsque la direction de traction est parallèle à la direction de laminage. De plus, la déformation associée à la transformation  $\beta$  vers  $\alpha''$  en fonction de l'orientation cristallographique a été simulée. La déformation est maximale le long des directions  $\langle 110 \rangle$  de la phase  $\beta$ . Dans notre cas, la densité élevée de pôles (110) le long de la direction de laminage semble donc être un atout pour augmenter la déformation recouvrable.

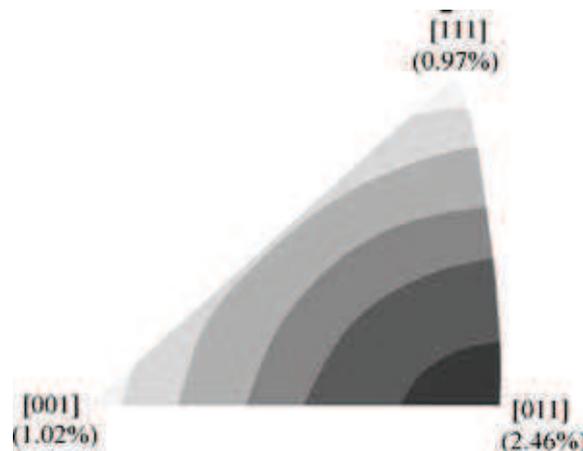


Figure III-8 Déformation de la maille  $\beta$  lors de la transformation  $\beta/\alpha''$  selon la direction cristallographique [4, 5]

### 3.4. Caractérisation mécanique

#### 3.4.1. Essais de traction conventionnels

Les essais de traction conventionnels réalisés sur les alliages étudiés sont visibles sur la Figure III-9 et les propriétés mécaniques établies à partir de ces courbes sont regroupées dans le Tableau III-3. Le comportement en traction conventionnelle de ces alliages est assez similaire.

Le domaine élastique est non linéaire et passe par une forte inflexion qu'on peut qualifier de plateau en contrainte. Le caractère très ductile des alliages de titane  $\beta$  est retrouvé ici avec un allongement à rupture situé au-delà de 15%. Le domaine plastique est caractérisé par une consolidation et une limite d'écoulement similaire et assez proche de celle trouvée pour des alliages Ti-Nb à l'état recristallisé [6].

Etant donnée la microstructure  $\beta$  de ces alliages avant l'essai de traction, il semble logique d'attribuer le plateau en contrainte dans le domaine élastique à une transformation martensitique sous contrainte. La contrainte critique associée à ce plateau est assez proche pour ces deux alliages.

	$\sigma_c$ (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	A (%)
Ti-25Ta-25Nb	240	497	589	15
Ti-25Ta-24Nb	259	496	616	18

Tableau III-3 Propriétés mécaniques des alliages Ti-25Ta-25Nb et Ti-25Ta-24Nb

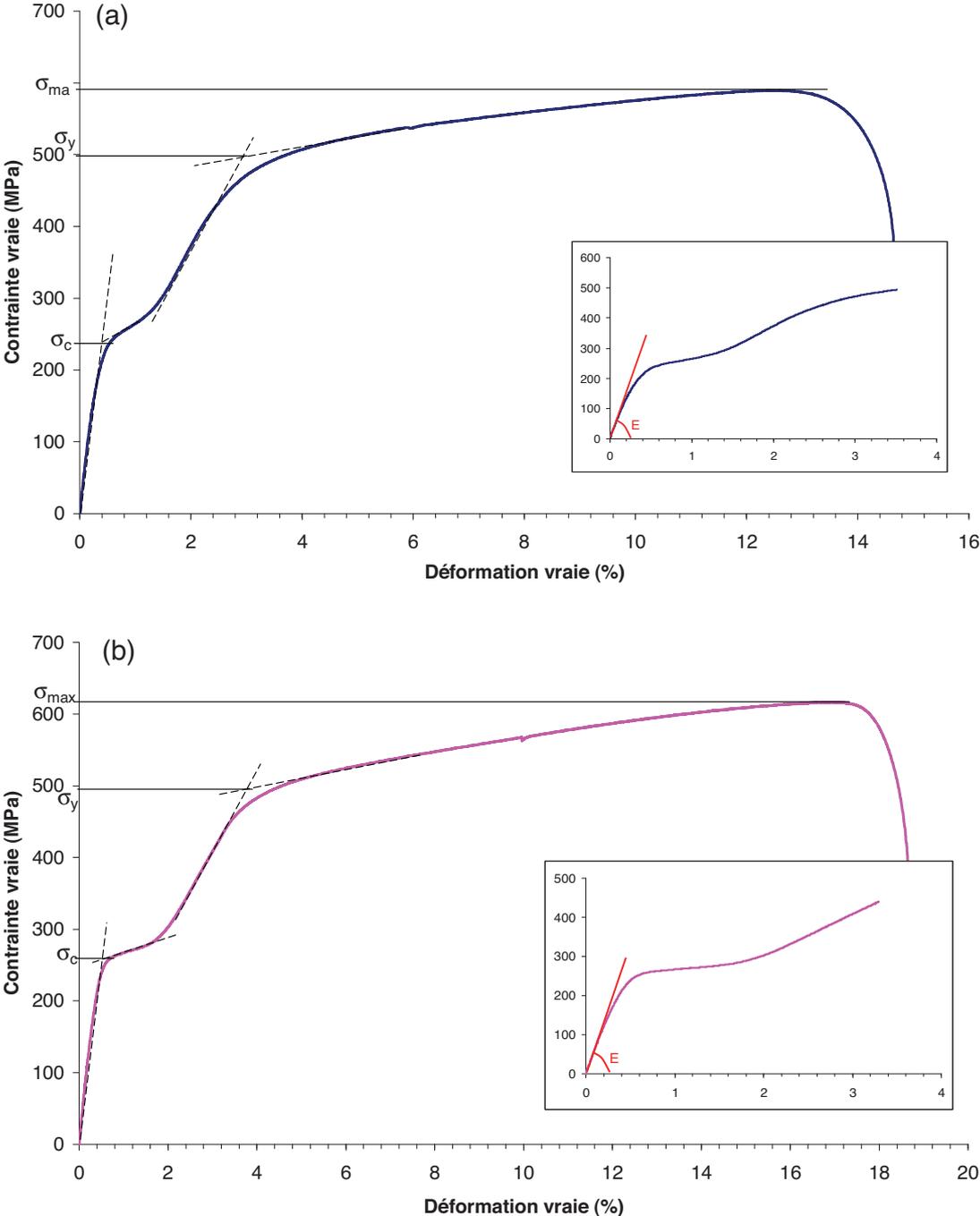


Figure III-9 Essais de traction sur les alliages Ti-25Ta-25Nb (a) et Ti-25Ta-24Nb (b)

### 3.4.2. *De la difficulté à mesurer un module d'Young*

Dans un matériau classique, la déformation élastique est caractérisée sur une courbe contrainte-déformation par un domaine linéaire, dont la pente est le module d'Young. Une telle mesure du module d'Young sur nos alliages pose problème. Sur la Figure III-10, la courbe contrainte-déformation a été dérivée sur les premiers pourcents de déformation et on peut clairement constater que la dérivée n'est jamais constante, y compris aux tous premiers stades de la déformation. Cette non-linéarité de la courbe contrainte-déformation s'explique par l'existence d'un effet caoutchoutique dans ces matériaux qui est dû soit à une transformation martensitique sous contrainte avant d'atteindre la contrainte critique, soit à une réorientation réversible de martensite présente en faible proportion dans le matériau à l'état recristallisé.

Dans ces conditions, la recherche de la pente à l'origine sur la courbe contrainte-déformation s'avère difficile car fortement sujette aux aléas expérimentaux (existence d'une contrainte résiduelle lors du serrage des mors, etc.). De plus, la mesure de la contrainte par le capteur de force de la machine de traction n'est pas garantie pour des contraintes proches du zéro, ce qui augmente encore le degré d'incertitude.

La littérature est très floue concernant l'établissement du module d'Young. Pour les matériaux possédant un domaine élastique non linéaire, elle propose deux définitions du module d'élasticité : le module tangent et le module sécant (voir Figure III-11).

#### *Définition du module tangent*

Le module tangent est défini comme étant la dérivée de la courbe contrainte-déformation dans le domaine élastique. Pour un matériau classique, le module tangent est équivalent au module d'Young sur tout le domaine élastique. Pour les alliages étudiés, le module tangent à l'origine vaut environ 70 GPa et chute rapidement pour atteindre une dizaine de GPa lorsque la contrainte critique est atteinte. Dans le domaine où le module tangent suit une décroissance linéaire (domaine I sur la Figure III-10), la pente de la dérivée a été estimée respectivement à -137 GPa/% et -141 GPa/% pour le Ti-25Ta-25Nb et le Ti-25Ta-24Nb, l'unité étant la variation du module apparent par pourcent de déformation. Le domaine de valeurs dans lequel se situe le module tangent est cependant conforme aux attentes pour des applications biomédicales car ces valeurs sont très faibles pour des alliages métalliques et sont du même ordre de grandeur que le module d'Young de l'os.

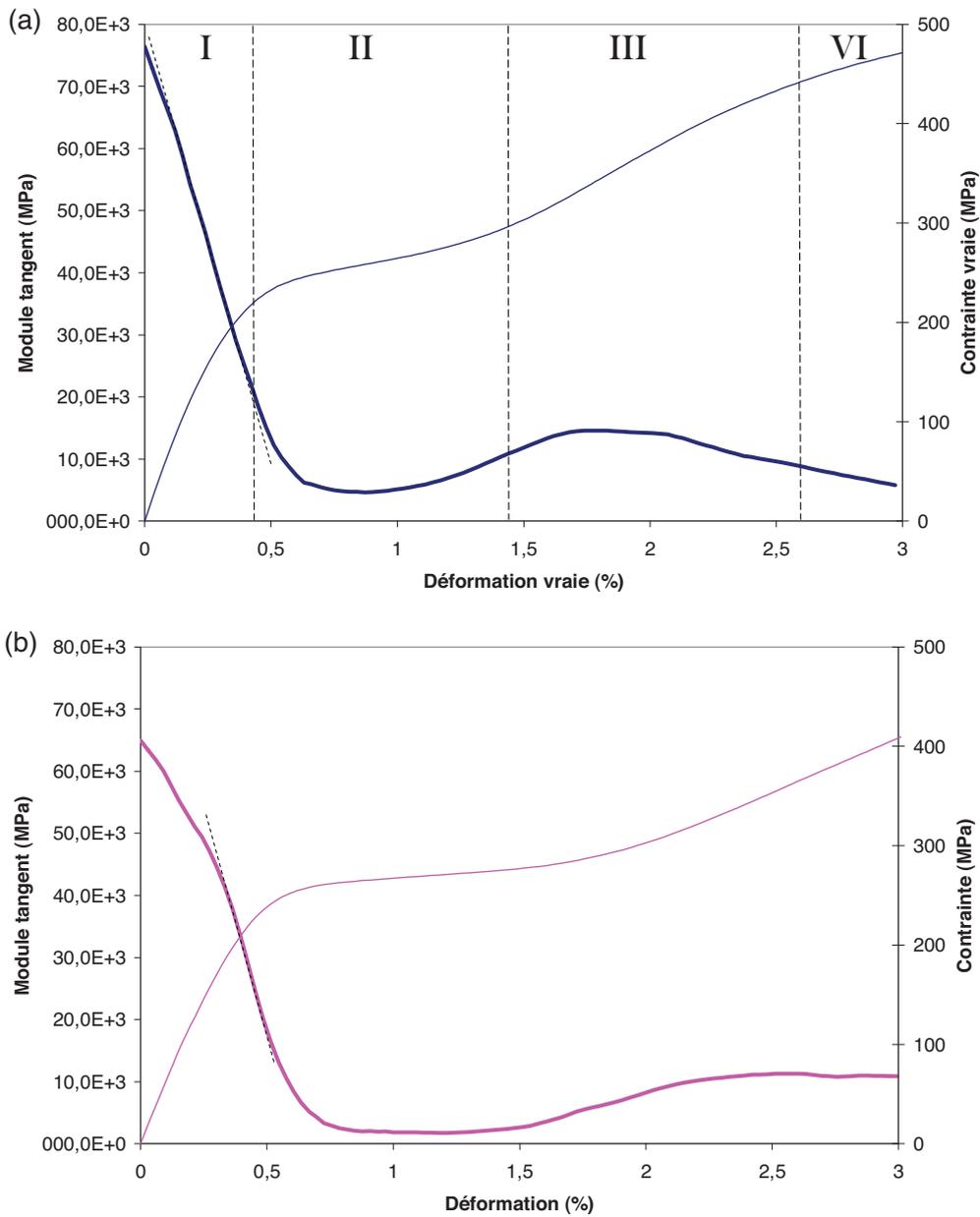


Figure III-10 Courbe contrainte-déformation (en trait fin) et sa dérivée (en trait épais) du Ti-25Ta-25Nb (a) et du Ti-25Ta-24Nb (b)

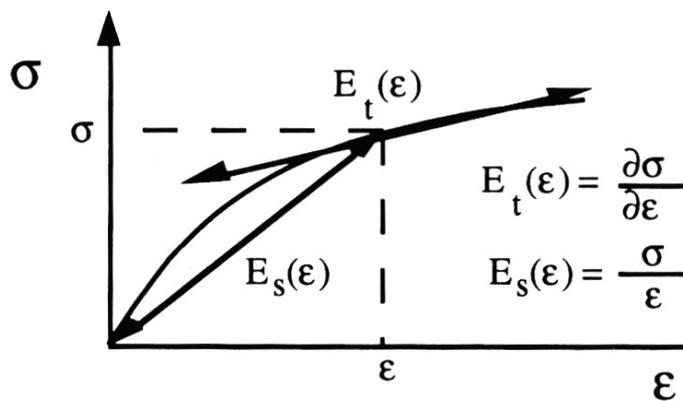


Figure III-11 Définition des modules tangent et sécant comme fonctions de  $\epsilon$  [7]

### Définition du module sécant

Afin de pouvoir comparer les propriétés élastiques de ces matériaux avec celles de matériaux conventionnels, il est utile d'établir une définition du module qui serait un nombre et non une fonction comme pour le module tangent. La définition du module sécant proposée sur la Figure III-11 est encore une fonction de la déformation  $\varepsilon$ . Certains auteurs confrontés au même problème ont alors choisi arbitrairement de mesurer le module sécant à 0,1 % de déformation [8]. Cependant, ce critère peut ne pas être adapté à certains alliages.

Afin de s'affranchir de ce problème, nous proposons une définition différente du module qui consiste à mesurer le module sécant en un point déterminé rigoureusement. Le point de coordonnées  $(\varepsilon_{\text{sec}}, \sigma_{\text{sec}})$  est établi en se basant sur la construction géométrique ayant permis de déterminer la contrainte critique  $\sigma_c$  (Figure III-12). Le module sécant est alors défini comme le coefficient directeur de la droite reliant l'origine à ce point.

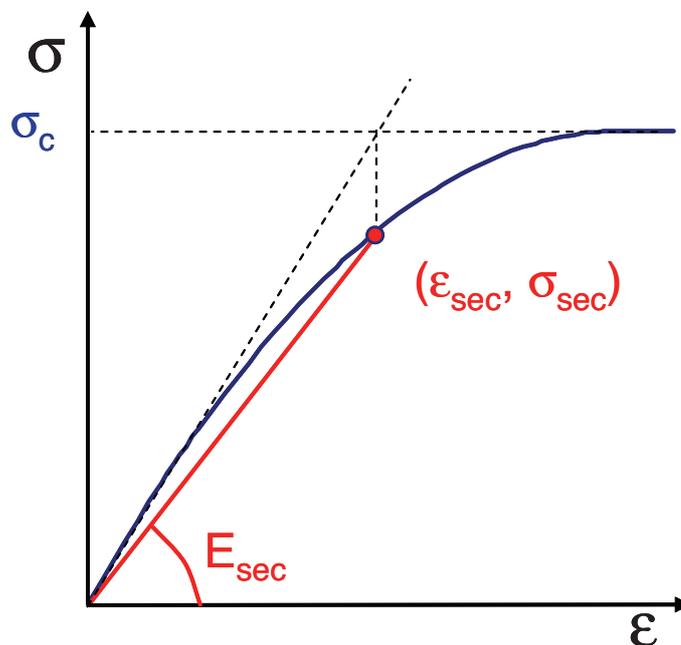


Figure III-12 Illustration de la définition du module sécant

Ainsi défini, le module sécant est le module d'élasticité moyen sur le domaine I (Figure III-10a). On peut aussi caractériser le degré de la non-linéarité sur ce domaine en évaluant l'écart-type du module  $\Delta E_{\text{sec}}$  sur ce domaine. Cette définition a été appliquée aux alliages Ti-25Ta-25Nb et Ti-25Ta-24Nb (Tableau III-4).

	$\sigma_{\text{sec}}$ (MPa)	$\varepsilon_{\text{sec}}$ (%)	$E_{\text{sec}}$ (GPa)	$\Delta E_{\text{sec}}$ (GPa)
Ti-25Ta-25Nb	212	0,40	53	17
Ti-25Ta-24Nb	218	0,45	48	13

Tableau III-4 module sécant et données ayant permis de l'établir

### 3.4.3. Essais de traction cyclique

Afin de déterminer l'origine du plateau en contrainte et évaluer le domaine de déformation recouvrable, des essais de traction cycliques ont été effectués sur ces alliages (voir Figure III-13).

Le comportement élastique non linéaire de ces alliages est clairement mis en évidence par le non-recouvrement des courbes de charge et de décharge. Une déformation recouvrable importante est obtenue, nous avons choisi de la caractériser pour une déformation imposée de 1,5%. Pour les deux alliages, la déformation recouvrable est supérieure à 1,3 % pour 0,2 % de déformation résiduelle. Afin d'évaluer l'importance relative des différents mécanismes de déformation, la déformation recouvrable est séparée en deux parties en appliquant la méthode décrite au chapitre II. Pour ces deux alliages, l'élasticité pure du matériau  $\epsilon_e$  contribue pour moins de la moitié de la déformation recouvrable. L'élasticité recouvrable supplémentaire notée  $\epsilon_{se}$  est attribuée à la disparition de la martensite qui avait été formée lors de la charge au niveau du plateau de contrainte.

Les caractéristiques élastiques de ce matériau à 1,5 % de déformation ont été résumées dans le Tableau III-5.

	$\epsilon_{rec}$ (%)	$\epsilon_e$ (%)	$\epsilon_{se}$ (%)	$\epsilon_{res}$ (%)
Ti-25Ta-25Nb	1,35	0,65	0,70	0,15
Ti-25Ta-24Nb	1,35	0,55	0,80	0,15

Tableau III-5 Caractéristiques élastiques à 1,5% de déformation imposée

Ces caractéristiques restent inférieures à celles obtenues par Kim et al. pour des alliages Ti-Nb ou l'alliage Ti-22Nb-6Ta (2% recouvrables pour 2,5% de déformation imposée) [4, 6] mais il est important de préciser que le mode de préparation qu'ils ont utilisé comprend entre autres un laminage à froid à un taux de 99%, ce qui engendre une très forte texturation du matériau. Cette texture conduit alors à une plus forte déformation recouvrable lors d'essais de traction le long de la direction de laminage [4, 5].

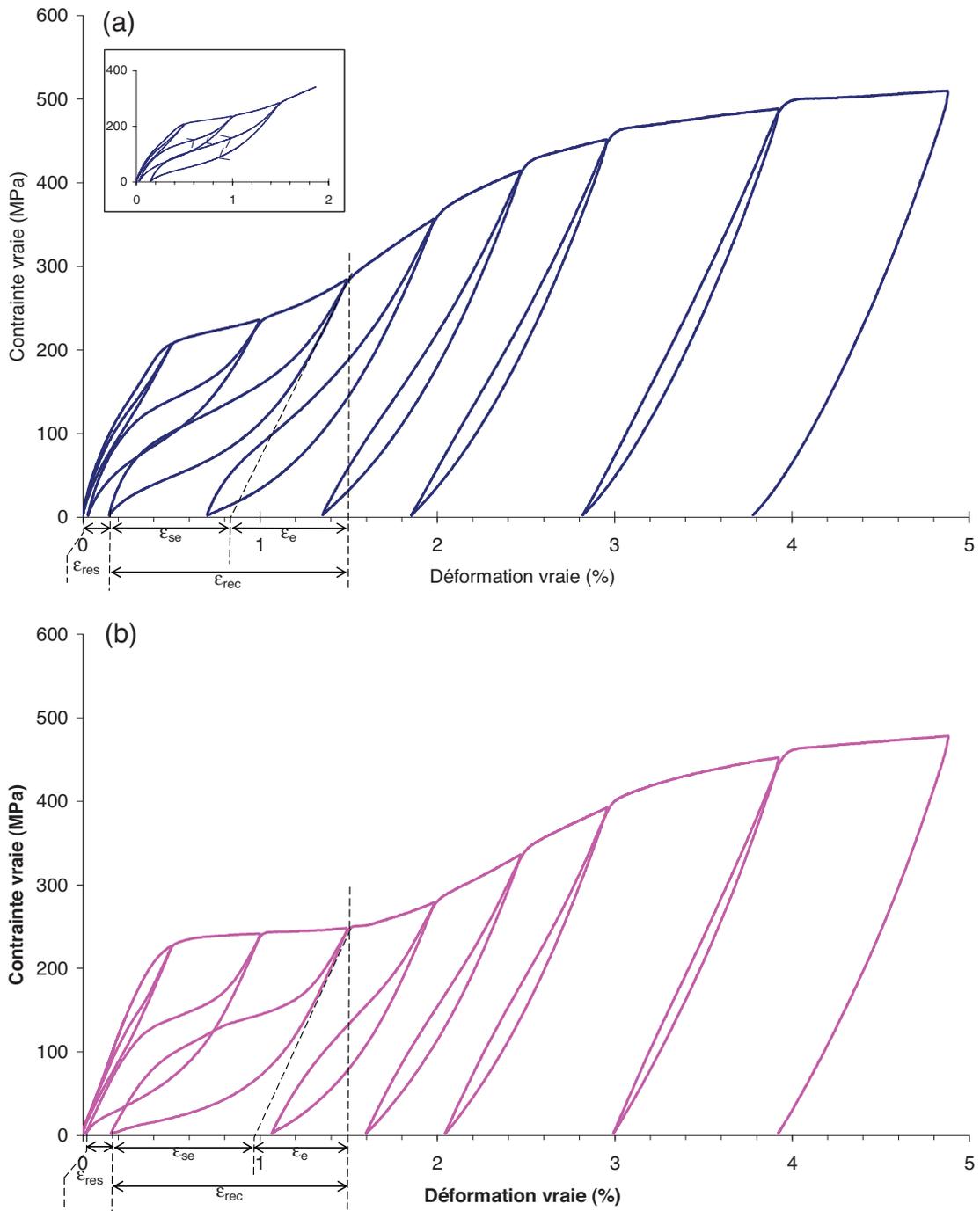


Figure III-13 Essais de traction cycliques réalisés sur les alliages Ti-25Ta-25Nb (a) et Ti-25Ta-24Nb (b)

### 3.5. Caractérisation structurale après traction

L'analyse par diffraction des rayons X (voir Figure III-14) montre des changements structuraux importants avec une nette diminution de l'intensité des pics  $\beta$  par rapport à celle des pics de martensite  $\alpha''$ . Cette baisse est particulièrement visible pour le pic  $(200)_\beta$ . Certains pics de martensite  $\alpha''$  ont pu être identifiés et ont été indexés. Mais l'écroutissage du matériau dû à la traction a provoqué un élargissement des pics de diffraction qui empêche une indexation sans ambiguïté de tous les pics de diffraction, ce qui rend impossible une estimation précise des paramètres de maille de la martensite formée sous contrainte. Il est difficile de vérifier si la phase  $\beta$  a totalement disparu étant donné qu'au voisinage de chaque pic de la phase  $\beta$  se trouvent plusieurs pics de martensite  $\alpha''$ .

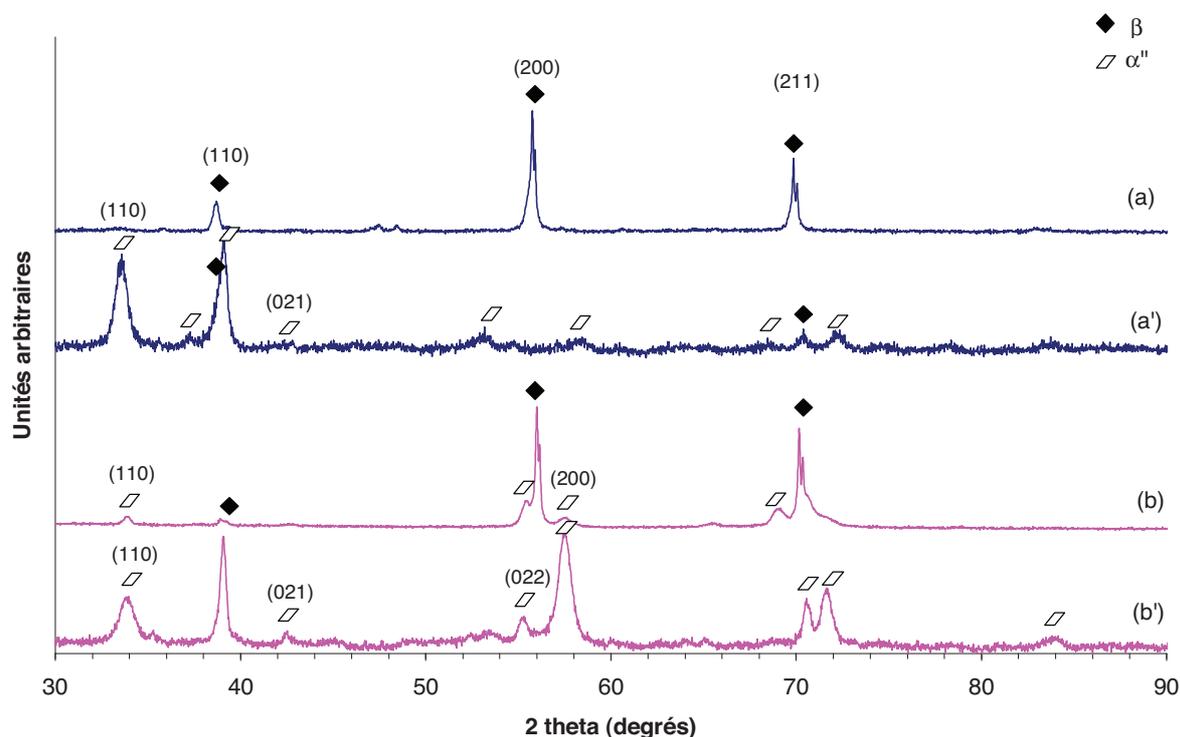


Figure III-14 Diffractogrammes du Ti-25Ta-25Nb et du Ti-25Ta-24Nb à l'état recristallisé, (respectivement a et b) et après traction (respectivement a' et b')

Les micrographies optiques réalisées après les essais de traction (voir Figure III-15) donnent des renseignements complémentaires sur les changements microstructuraux et les mécanismes de déformation mis en jeu.

Pour le Ti-25Ta-25Nb, la traction simple a fait apparaître localement des bandes de déformation (voir Figure III-15a) qui sont trop larges pour pouvoir être attribuées à de la martensite formée sous contrainte. Une caractérisation ultérieure réalisée au chapitre VI montrera qu'il s'agit en fait de macles. L'attaque acide n'a pas révélé de martensite, ce qui est en contradiction avec les informations apportées par les diffractogrammes. Il semble donc que la martensite formée lors de la traction n'est pas observable en microscopie optique, et doit donc certainement avoir une morphologie très différente de la martensite de trempe. Les essais de traction cycliques n'ont pas fait apparaître de changements microstructuraux notables.

La Figure III-15b montre que la microstructure du Ti-25Ta-24Nb après traction simple est peu différente de celle du Ti-25Ta-25Nb avec la présence locale de macles, qui sont néanmoins plus nombreuses. Le long de certaines bandes de déformation, la microstructure prend un aspect « rugueux » qui est peut-être dû à la présence de martensite de faible taille.

Les essais de traction cycliques montrent un changement important des mécanismes de déformation, avec l'apparition d'un maclage massif dans le matériau, qui est illustré par la Figure III-15 (c et d). De même que pour la traction simple, la martensite n'a pas été révélée. Le fait d'exercer une contrainte cyclique permet d'augmenter le nombre de macles formées dans cet alliage.

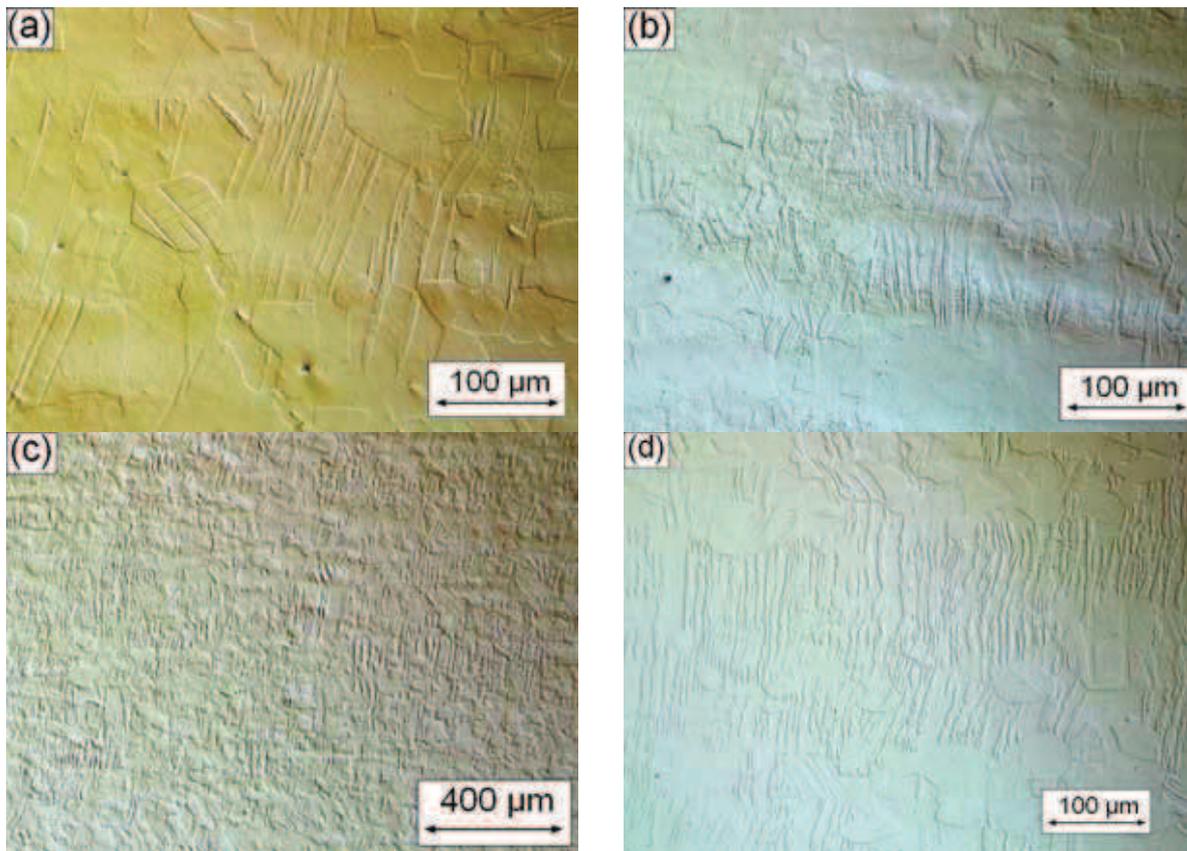


Figure III-15 Micrographies optiques réalisées sur le Ti-25Ta-25Nb après traction (a), sur le Ti-25Ta-24Nb après traction simple (b) et après traction cyclique (c et d)

## 4. Etude des alliages Ti-25Ta-xNb x= {23 ; 22 ; 20}

De même que pour les alliages précédents, une analyse structurale et mécanique a été effectuée. Elle comprend l'observation en microscopie optique, une caractérisation par diffraction des rayons X, des essais de traction simples et cycliques.

### 4.1. Microscopie optique

Les trois compositions ont été observées à l'état homogénéisé et à l'état recristallisé (Figure III-16, Figure III-17 et Figure III-18).

#### *Ti-25Ta-20Nb*

La morphologie à l'état homogénéisé-trempe du Ti-25Ta-20Nb est différente de celle des alliages précédents : on peut distinguer sur la Figure III-16a un joint triple entre trois domaines de taille millimétrique. Chacun de ces domaines possède une structure en aiguille typique qui rend compte d'une transformation martensitique. Cette microstructure est due au recuit d'homogénéisation : pendant les 20 heures à 950°C, les grains  $\beta$  ont le temps de croître jusqu'à atteindre une très grande taille. La microstructure martensitique n'est obtenue que lors de la trempe à l'eau. A l'état recristallisé-trempe (Figure III-16b), on peut également observer des ex-grains  $\beta$  équiaxes de quelques dizaines de micromètres. Les aiguilles de martensite  $\alpha'$  sont bien visibles dans tous les grains.

#### *Ti-25Ta-22Nb*

A l'état homogénéisé (Figure III-17a), l'alliage Ti-25Ta-22Nb est également composé de domaines millimétriques dans lesquels la structure en aiguilles est plus difficile à distinguer que dans le Ti-25Ta-20Nb. On retrouve une microstructure analogue à l'état recristallisé (Figure III-17b) avec une taille de grains réduite à environ 50 $\mu$ m.

#### *Ti-25Ta-23Nb*

Sur l'alliage Ti-25Ta23Nb à l'état homogénéisé, des inhomogénéités en composition dans les ex-grains  $\beta$  permettent la coexistence de phase  $\beta$  et de martensite. Au cœur d'anciennes dendrites, plus riches en éléments  $\beta$ -gènes, l'attaque chimique ne révèle aucune structure en aiguilles, signe que la transformation martensitique n'a pas eu lieu localement. A la périphérie des dendrites, la composition devient suffisamment riche en titane pour permettre la transformation de la phase  $\beta$  en martensite.

Cependant, à l'état recristallisé, une microstructure en forme de grains est rapidement révélée par l'attaque chimique mais la microstructure en aiguilles n'est révélée qu'après une attaque chimique prolongée. Il est possible que les grains observés soient partiellement composés de phase  $\beta$ .

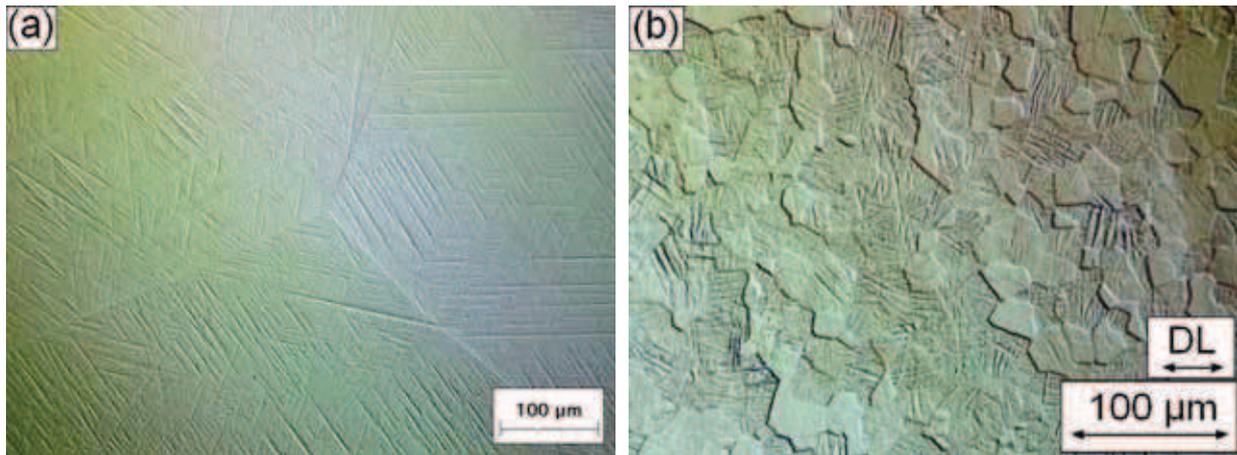


Figure III-16 Micrographies de l'alliage Ti-25Ta-20Nb à différentes étapes de l'élaboration : à l'état homogénéisé-trempé (a), recristallisé-trempé (b)

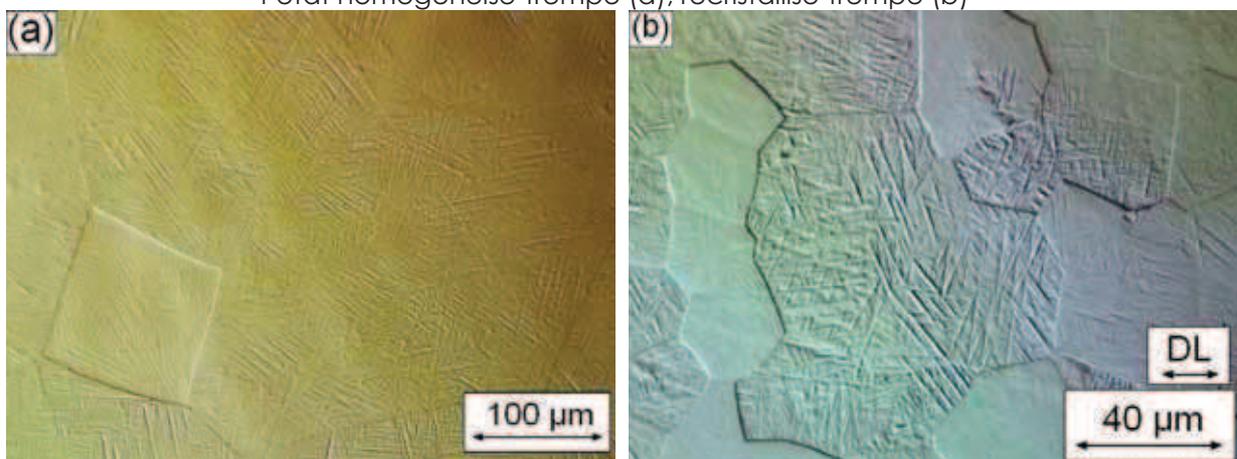


Figure III-17 Micrographies de l'alliage Ti-25Ta-22Nb à différentes étapes de l'élaboration : à l'état homogénéisé-trempé (a), recristallisé-trempé (b)

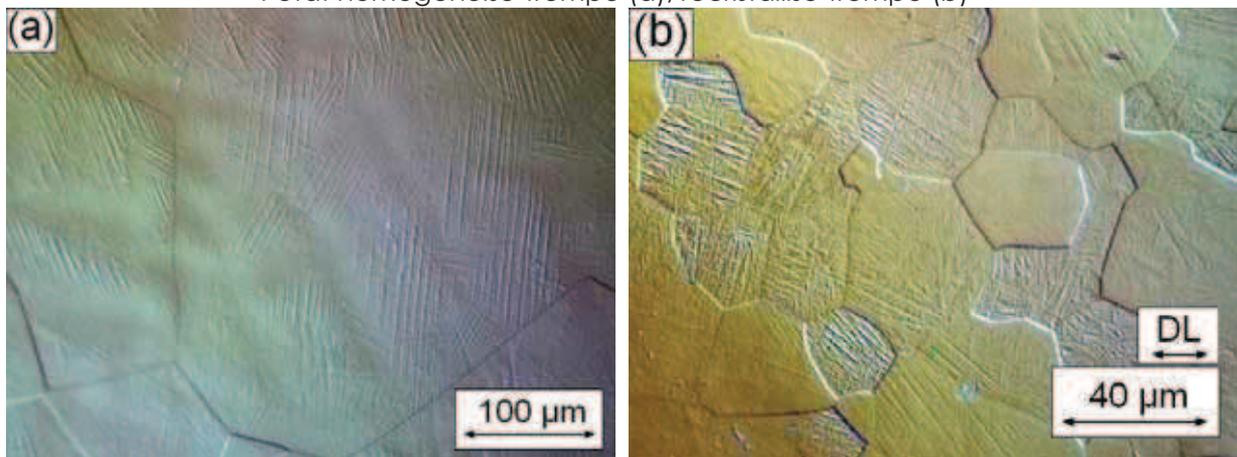


Figure III-18 Micrographies de l'alliage Ti-25Ta-23Nb à différentes étapes de l'élaboration : à l'état homogénéisé-trempé (a), recristallisé-trempé (b)

## 4.2. Diffraction des Rayons X et texture

### 4.2.1. DRX

Des diffractogrammes ont été réalisés aux différentes étapes de l'élaboration. La Figure III-19 montre les diffractogrammes à l'état recristallisé.

Pour l'alliage Ti-25Ta-20Nb (Figure III-19a), le diffractogramme contient de nombreux pics de diffraction qui ont l'avantage d'être relativement aisés à discerner. L'intégralité de ces pics peut être attribuée à la phase  $\alpha''$ . La méthode d'estimation des paramètres de maille de cette phase décrite au chapitre II a été appliquée avec succès.

Le diffractogramme du Ti-25Ta-22Nb (Figure III-19b) n'est pas très différent de celui du Ti-25Ta-20Nb. La séparation des pics de diffraction de la martensite est plus difficile que pour l'alliage précédent. Ce phénomène est inhérent à la composition de l'alliage. En effet, lorsque la teneur en éléments bétagènes augmente, la structure orthorhombique de la martensite tend à s'approcher de la structure cubique centrée. Par exemple, une augmentation de la teneur en éléments bétagènes provoque une convergence des pics de diffraction (020), (002) et (111) de la martensite  $\alpha''$  vers l'emplacement où se trouve le pic de diffraction (110) de la phase  $\beta$ . L'alliage est essentiellement, voire complètement, composé de martensite  $\alpha''$ .

Sur le Ti-25Ta-23Nb (Figure III-19c), la situation est différente : certains pics de diffraction sont assez difficiles à discerner car assez larges alors que d'autres sont beaucoup plus fins. Ces derniers correspondent à la phase  $\beta$  du titane alors que les autres sont attribués à la phase  $\alpha''$ .

Les paramètres de maille des phases observées sont regroupés dans le Tableau III-6. On peut noter la convergence de  $a_{\alpha''}$  vers  $a_{\beta}$  et de  $b_{\alpha''}$  vers  $\sqrt{2}a_{\beta} \approx 0,4637$  nm alors que  $c_{\alpha''}$  n'évolue pas sensiblement.

	$a_{\alpha''}$ (nm)	$b_{\alpha''}$ (nm)	$c_{\alpha''}$ (nm)	$a_{\beta}$ (nm)
Ti-25Ta-20Nb	0,3174	0,4826	0,4638	---
Ti-25Ta-22Nb	0,3195	0,4790	0,4636	---
Ti-25Ta-23Nb	0,3198	0,4746	0,4638	0,3279

Tableau III-6 Paramètres de maille de la martensite  $\alpha''$  et de la phase  $\beta$

Les analyses en diffraction des rayons X confirment les observations en microscopie optique. A l'échelle d'observation, la microstructure du Ti-25Ta-20Nb et du Ti-25Ta-22Nb est composée à 100% de martensite. Dans l'alliage Ti-25Ta-23Nb, il y a coexistence de phase  $\beta$  et de martensite.

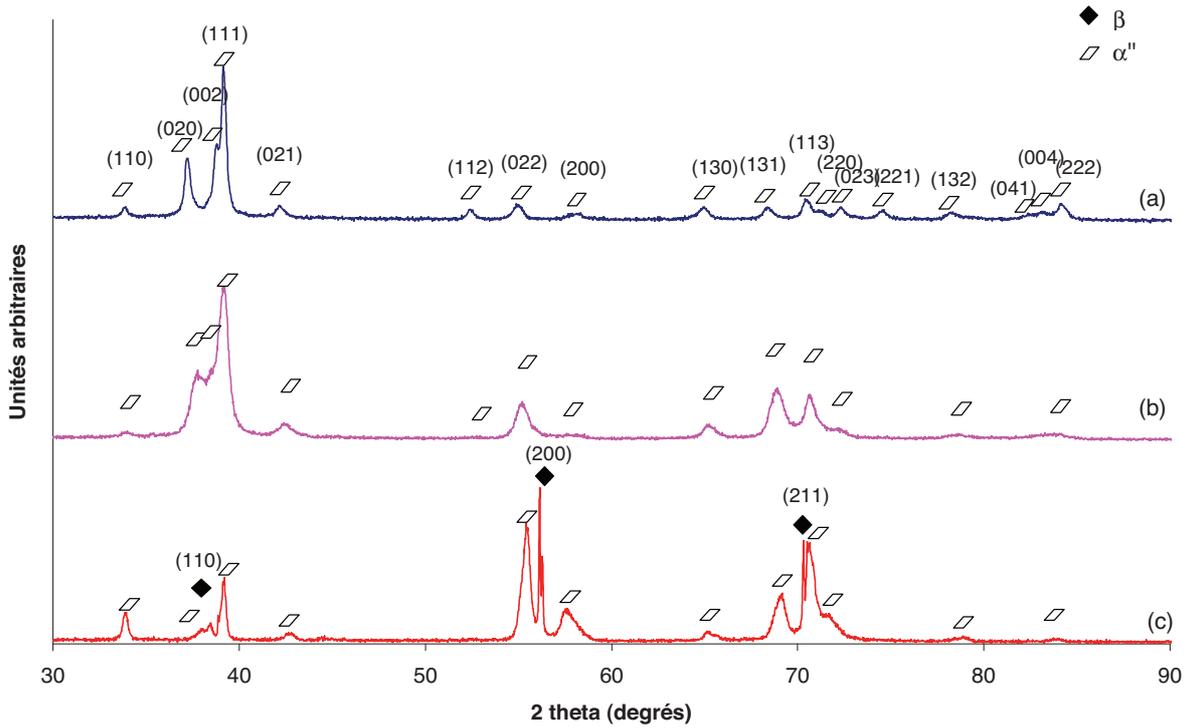


Figure III-19 Diffractogrammes à l'état recristallisé des alliages Ti-25Ta-20Nb (a), Ti-25Ta-22Nb (b) et Ti-25Ta-23Nb (c)

### 4.2.2. Evaluation de la texture

En comparant le diffractogramme expérimental de Figure III-19a et le diffractogramme simulé de la Figure III-20, on observe que les rapports d'intensité des pics de diffraction restent cohérents. Contrairement aux alliages précédents le laminage et la recristallisation ne semblent pas avoir engendré de texture.

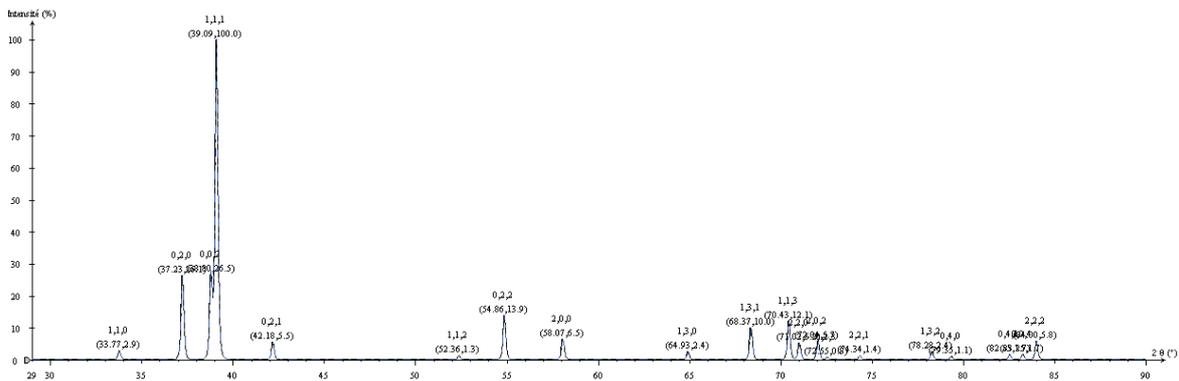


Figure III-20 Simulation d'un diffractogramme en méthode des poudres de la martensite  $\alpha''$  avec les paramètres de maille de l'alliage Ti-25Ta-20Nb ( $\gamma=0,22$ )

Ce résultat est inhérent à la transformation des grains  $\beta$  en martensite lors de la trempe. Lors du recuit de recristallisation à 850°C, des grains  $\beta$  sont formés. Etant donné le fort taux de laminage à froid, l'alliage présente certainement une texture importante. Cependant, lors de la trempe, il est raisonnable de penser que la transformation martensitique se fait sans sélection de variante dans l'alliage. Chaque grain  $\beta$  donne donc 12 variantes de martensite équiprobables, ce qui élargit la distribution en orientations de la martensite  $\alpha''$ .

Un modèle de formation de la phase  $\alpha''$  sans sélection de variantes a déjà été proposé pour l'alliage de titane  $\beta$ -métastable  $\beta$ -CEZ, dont la texture a été engendrée par déformation à froid sans recristallisation [2]. Il en résulte qu'il existe une faible texture de la martensite. Il est donc raisonnable de conclure cette faible texture aura un impact limité sur les rapports d'intensités de diffraction en méthode des poudres.

Le diffractogramme de la phase  $\alpha''$  étant complexe (pics de diffraction proches, intensités de diffraction faibles), une analyse en texture de la martensite  $\alpha''$  demanderait une étude beaucoup plus approfondie qui n'a pu être réalisée dans le cadre de cette thèse.

### 4.2.3. Estimation du paramètre de position atomique « y »

Comme expliqué au chapitre I, le motif de la phase  $\alpha''$  possède un paramètre variable noté y qui évolue entre 1/6 (phase  $\alpha$ ) et 1/4 (phase  $\beta$ ). La position des atomes du motif est :

$$0 \quad y \quad \frac{1}{4} \qquad 0 \quad \bar{y} \quad \frac{3}{4}$$

A l'aide du diffractogramme expérimental et de diffractogrammes simulés avec le logiciel CaRIne, il devient possible d'estimer la valeur de ce paramètre. En effet, les pics de diffraction (110) et (021) ont l'avantage d'être isolés sur les diffractogrammes et leur intensité dépend fortement du paramètre « y ». Le pic d'intensité maximale étant toujours (111), nous l'avons pris comme référence pour calculer les rapports d'intensité.

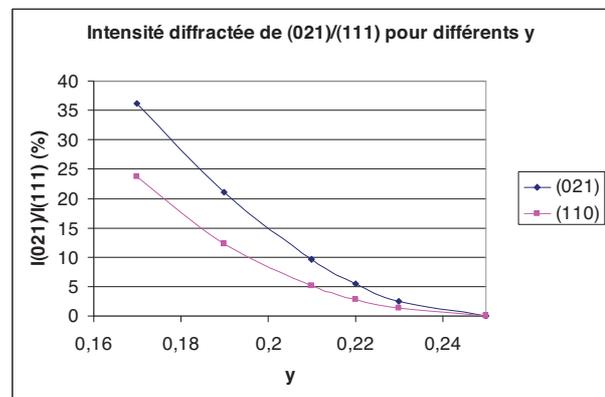


Figure III-21 Rapports d'intensité de diffraction  $I_{(012)}/I_{(111)}$  et  $I_{(110)}/I_{(111)}$  en fonction de y

La Figure III-21 montre l'évolution des rapports d'intensité  $I_{(110)}/I_{(111)}$  et  $I_{(021)}/I_{(111)}$  en fonction de la valeur de « y ». Les résultats expérimentaux et théoriques ont été comparés pour différentes valeurs de « y » dans le Tableau III-1. La valeur de « y » approchant au mieux les résultats expérimentaux est 0,22.

Rapport	Expérimental (%)	Simulé y=0,22 (%)
$I_{(012)}/I_{(111)}$	5,4	5,4
$I_{(110)}/I_{(111)}$	1,6	2,8

Tableau III 1 Evolution de rapports d'intensité de diffraction en fonction du paramètre y, expérience et simulation

Les limites de cette technique sont la faible intensité des pics de diffraction ainsi que l'existence éventuelle d'une faible texture. La valeur de « y » déterminée de cette façon est proche de celle trouvée dans la littérature pour le système Ti-Nb ( $y=0,19$ ) [9].

Une technique qui aurait permis de s'affranchir totalement des effets de texture aurait été de comparer des rapports d'intensité entre pics d'ordre multiple comme (111) et (222) [9]. Mais ces pics de diffraction étaient soit d'intensité trop faible, soit trop proches d'autres pics de diffraction (les pics de diffraction voisins interfèrent sur la mesure de l'intensité de diffraction). Enfin, une diffraction des rayons X intégrée sur toutes les orientations de l'échantillon aurait été un autre moyen de s'affranchir d'une éventuelle texture cristallographique.

### 4.3. Caractérisation mécanique

#### 4.3.1. Essais de traction conventionnels

Les courbes de traction pour cette série d'alliages sont présentées sur la Figure III-22 et les propriétés mécaniques qui en ont été déduites sont données dans le Tableau III-7.

Les essais de traction menés sur cette série d'alliages permettent de déterminer l'existence d'un plateau séparant deux domaines élastiques. A la différence des alliages précédents, la séparation entre les différentes parties du domaine élastique est plus distincte avec des changements de pente plus abrupts. Aux premiers stades de la déformation, il est cette fois-ci possible de trouver un domaine linéaire, ce qui permet d'estimer le module d'Young selon les méthodes usuelles. Les valeurs obtenues sont aux alentours de 65 GPa. Cette valeur correspond à celle trouvée pour les alliages de titane martensitiques [8, 10, 11]. La plus faible valeur du module est déterminée pour le Ti-25Ta-23Nb et peut être attribuée à la présence minoritaire de phase  $\beta$  dans cet alliage. La déformation plastique commence aux alentours de 490 MPa pour le Ti-25Ta-22Nb et le Ti-25Ta-23Nb ; elle est légèrement plus faible pour le Ti-25Ta-20Nb.

	$\sigma_c$ (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	A (%)	$E_{sec}$ (GPa)	$\Delta E_{sec}$ (GPa)
Ti-25Ta-20Nb	352	461	668	27	63	13
Ti-25Ta-22Nb	303	484	667	23	67	13
Ti-25Ta-23Nb	271	491	623	20	60	11

Tableau III-7 Propriétés mécaniques des trois alliages étudiés

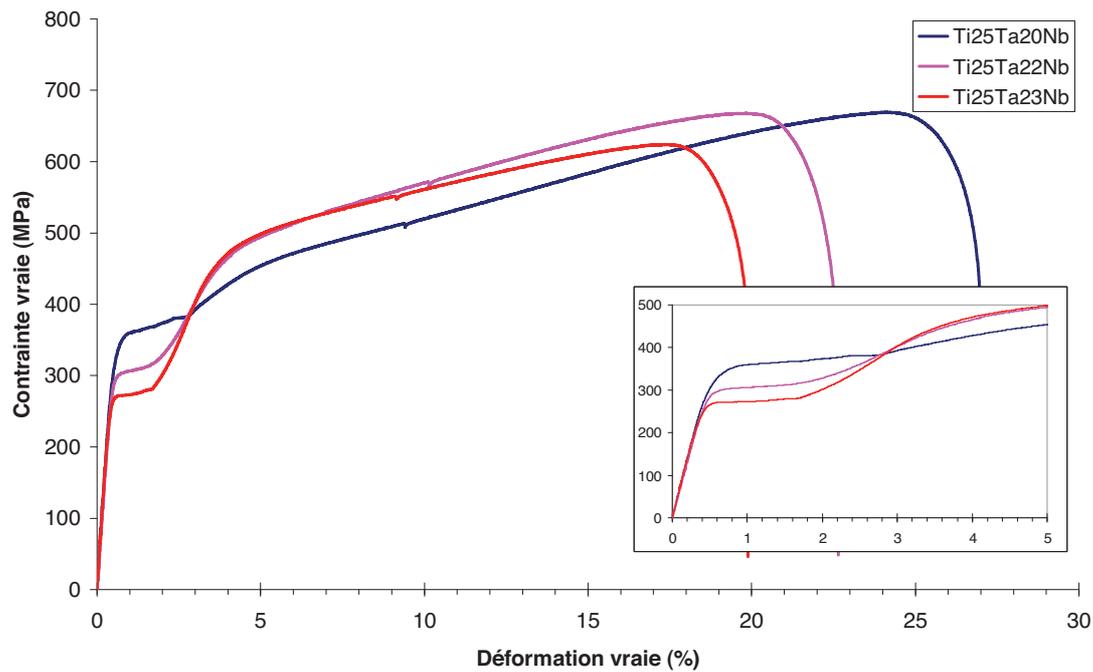


Figure III-22 Courbes de traction vraie des alliages Ti-25Ta-20Nb, Ti-25Ta-22Nb et Ti-25Ta-23Nb

Contrairement aux alliages précédemment étudiés, la contrainte critique  $\sigma_c$  dépend nettement de la composition. En se basant sur les compositions atomiques des alliages données au Tableau III-1, la valeur de la contrainte critique est tracée en fonction de la teneur en niobium. A température ambiante, la valeur de la contrainte critique dépend linéairement de la teneur en niobium (Figure III-23). La teneur en tantale variant très peu d'un alliage à l'autre ( $\sim 0,1\%$ ), son influence n'a pas été prise en compte. L'estimation du coefficient directeur sur la Figure III-23 a permis d'établir que la contrainte critique augmente de 32 MPa par pourcent atomique de niobium.

Des observations similaires ont été faites par Miyazaki et al. sur des alliages Ti-22Nb-xTa (at%) dans lesquels la teneur en tantale est variable [5]. Lorsque la teneur en tantale est suffisamment basse pour avoir une microstructure martensitique, la contrainte critique diminue linéairement avec la teneur en niobium avec un coefficient directeur évalué à environ 40 MPa/at% de tantale.

Nous pouvons conclure que l'effet du tantale et du niobium sur la contrainte critique est du même ordre de grandeur.

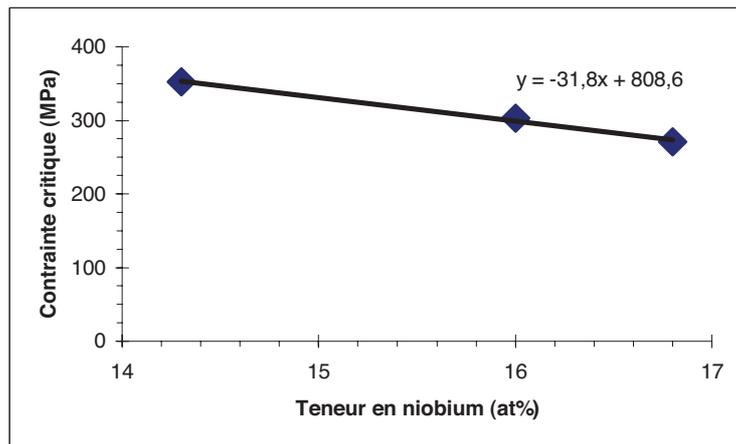


Figure III-23 Contrainte critique en fonction de la teneur en niobium (at%)

### 4.3.2. Essais de traction cycliques

La microstructure à l'état recristallisé de ces alliages étant martensitique, le plateau en contrainte ne peut être causé par la formation de martensite sous contrainte. Les essais de traction cycliques doivent permettre de savoir si le phénomène à l'origine de ce plateau en contrainte est réversible lors d'une décharge.

Les courbes de traction cyclique (Figure III-24) sont nettement différentes de celles des alliages superélastiques : la déformation recouvrable est cette fois-ci beaucoup plus réduite. Néanmoins, les courbes en charge et en décharge ne se superposent pas non plus. Cette non-linéarité est attribuée à un effet caoutchoutique de l'alliage. Ce comportement en traction cyclique est typique des alliages à mémoire de forme comme le Nitinol par exemple : le plateau est alors dû à la réorientation des variantes de martensite sous l'effet de la contrainte. La microstructure lorsque le plateau a été atteint doit donc être composée de martensite non plus autoaccommodante mais avec certaines orientations préférentielles. Les essais cycliques effectués sur le Ti-25Ta-20Nb ont donné des résultats similaires.

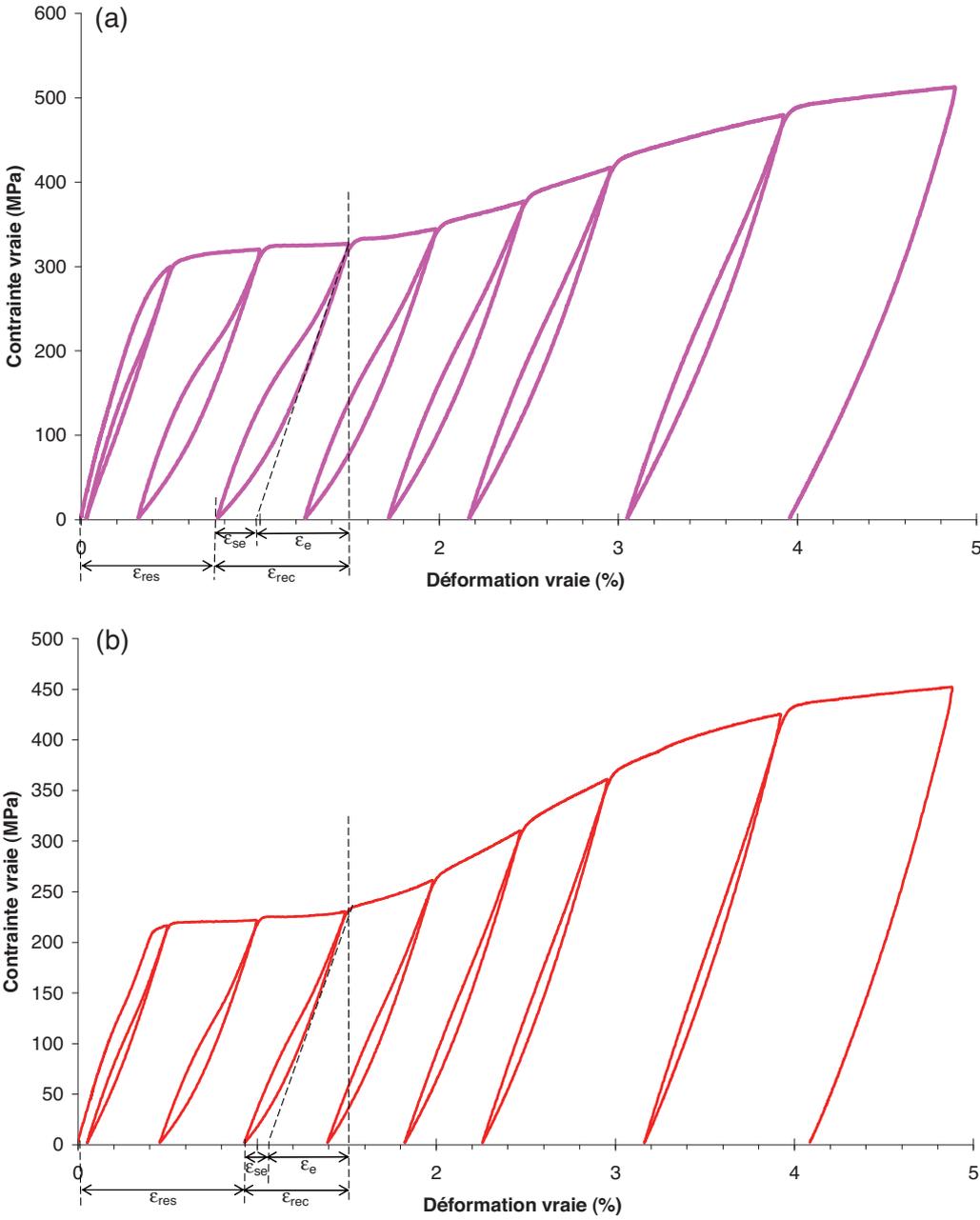


Figure III-24 Essais de traction cycliques réalisés sur les alliages Ti-25Ta-22Nb (a) et Ti-25Ta-23Nb (b)

#### 4.4. Caractérisation structurale après traction

Tout comme pour la série d'alliages du paragraphe 3, une analyse de la microstructure est effectuée après les essais de traction. Les micrographies se trouvent à la Figure III-25 et les diffractogrammes à la Figure III-26.

Bien que le Ti-25Ta-20Nb soit composé à 100 % de martensite, on ne retrouve pas sur la Figure III-25a la structure en aiguilles typique de la martensite d'autoaccommodation, ce qui prouve que la martensite s'est réorientée lors de l'essai de traction. Dans les ex-grains  $\beta$ , des aiguilles présentant une orientation préférentielle ont été observées. Leur largeur ne permet pas de conclure sur leur origine.

Sur le Ti-25Ta-22Nb (Figure III-25b), la structure en aiguilles a pu être révélée par endroits ; dans d'autres grains, certaines larges bandes sont apparues, vraisemblablement dues à du maclage. Une observation plus poussée sur la Figure III-25c montre qu'il y a coexistence au sein d'un même grain de martensite partiellement réorientée (fines aiguilles parallèles entre elles) et de maclage (larges bandes). On peut également noter la présence d'aiguilles de martensite d'orientation différente dans les macles.

La microstructure après traction du Ti-25Ta-23Nb est proche de celle du Ti-25Ta-24Nb avec de larges bandes traversant les ex-grains  $\beta$  qui ne peuvent être causées que par du maclage. La martensite est visible par endroits mais difficile à mettre en évidence.

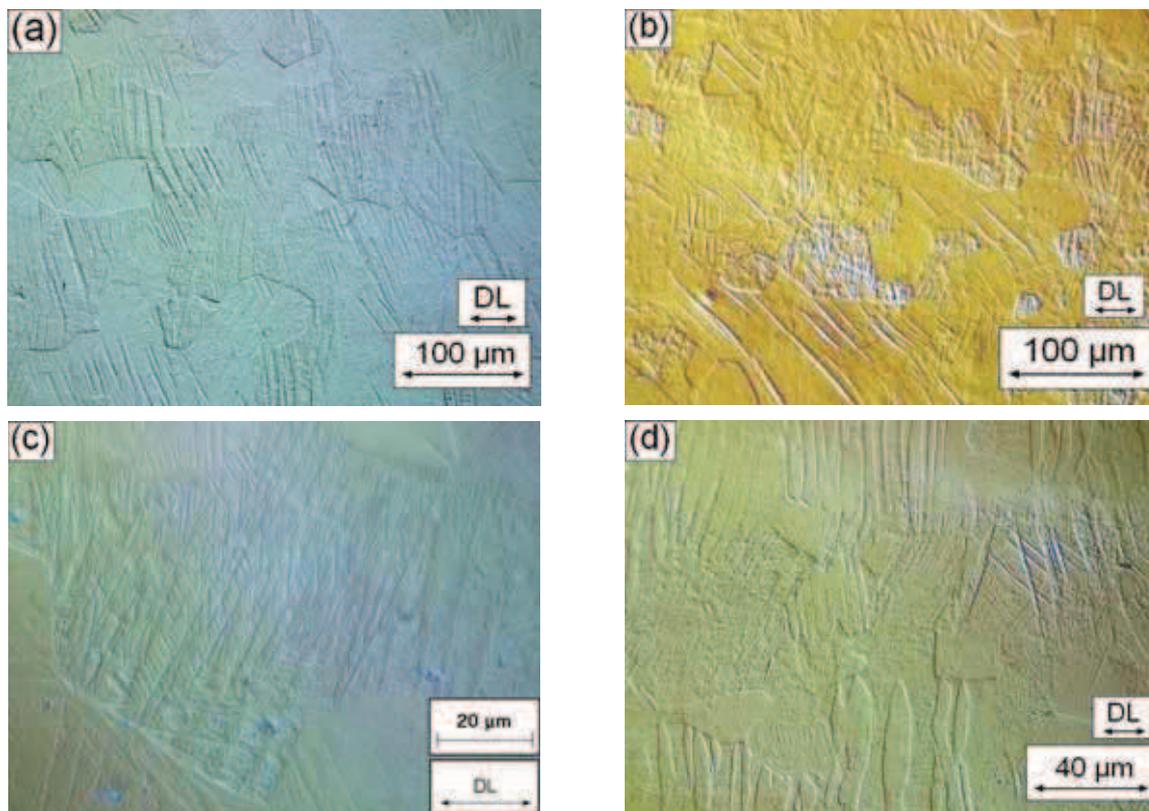


Figure III-25 Micrographies optiques réalisées après traction sur le Ti-25Ta-20Nb (a), le Ti-25Ta-22Nb (b et c) et le Ti-25Ta-23Nb (d)

D'une manière générale, les micrographies optiques réalisées après les essais de traction mettent en évidence une certaine complexité des mécanismes de déformation mis en jeu. Il faut également y ajouter le glissement, qui n'a pas été observé en microscopie optique, mais qui intervient nécessairement, étant donnée la ductilité de ces alliages.

La Figure III-26 montre les diffractogrammes réalisés sur les trois compositions à l'état recristallisé (respectivement a, b et c) et après traction (respectivement a', b' et c'). La comparaison des diffractogrammes montre que la déformation n'a pas engendré de changements cristallographiques importants. On peut tout de même noter un changement dans les rapports d'intensité des pics de diffraction pour le Ti-25Ta-20Nb et le Ti-25Ta-22Nb, ce qui est en accord avec le fait que la martensite ait été réorientée. Enfin, pour le Ti-25Ta-23Nb, les pics de phase  $\beta$  ne sont plus identifiables, tout comme ce fut le cas pour les alliages superélastiques.

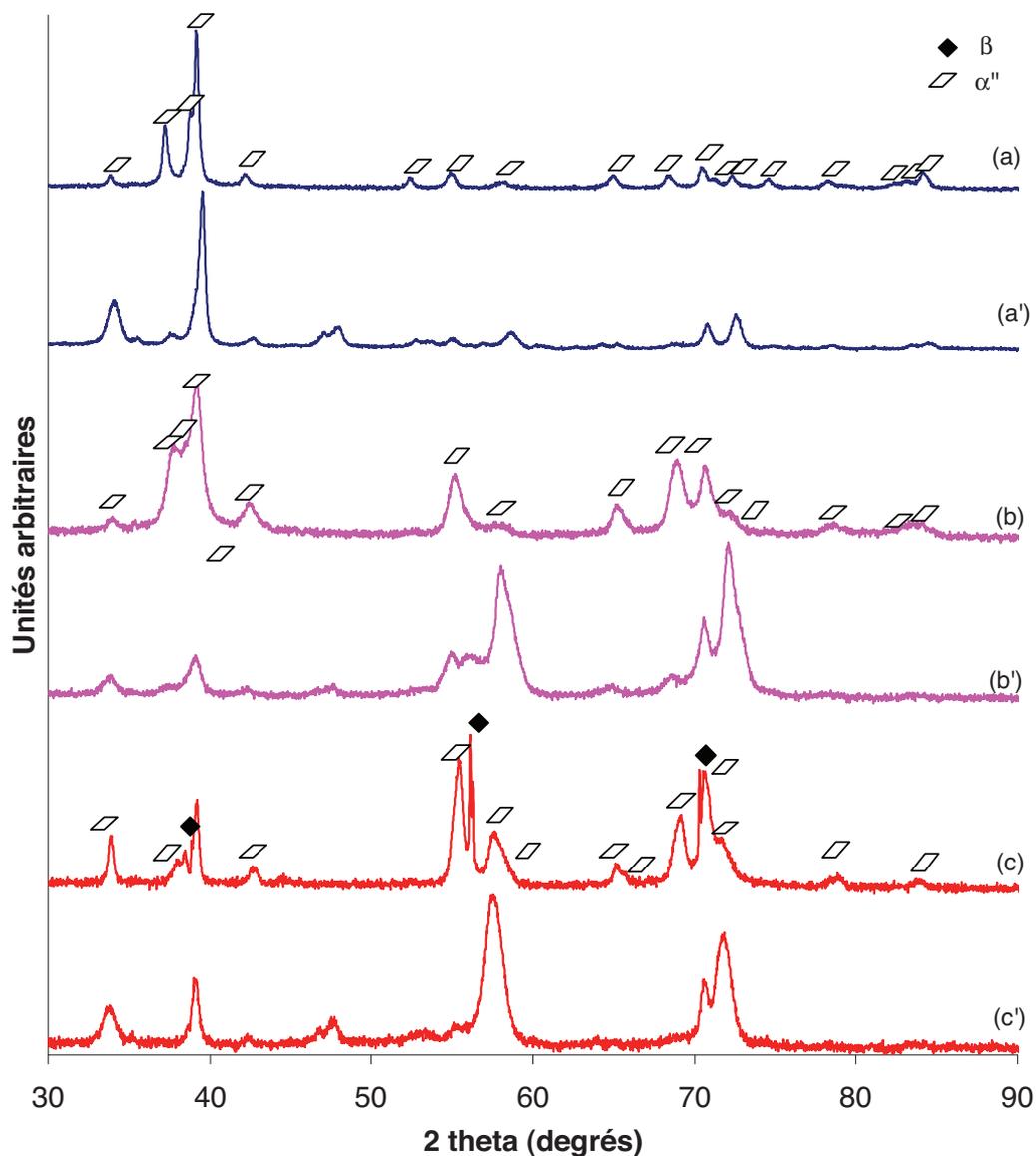


Figure III-26 Diffractogrammes des alliages Ti-25Ta-20Nb, Ti-25Ta-22Nb et Ti-25Ta-24Nb à l'état recristallisé, (respectivement a, b et c) et après traction (respectivement a', b' et c')

## 5. Etude de l'alliage Ti-25Ta-30Nb

Cette composition étant nettement plus riche en éléments bétagènes que les précédentes, une microstructure  $\beta$  à l'état recristallisé est attendue. Il reste à savoir si cette phase peut être déstabilisée lorsque le matériau subit une déformation mécanique.

### 5.1. Microscopie optique et DRX

Seules les caractérisations structurales à l'état recristallisé et après traction sont présentées ici. Sur la Figure III-27, on peut observer que la microstructure du Ti-25Ta-30Nb à l'état recristallisé est composée de grains  $\beta$  équiaxes d'une taille de grain moyenne inférieure à  $50 \mu\text{m}$ . Le diffractogramme de la Figure III-28 met en évidence les pics de la phase  $\beta$  attendus mais aussi d'autres pics qui sont situés chacun à proximité d'un pic  $\beta$  et dont l'intensité semble proportionnelle à celle du pic  $\beta$  voisin. Ils ont été attribués à une structure de même groupe d'espace que la phase  $\beta$  mais de paramètre de maille plus élevé : la phase  $\beta'$ .

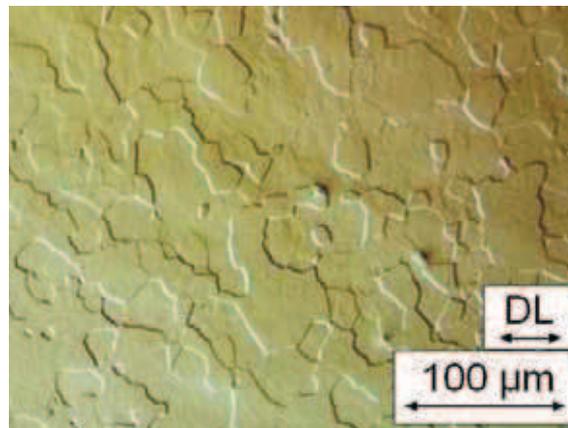


Figure III-27 Micrographie optique de l'alliage Ti-25Ta-30Nb à l'état recristallisé-trempé.

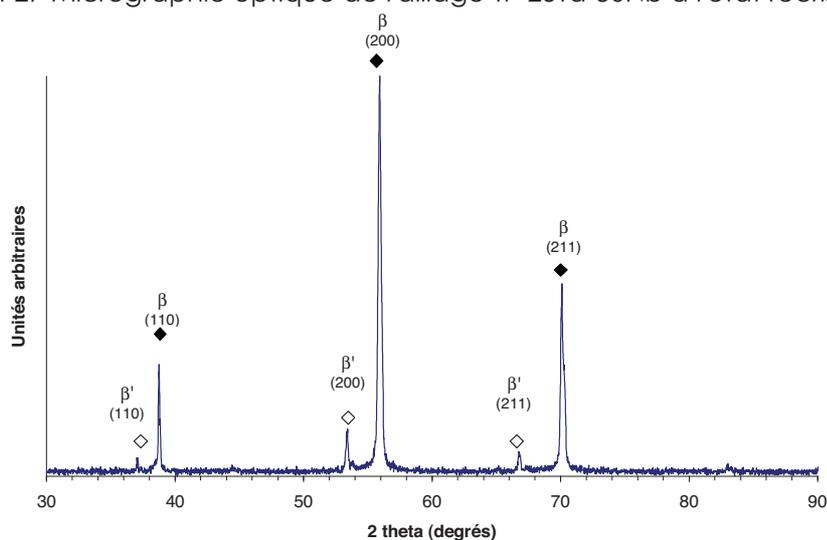


Figure III-28 Diffractogramme de l'alliage Ti-25Ta-30Nb à l'état recristallisé-trempé

La phase  $\beta'$  est la conséquence d'une transformation monotectoïde (démixion à l'état solide) qui a lieu dans les alliages  $\beta$ -métastables riches en éléments bétagènes : la phase  $\beta$  se décompose en une phase riche en éléments d'addition ( $\beta$ ) et une phase pauvre en éléments d'addition ( $\beta'$ ). La phase  $\beta'$  se trouvant sous forme de précipités nanométriques cohérents [12], il est donc naturel de ne pouvoir la mettre en évidence ni par microscopie optique ni par une étude de la variation de composition en EDS au MEB. En supposant que la formation de ces précipités se fasse sans sélection d'orientation, il est aussi normal que cette phase présente la même texture que la phase  $\beta$ , et donc les mêmes rapports d'intensité de pics de diffraction.

## 5.2. Caractérisation mécanique

Les essais de traction simples et cycliques (voir la Figure III-29) montrent que le Ti-25Ta-30Nb possède un comportement mécanique tout à fait conventionnel avec un domaine élastique linéaire et une déformation plastique accompagnée d'une consolidation. L'alliage peut donc être classé dans la catégorie des  $\beta$ -métastables mécaniquement stables. Le parfait recouvrement des courbes de charge et de décharge lors de l'essai cyclique montrent que le comportement de cet alliage est tout à fait conventionnel.

Les propriétés mécaniques de cet alliage sont du même ordre de grandeur que celles obtenues généralement dans les alliages  $\beta$ -stables.

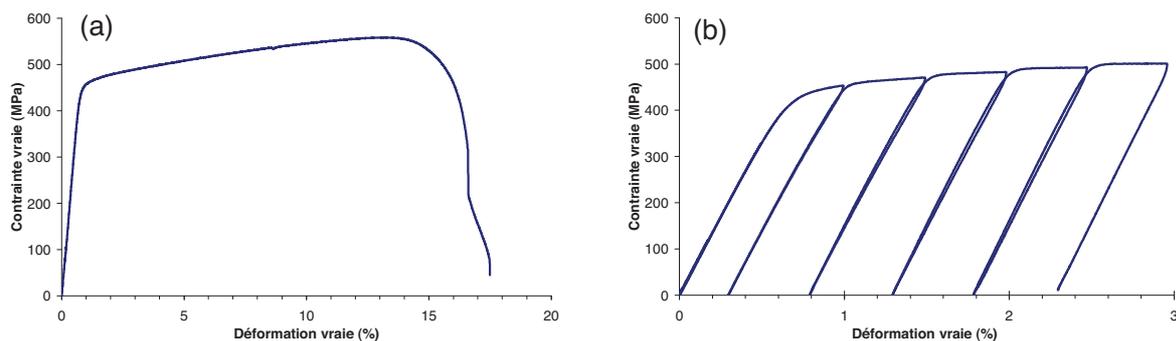


Figure III-29 Essai de traction sur l'alliage Ti-25Ta-30Nb conventionnel (a) et cyclique (b)

## 5.3. Caractérisation structurale après traction

Après les essais de traction, aucun changement n'a été observé sur les diffractogrammes (non présentés ici).

Les micrographies optiques (Figure III-30) montrent que certains grains ont été cisailés par de larges bandes apparentées à du maclage.

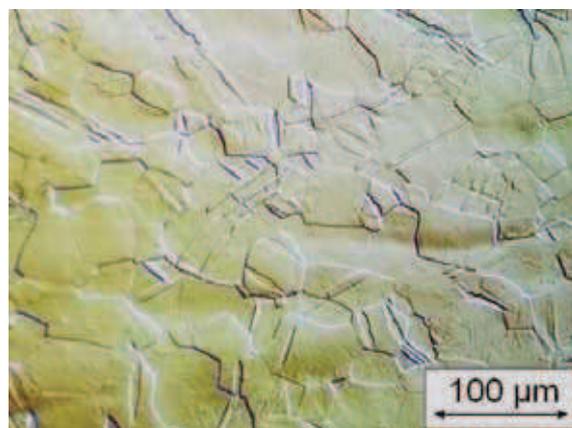


Figure III-30 Micrographie optique après déformation du Ti-25Ta-30Nb

## 6. Conclusion

La caractérisation systématique qui a été réalisée sur ces alliages de type Ti-25Ta-xNb a permis de les classer en trois catégories selon leur microstructure et leurs propriétés mécaniques. Les microstructures et mécanismes de déformation supposés des alliages étudiés ont été regroupés dans le Tableau III-3.

La première catégorie (Ti-25Ta-(24-25)Nb) correspond aux alliages ayant des propriétés superélastiques. Leur microstructure à l'état recristallisé est composée quasi-exclusivement de phase  $\beta$ . Lors des essais mécaniques, ces alliages subissent une transformation martensitique sous contrainte réversible qui permet à la fois d'obtenir une forte déformation recouvrable et un faible module d'élasticité qui s'approche de celui de l'os. La mesure du module d'élasticité sur des alliages présentant une déformation élastique non linéaire a pu être réalisée grâce à une méthode adaptée. Le maclage est un mécanisme de déformation qui semble avoir été activé pour ces deux alliages, en particulier pour le Ti-25Ta-24Nb. Le glissement est un mécanisme de déformation qui a été vraisemblablement activé mais il n'est généralement pas observable par les techniques utilisées dans ce chapitre. Les mécanismes de déformation seront davantage étudiés dans le chapitre VI.

La deuxième catégorie (Ti-25Ta-(20-22-23)Nb) correspond aux alliages susceptibles de posséder un effet mémoire de forme. Leur microstructure à l'état recristallisé est composée uniquement (ou très majoritairement pour le Ti-25Ta-23Nb) de martensite  $\alpha''$ . Les essais de traction ont mis en évidence l'existence d'un plateau en contrainte qui n'est que partiellement réversible lors des essais de traction cyclique. Le mécanisme de déformation relatif à ce plateau en contrainte est la réorientation de la martensite qui était initialement sous forme autoaccommodante. De larges bandes de déformation semblent montrer qu'un maclage à l'échelle de l'ex-grain  $\beta$  intervient également dans ces alliages. Pour valider l'effet mémoire de forme, la prochaine étape (au Chapitre IV) consistera à déterminer les températures de retour en forme de ces alliages.

La troisième catégorie d'alliages (Ti-25Ta-30Nb) correspond à un alliage  $\beta$ -métastable mécaniquement stable étant donnée sa plus grande teneur en élément bétagènes. La diffraction des rayons X met en évidence la présence de phase  $\beta'$  qui n'a aucune incidence sur les propriétés mécaniques de l'alliage. Cet alliage aura surtout servi de témoin pour valider la caractérisation mécanique réalisée sur les autres compositions.

A titre de vérification, les compositions ont été placées sur la carte Bo-Md de Morinaga [13, 14]. D'une manière générale, les microstructures observées sont en accord avec les prédictions de cette carte en ce qui concerne le début de transformation martensitique ( $M_s=RT$ ). Par contre, le Ti-25Ta-20Nb possède une microstructure constituée uniquement de martensite alors qu'il est situé entre les lignes «  $M_s=RT$  » et «  $M_f=RT$  ». Certaines réserves peuvent être émises à propos de la position exacte de la ligne «  $M_f=RT$  ».

Alliage	Microstructure à l'état recristallisé	Mécanismes de déformation		Propriétés particulières
Ti-25Ta-25Nb	$\beta$	$\alpha''$ sous contrainte	maclage	Superélastique
Ti-25Ta-24Nb	$\beta(+\alpha'')$		maclage massif	
Ti-25Ta-23Nb	$\alpha'' (+\beta)$	$\alpha''$ réorientée	maclage	Effet mémoire de forme probable
Ti-25Ta-22Nb	$\alpha''$		maclage	
Ti-25Ta-20Nb	$\alpha''$		maclage	
Ti-25Ta-30Nb	$\beta (+\beta')$	---	maclage	---

Tableau III-8 Microstructure et mécanismes de déformation relevés dans les alliages étudiés

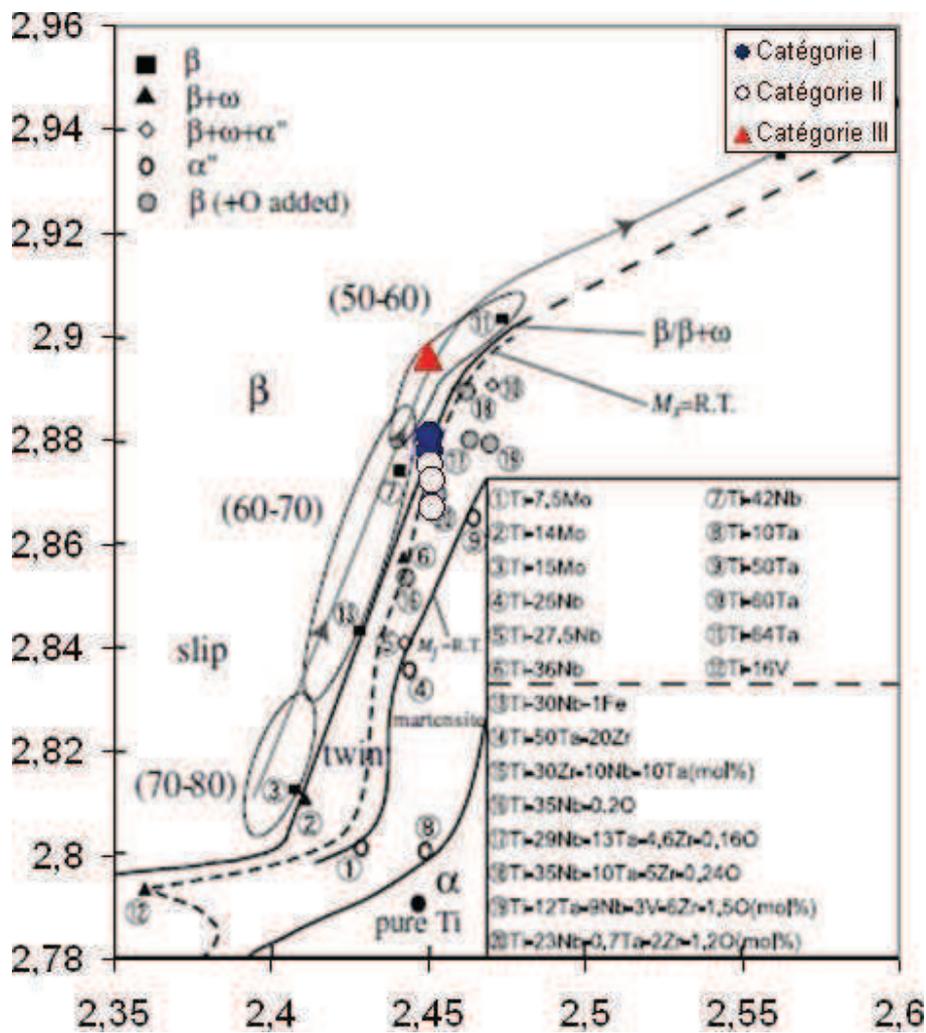


Figure III-31 Carte Bo-Md prédisant la microstructure et les propriétés mécaniques d'alliages de titane

## Références bibliographiques

1. F. Prima, Thèse de doctorat. *Etude métallurgique d'un nouvel alliage de titane beta-métastable*. INSA, 2000.
2. D. Pionnier, Thèse de doctorat. *Etude de la transformation de phases beta vers alpha'' induite sous contrainte dans l'alliage de titane beta-CEZ*. Université de Metz, 1993.
3. B. Sander and D. Raabe, *Texture inhomogeneity in a Ti-Nb-based [beta]-titanium alloy after warm rolling and recrystallization*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **479** (1-2): p. 236.
4. H.Y. Kim, T. Sasaki, K. Okutsu, J.I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki, *Texture and shape memory behavior of Ti-22Nb-6Ta alloy*. Acta Materialia, 2006. **54** (2): p. 423-433.
5. S. Miyazaki, H.Y. Kim and H. Hosoda, *Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys*. Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing, 2006. **438**: p. 18-24.
6. H.Y. Kim, Y. Ikehara, J.I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki, *Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys*. Acta Materialia, 2006. **54** (9): p. 2419.
7. E. Patoor and M. Berveiller, *Technologie des alliages à mémoire de forme*. Série Matériaux, ed. T.d.N. Technologies. 1994, Paris: Hermes.
8. L.M. Elias, S.G. Schneider, S. Schneider, H.M. Silva and F. Malvisi, *Microstructural and mechanical characterization of biomedical Ti-Nb-Zr(-Ta) alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **432** (1-2): p. 108.
9. J.P. Morniroli and M. Gantois, *Etude des conditions de formation de la phase omega dans les alliages titane-niobium et titane-molybdène*. Mémoires scientifiques de la Revue de Métallurgie, 1973. **11**.
10. Y.L. Zhou, M. Niinomi and T. Akahori, *Decomposition of martensite [alpha]'' during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti-Ta alloys*. Materials Science and Engineering A, 2004. **384** (1-2): p. 92.
11. M. Arciniegas, J.M. Manero, J. Peña, F.J. Gil and J.A. Planell, *Study of New Multifunctional Shape Memory and Low Elastic Modulus Ni-Free Ti Alloys*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008. **39** (4): p. 742.
12. G. Lütjering and J.C. Williams, *Fundamental Aspects*, in *Titanium*. 2007, Springer Berlin Heidelberg. p. 15.
13. M. Abdel-Hady, K. Hinoshita and M. Morinaga, *General approach to phase stability and elastic properties of [beta]-type Ti-alloys using electronic parameters*. Scripta Materialia, 2006. **55** (5): p. 477.
14. M. Morinaga, M. Kako, T. Kamimura, M. Fukumotom, I. Harada and K. Kubo. *Theoretical design of [beta]-type titanium alloys*. in *Titanium 1992*. 1992. San Diego.



## Chapitre IV Caractérisation avancée des alliages à mémoire de forme

1.	Introduction.....	102
2.	Microscopie électronique en transmission.....	103
2.1.	Microstructure.....	103
2.2.	Pseudo-parois d'antiphase.....	104
2.3.	Origine des pseudo-parois d'antiphase.....	105
3.	EBSD : le paradoxe de la martensite.....	108
4.	Mesure des températures de retour en forme.....	111
4.1.	Description du protocole expérimental.....	111
4.2.	Résultats expérimentaux.....	112
4.3.	Aspect dynamique de la transformation martensitique.....	116
4.4.	Répétabilité de l'effet mémoire de forme.....	117
4.5.	Phase $\omega_{iso}$ et vitesse de refroidissement.....	120
5.	Conclusion.....	123
	Références.....	125

## Chapitre IV. Caractérisation avancée des alliages à mémoire de forme

### 1. Introduction

Après avoir réalisé les premières caractérisations structurales et mécaniques au chapitre précédent, trois compositions sont suspectées de présenter un effet mémoire de forme : Ti-25Ta-(20-22-23)Nb. Elles présentent en effet une structure composée exclusivement ou majoritairement de martensite et les essais de traction mettent en évidence l'existence d'un plateau qui a été attribué à la réorientation de la martensite sous l'effet de la contrainte appliquée. Ce chapitre est consacré à une caractérisation plus poussée de ces alliages.

Une étude en microscopie électronique en transmission a été effectuée sur le Ti-25Ta-20Nb afin d'observer la microstructure martensitique de trempe à l'échelle nanométrique. Ces essais ont été réalisés au CEMES à Toulouse avec Philippe Castany, maître de conférences dans notre laboratoire.

La microstructure de cet alliage a également été étudiée par EBSD. L'indexation des clichés de Kikuchi pose des difficultés qui mènent à des résultats surprenants.

Dans ce chapitre, la mesure des températures de retour en forme a été entreprise en combinant l'utilisation de la machine de traction et de la DMA. La littérature est en effet très floue concernant le retour en forme pour ce type d'alliages, n'indiquant généralement pas la température à atteindre pour l'activer [1, 2]. Une utilisation en mode statique de la DMA s'est avérée suffisante pour mesurer les températures caractéristiques de retour en forme ( $A_s$  et  $A_f$ ). Nous nous sommes ensuite intéressés à la possibilité de répéter l'effet mémoire de forme sur un même échantillon. Le retour à une microstructure martensitique après cette caractérisation peut poser certaines difficultés qui seront détaillées à la fin de ce chapitre.

## 2. Microscopie électronique en transmission

L'alliage Ti-25Ta-20Nb a été choisi pour des observations en microscopie électronique en transmission. En effet, les observations en microscopie optique et diffraction des rayons X montrent que sa microstructure est composée de 100 % de martensite. De plus, sa haute contrainte critique de réorientation en traction en fait l'alliage qui sera le moins sensible aux artéfacts de préparation. Il constitue donc un alliage idéal pour des premières observations.

### 2.1. Microstructure

Les observations en champ clair réalisées sur le Ti-25Ta-20Nb à l'état recristallisé montrent que celui-ci est composé essentiellement d'un enchevêtrement organisé de lattes de martensite (Figure IV-1). La Figure IV-1b montre un arrangement de plusieurs variantes sous une forme triangulaire qui est très proche des observations faites par Chai et al. [3] qui avaient montré que cette forme est la coupe d'une structure tridimensionnelle pyramidale composée de trois variantes de martensite. Sur la Figure IV-1c, une frontière (indiquée par une flèche) bien marquée délimite deux domaines qui correspondent aux ex-grains  $\beta$ .

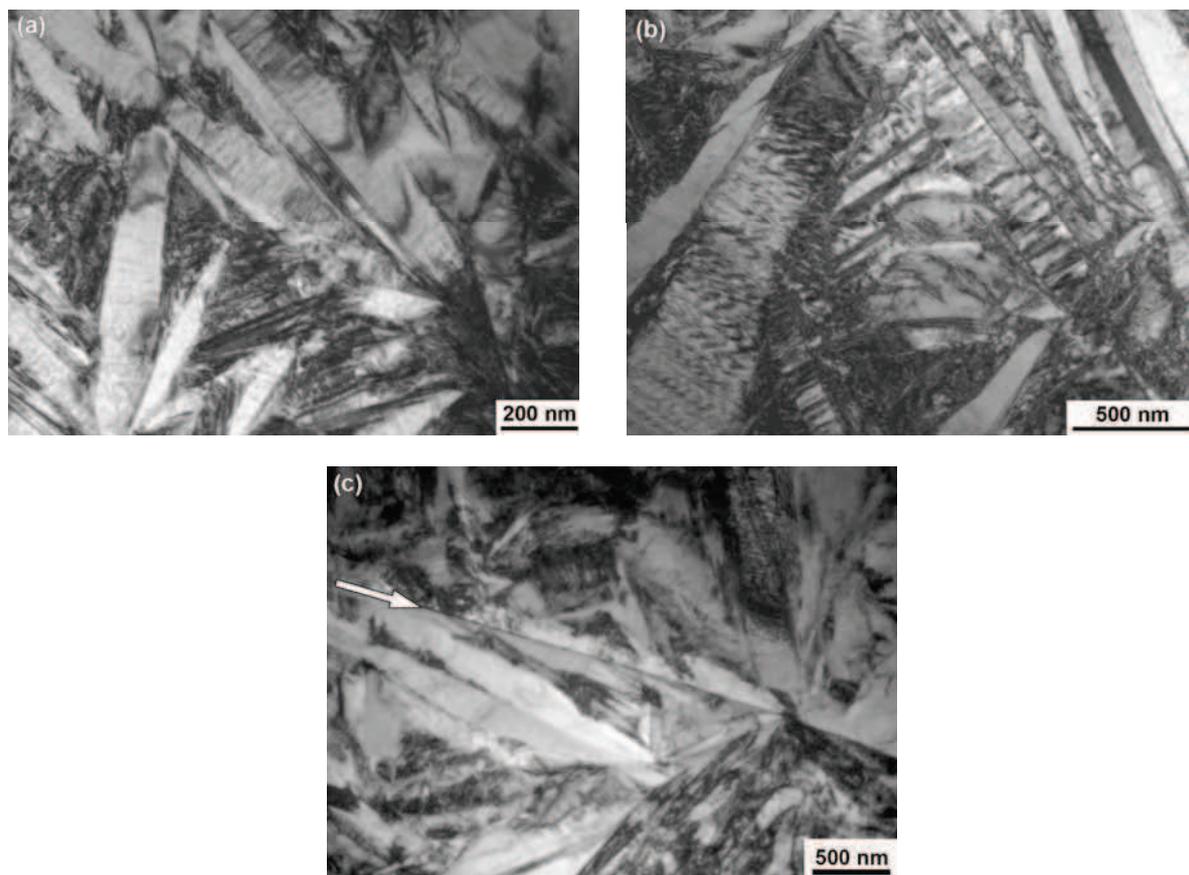


Figure IV-1 Images en champ clair de la microstructure de l'alliage Ti-25Ta-20Nb à l'état recristallisé

Il aurait été très intéressant d'observer l'évolution des parois entre ces lattes lors d'essais de traction *in situ* mais tous les essais réalisés se sont soldés par la propagation prématurée de fissures avant qu'un quelconque mécanisme de déformation ait pu être activé.

## 2.2. Pseudo-parois d'antiphase

L'observation de la microstructure martensitique a permis de mettre en évidence une sous-structure, dont le contraste est très proche de celui des parois d'antiphase rencontrées dans les structures ordonnées. Un exemple est montré à la Figure IV-2 pour un alliage TiAl.

De façon très simple, une paroi d'antiphase correspond à une faute au niveau du placement des atomes sans que cela ait de répercussions au niveau du réseau. Si pour un alliage équiatomique A-B, le placement des atomes selon une direction cristallographique est ABABABAB, une paroi d'antiphase donnera la séquence suivante : ABAB|BABA avec une continuité du réseau comme le montre la Figure IV-3.



Figure IV-2 Image en champ sombre de parois d'antiphase dans un alliage TiAl [4]

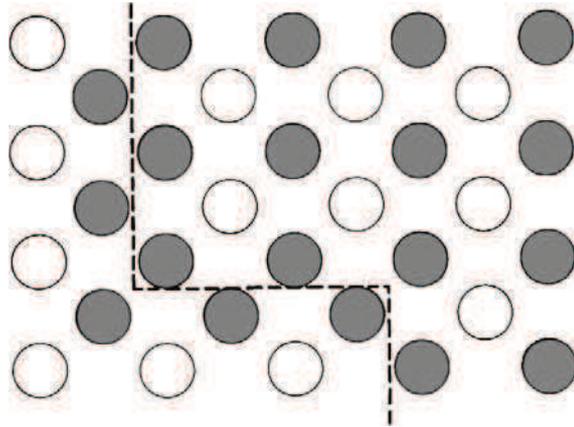


Figure IV-3 Schéma d'une paroi d'antiphase. Atomes A en blanc et atomes B en gris [5].

Le fait d'observer dans des alliages  $\beta$ -métastables une sous-structure rappelant celle de parois d'antiphase est particulièrement étonnant car ni la phase  $\beta$ , ni la martensite  $\alpha''$  ne possèdent d'ordre atomique dans ces alliages, chose qui a été confirmée lors de la caractérisation en diffraction des rayons X. C'est pourquoi nous les appellerons pseudo-parois d'antiphase.

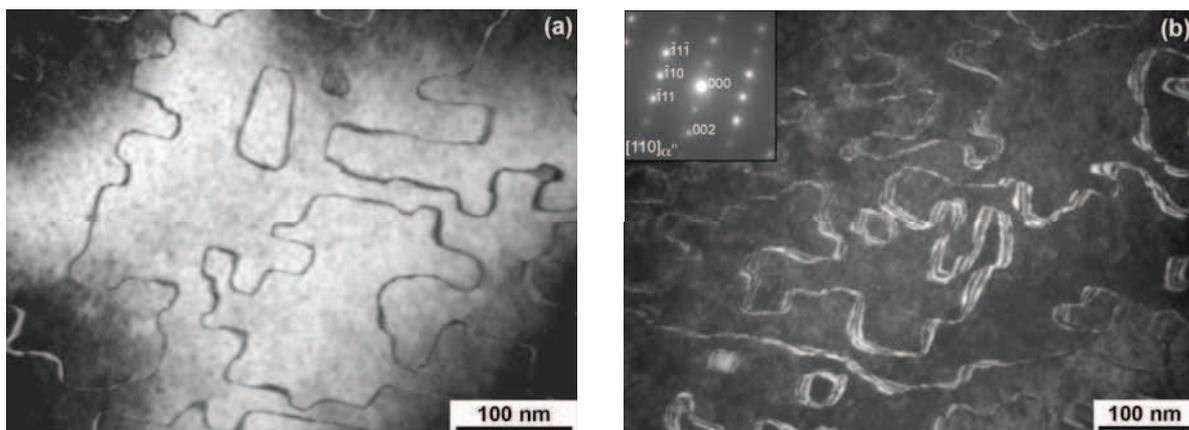


Figure IV-4 Pseudo-parois d'antiphase : image en champ clair (a) et en champ sombre avec le vecteur diffractant  $\mathbf{g} = [\bar{1}10]$  (b)

### 2.3. Origine des pseudo-parois d'antiphase

Ces pseudo-parois d'antiphase ont également été observées par Inamura et al. dans l'alliage Ti-22Nb-3Al [6]. Selon ces auteurs, l'origine de ce phénomène serait attribuée à l'existence d'une phase  $\omega_{\text{ath}}$  qui se formerait juste avant la phase  $\alpha'$  lors de la trempe de l'alliage depuis le domaine  $\beta$ . Cette hypothétique phase  $\omega$  engendrerait une faute d'empilement qui conduirait à la formation de ces domaines d'antiphase. Le mécanisme cristallographique proposé est crédible mais l'existence d'une phase  $\omega_{\text{ath}}$  préexistante est très difficile à confirmer, d'autant qu'elle n'a pas été observée dans nos alliages.

Banerjee et al. [7] proposent quant à eux un mécanisme de formation de ces pseudo-parois d'antiphase dans des alliages de titane présentant de la martensite hexagonale  $\alpha'$  après trempe. Ils montrent ensuite que ce modèle peut être étendu aux alliages contenant de la martensite  $\alpha''$  (orthorhombique) de trempe. Les principaux éléments de cette explication sont résumés ici.

La formation de ces pseudo-parois d'antiphase trouve son origine dans le mécanisme de Burgers. Sur la Figure IV-5, le mécanisme de Burgers a été décomposé en deux étapes élémentaires : un cisaillement (de (a) à (b)) et un réarrangement atomique ou « shuffle » (c). Pour un cisaillement donné, il existe deux possibilités de déplacement pour l'atome placé au centre de la maille élémentaire, notées B et C.

L'existence de ce choix au niveau du réarrangement atomique permet l'existence de domaines au sein d'une même variante de martensite. Sur la Figure IV-6, les frontières entre domaines sont matérialisées par des suites de cellules élémentaires contenant trois atomes (position A, B et C) au lieu des deux atomes attendus (A et B ou A et C) ; d'autres frontières sont matérialisées par des cellules ne contenant qu'un atome (A).

Tout comme pour les parois d'antiphase des structures ordonnées, le franchissement d'une paroi s'opère sans aucun changement à l'échelle du réseau hexagonal. L'analogie avec les parois d'antiphase des alliages ordonnés est donc très forte. La différence réside dans le fait que ce contraste spécifique résulte de l'orientation du motif dans la maille hexagonale et non d'une répartition ordonnée d'atomes de types différents.

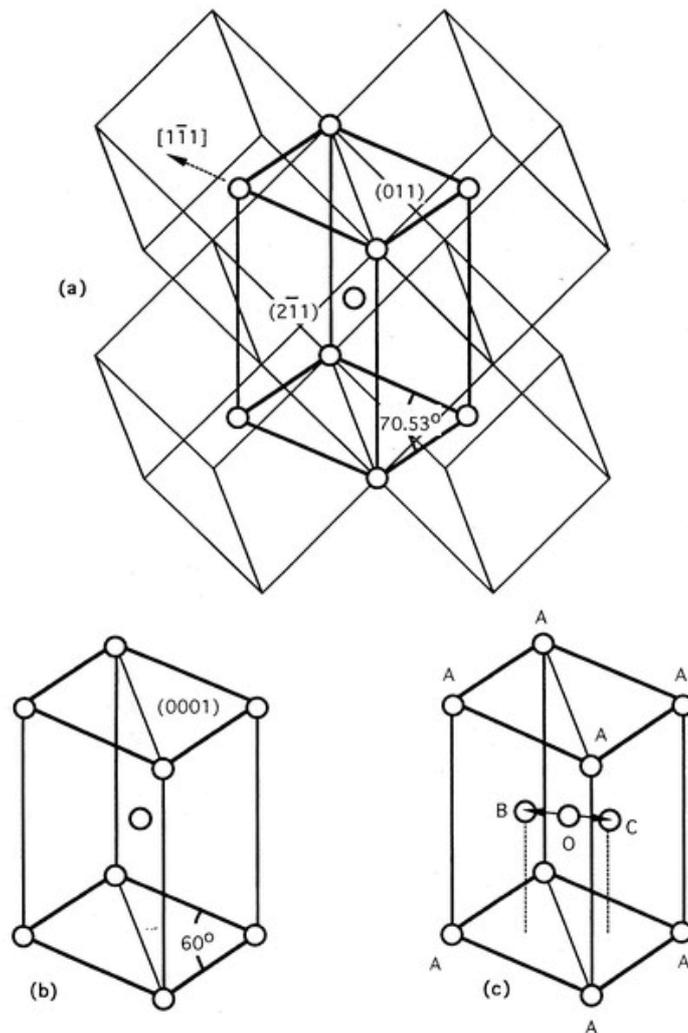


Figure IV-5 Maille correspondant à la maille hexagonale avant transformation, décrite avec cinq mailles cubiques centrées (a)  
 Cisaillement selon  $\langle 111 \rangle$  transformant cette maille en maille primitive hexagonale (b)  
 Choix entre deux positions pour réorienter l'atome central et obtenir une structure hexagonale (c)

Enfin, les auteurs ont montré que ce mécanisme pouvait être étendu à la transformation de la phase  $\beta$  en martensite  $\alpha''$ . Ici, le point de vue à adopter pour la transformation de  $\beta$  en  $\alpha''$  est celui d'un mécanisme de Burgers pour lequel le cisaillement est inachevé. La maille qui est obtenue est orthorhombique et ressemble à une maille « hexagonale déformée » (visible en rouge au centre de la Figure IV-7).

Etant données les relations d'orientation entre ces phases, projeter les atomes selon le plan (001) de la phase orthorhombique  $\alpha''$  revient à projeter les atomes dans le plan basal de la structure hexagonale de  $\alpha'$ . De même que pour le cas hexagonal, les atomes situés dans le demi-plan supérieur ont deux possibilités de positionnement (B et C) et les mêmes causes produisent la même sous-structure au sein d'une seule variante de martensite.

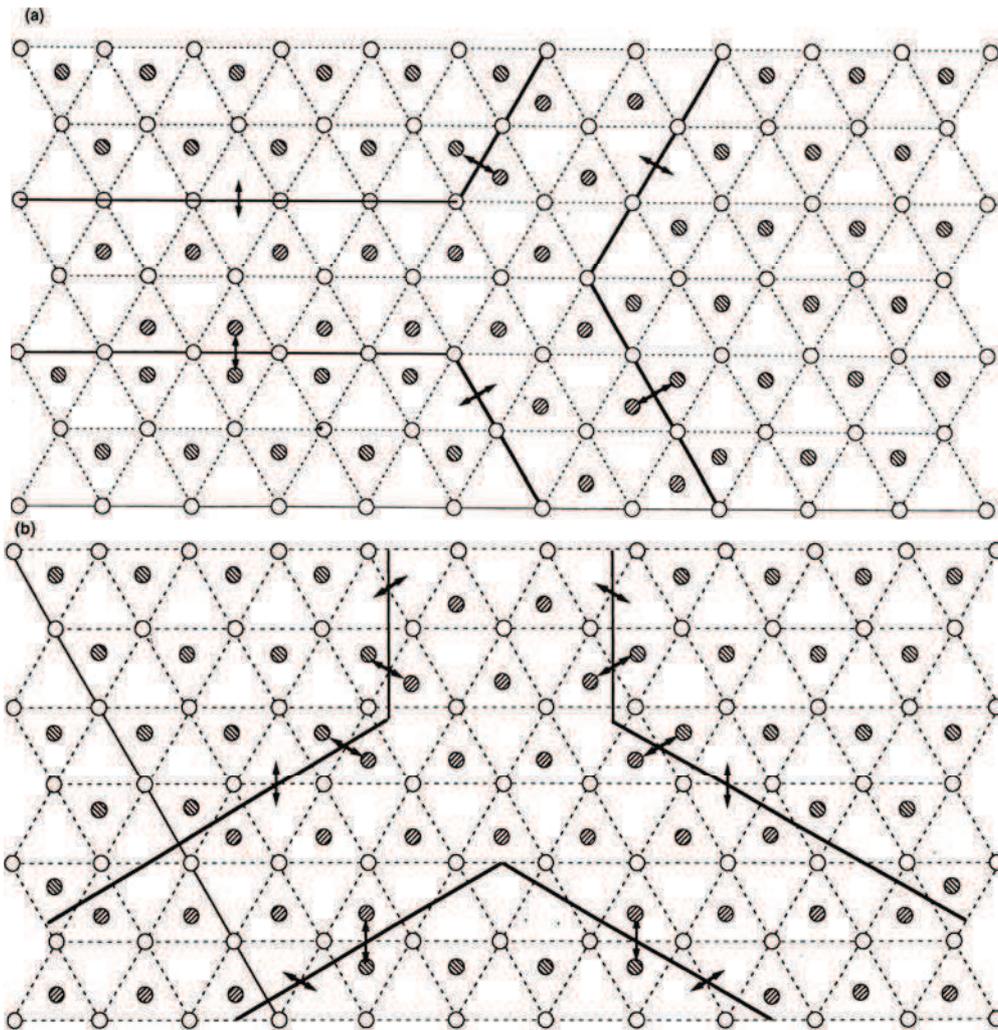


Figure IV-6 Projection sur le plan basal hexagonal avec les deux types de domaines possibles (a) et (b). Les atomes grisés sont situés à  $c/2$  au dessus du plan d'observation.

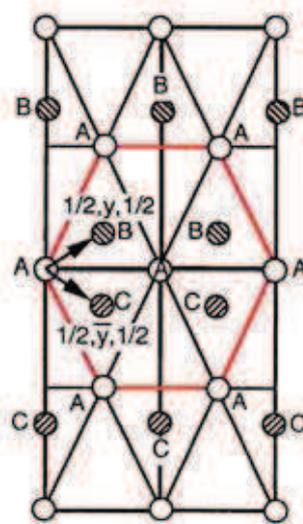


Figure IV-7 Projections d'atomes sur le plan (001) de la structure orthorhombique. Les atomes blancs sont situés dans le plan et les atomes grisés sont situés à  $c/2$  au-dessus du plan.

Cette explication est nettement plus convaincante par son côté généraliste. Elle ne repose pas sur l'existence d'une hypothétique phase  $\omega$  athermique, et il paraît hautement improbable que cette phase puisse exister dans des alliages formant de la martensite  $\alpha'$  (donc plus pauvres en éléments bétagènes que ceux donnant de la phase  $\alpha''$ ).

### 3. EBSD : le paradoxe de la martensite

Des études en EBSD ont été réalisées sur des échantillons possédant une microstructure martensitique. Les tentatives d'indexation des clichés de Kikuchi en martensite  $\alpha''$  ont échoué. Cependant, l'indexation des clichés de Kikuchi en se basant sur la phase  $\beta$  donne des résultats assez surprenants.

La Figure IV-8 montre une cartographie EBSD réalisée sur l'alliage Ti-25Ta-20Nb à l'état recristallisé. Sur l'image qualité (Figure IV-8a), la microstructure en aiguilles typique de la martensite est clairement visible. Par contre, on constate sur la cartographie en figure inverse de pôles (Figure IV-8b) que chaque domaine correspondant à un ex-grain  $\beta$  a été indexé avec une seule orientation. Les aiguilles ont pratiquement disparu : elles ne sont parfois mises en évidence que par l'existence d'une faible désorientation vraisemblablement due au relief engendré lors de la préparation de l'échantillon.

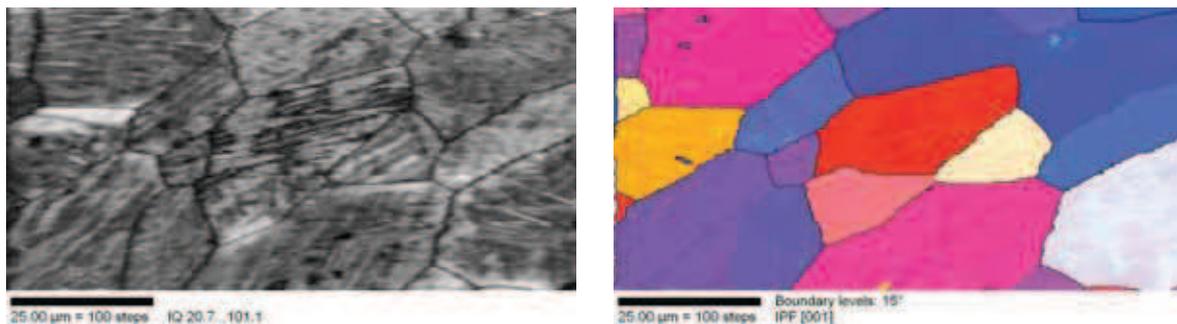


Figure IV-8 Cartographie EBSD réalisée sur le Ti-25Ta-20Nb à l'état recristallisé : image qualité (IQ) (a) et figure inverse de pôles (IPF) indexée en phase  $\beta$  (b)

Ainsi, l'indexation d'une cartographie EBSD réalisée sur un échantillon martensitique en phase  $\alpha''$  pose problème alors que l'indexation en phase  $\beta$ , qui n'est pourtant pas réellement présente est une réussite. La raison de ce paradoxe tient à la relation d'orientation entre la phase  $\beta$  et la martensite  $\alpha''$  d'une part et à la difficulté à discerner les variantes de martensite entre elles d'autre part. La Figure IV-9 montre un cliché de Kikuchi obtenu sur l'alliage Ti-25Ta-20Nb et quatre possibilités d'indexation de celui-ci : une avec la phase  $\beta$  et trois avec la phase  $\alpha''$ . Lorsque plusieurs possibilités se présentent, le logiciel OIM Data Collection effectue une sélection en affectant un score à chacune d'elle. Dans ce cas précis, les quatre possibilités de la Figure IV-9 obtiennent un score équivalent.

Donc, la phase  $\beta$  permet d'obtenir une solution unique alors que la phase  $\alpha''$  laisse un choix entre trois possibilités. L'indexation en phase  $\alpha''$  est donc difficile car pour chaque cliché de Kikuchi, les possibilités d'indexation sont multiples. Il n'est donc pas possible d'orienter avec certitude les aiguilles de martensite  $\alpha''$  par EBSD dans ce type d'alliage. Il reste à comprendre pourquoi l'indexation par la phase  $\beta$  permet de faire apparaître les ex-grains  $\beta$ .

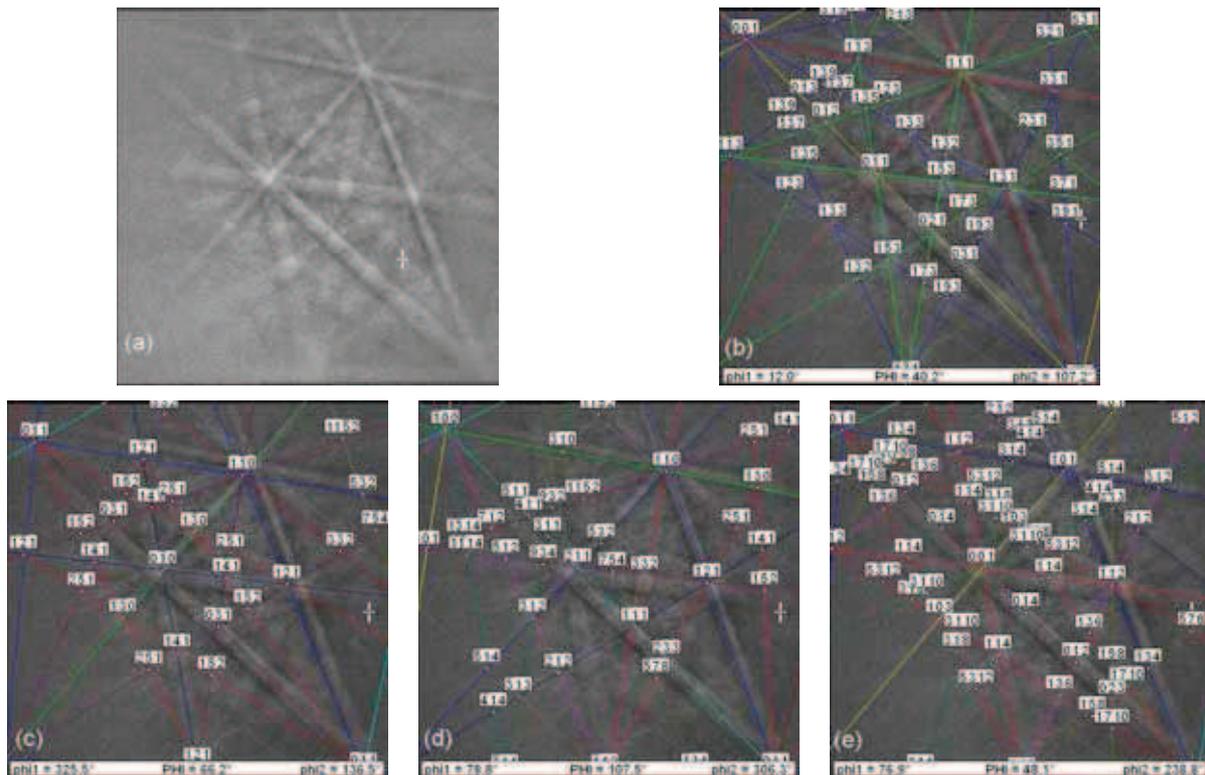


Figure IV-9 Cliché de Kikuchi obtenu sur l'alliage Ti-25Ta-20Nb (a), indexation en phase  $\beta$  (b) et trois indexations possibles en phase  $\alpha'$  (c, d et e)

Pour chaque possibilité d'indexation, le logiciel OIM Data Collection associe un triplet d'angles d'Euler, ce qui permet une reconstruction du cristal orienté avec le logiciel CaRIne. Les projections stéréographiques de chacune de ces possibilités (Figure IV-10) montrent que chaque possibilité  $\alpha'$  présente un pôle (001) commun avec un pôle  $\{110\}$  de la possibilité  $\beta$ . De même, à la direction  $[\bar{1}10]$  de chaque possibilité  $\alpha'$  correspond une direction  $\langle 111 \rangle$  de  $\beta$ .

Ces possibilités d'indexation vérifient donc les relations d'orientation entre la phase  $\beta$  et la martensite  $\alpha'$  :  $(110)_{\beta} // (001)_{\alpha'}$  et  $[11\bar{1}]_{\beta} // [110]_{\alpha'}$ . Il en résulte donc que les différentes variantes de martensite autoaccommodante sont très difficiles à discerner par le MEB-EBSD que nous avons utilisé. L'indexation de clichés de Kikuchi par la phase  $\beta$  est moins difficile du fait du plus grand degré de symétrie de cette phase. Etant donné que les relations d'orientation sont respectées, l'orientation  $\beta$  obtenue sur la martensite autoaccommodante correspond à celle de l'ex-grain  $\beta$  avant la transformation martensitique.

Une autre limite de l'EBS sur MEB qui n'a pas été abordée ici concerne la poire d'interaction des électrons rétrodiffusés avec la matière. La largeur des aiguilles de martensite est de l'ordre du micron ; il est donc vraisemblable que le faisceau d'électrons interagit avec plusieurs variantes de martensite. Etant donné que plusieurs variantes permettent d'obtenir des clichés de Kikuchi similaires, le cliché observé peut en réalité être une moyenne de clichés correspondant à plusieurs variantes de martensite.

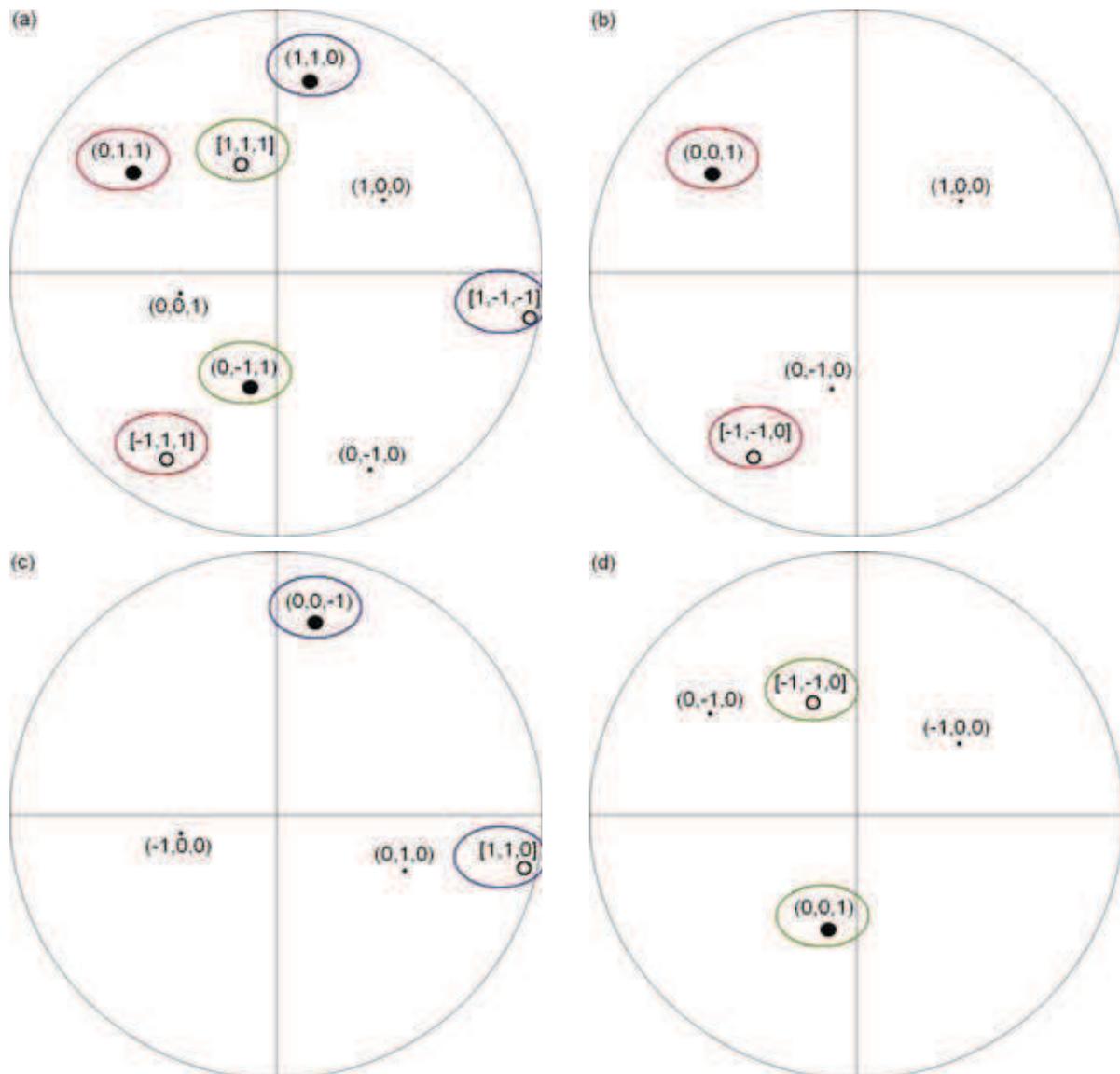


Figure IV-10 Projections stéréographiques correspondant à différentes possibilités d'indexation d'un cliché de Kikuchi obtenu sur le Ti-25Ta-20Nb (Figure IV-9).  
Indexation  $\beta$  (a) et indexations  $\alpha'$  (b, c et d)

## 4. Mesure des températures de retour en forme

### 4.1. Description du protocole expérimental

Le principe de cette manipulation repose sur l'utilisation combinée de deux machines de caractérisation mécanique : la machine de traction et la DMA. En effet, comme illustré par la Figure IV-11, l'effet mémoire de forme simple sens est constitué de deux étapes : lors de l'application d'une contrainte mécanique à froid, la déformation est accommodée par une réorientation de la martensite de trempe. Lors de la décharge, la martensite reste sous sa forme réorientée et la déformation imposée semble définitive. Si le matériau déformé est chauffé au dessus de la température  $A_f$  (Austenite finish), la martensite est transformée en phase  $\beta$ . Comme il n'existe qu'une seule manière pour la martensite de se transformer en phase  $\beta$ , cette transformation de phase s'accompagne nécessairement d'un retour du matériau à sa forme initiale. Lors du refroidissement qui suit, la martensite se reforme de façon autoaccommodante, donc sans déformation remarquable à l'échelle macroscopique.

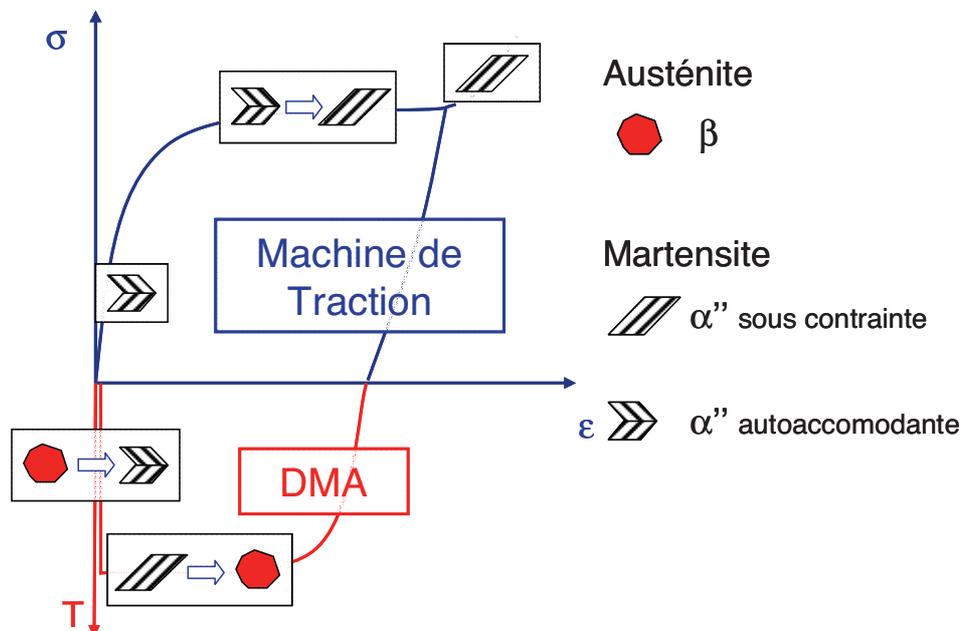


Figure IV-11 Principe de la mesure de l'effet mémoire de forme

La manipulation consiste donc à déformer une éprouvette de traction jusqu'à la fin du plateau dont l'origine est supposée être la réorientation de la martensite. Cette étape requiert l'imposition d'une force de plusieurs centaines de Newton sur l'éprouvette et est donc réalisée avec la machine de traction.

Ensuite, cette éprouvette est placée dans la DMA et subit un cycle en température au-dessus de la température  $A_f$  (voir Figure IV-12), durant lequel la longueur de l'éprouvette (déplacement statique) est mesurée. La transformation de la martensite réorientée en phase  $\beta$  doit normalement s'accompagner d'un effet mémoire de forme et donc d'une contraction de l'éprouvette. Au refroidissement, la phase  $\beta$  peut être transformée en martensite  $\alpha''$  autoaccommodante car aucune contrainte n'est appliquée sur l'éprouvette au moment de cette transformation de phase.

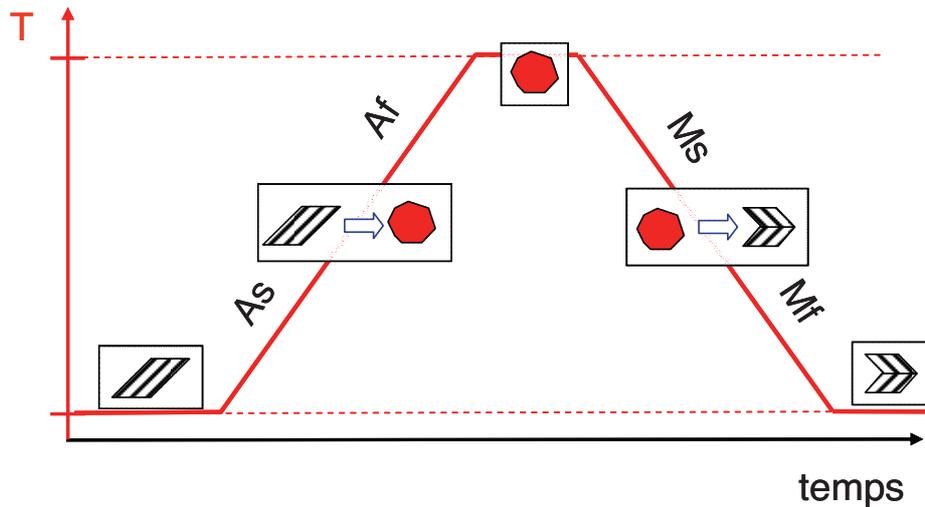


Figure IV-12 Cycle en température appliqué aux éprouvettes de traction

Un deuxième cycle en température est ensuite effectué sur la même éprouvette afin de soustraire le bruit de fond (la dilatation du bâti par exemple). Si une transformation martensitique a lieu lors de ce deuxième cycle, elle ne sera pas détectable par cette méthode car la transformation de phase  $\beta$  en martensite  $\alpha''$  autoaccommodante n'est pas accompagnée d'un changement de forme macroscopique.

Les caractéristiques de l'essai sont reportées dans le Tableau IV-1 :

Caractéristiques mécaniques		Caractéristiques thermiques	
$F_{stat}$ (N)	1 (~0 MPa)	$T_{min}$ (°C)	0
$F_{dyn}$ (N)	0,1	$T_{max}$ (°C)	250/200 selon l'alliage
$\nu$ (Hz)	10	$\nu$ (°C/min)	2

Tableau IV-1 Caractéristiques du cycle de température en DMA

## 4.2. Résultats expérimentaux

En se basant sur les courbes de traction établies au chapitre III, les éprouvettes de traction de Ti-25Ta-20Nb et Ti-25Ta-22Nb ont été déformées à 3% avant que la contrainte ne soit relâchée. La Figure IV-13 montre la mesure de l'allongement de l'éprouvette de traction pour le Ti-25Ta-20Nb lors des deux cycles en température successifs. La valeur de  $\Delta L$  sera positive pour un allongement et négative pour une contraction de l'éprouvette. On voit clairement que lors de la première montée en température, l'éprouvette subit une contraction relativement faible jusqu'à 180°C puis une contraction plus importante entre 200 et 250°C environ. Ce comportement est contraire aux effets produits par la dilatation thermique du matériau. Les segments de courbe suivants peuvent être expliqués par la dilatation thermique : les deux descentes en température produisent une contraction de l'éprouvette; et la deuxième montée provoque un allongement. L'amplitude de ces variations de longueur est environ cinq fois plus faible que lors de la première montée en température.

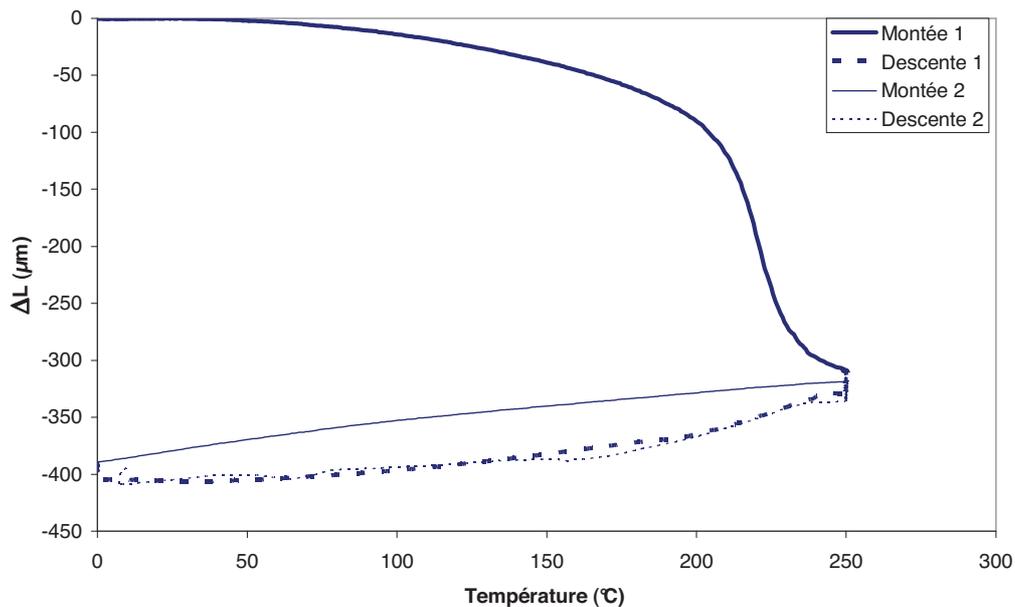


Figure IV-13 Mesure de l'allongement de l'éprouvette de traction de Ti-25Ta-20Nb en fonction de la température

Ces résultats montrent clairement qu'après avoir subi une déformation, les éprouvettes reviennent en forme lors d'une montée en température. Cette technique ne semble capable de détecter que les transformations de phase mettant en jeu des contractions ou des allongements importants. La transformation de la phase  $\beta$  en martensite autoaccommodante met en jeu des déformations bien plus faibles et qui ne sont sans doute détectables que par dilatométrie.

Afin de caractériser quantitativement l'effet mémoire de forme, le deuxième cycle en température a été soustrait au premier, permettant ainsi de s'affranchir des effets de dilatation de l'éprouvette et de la colonne de l'excitateur (voir Figure IV-14). Il est habituel d'évaluer la valeur de  $A_s$  et  $A_f$  par une méthode d'intersection de tangentes. Cependant, on peut constater que l'éprouvette de traction se contracte bien avant que la transformation martensitique inverse n'ait lieu massivement dans le matériau et que ce domaine est non linéaire, donc difficile à approcher par une tangente. Les valeurs de  $A_s$  et  $A_f$  seront donc données avec une incertitude sur la méthode de mesure. Les mêmes opérations ont été réalisées sur les autres compositions (voir Figure IV-15).

La partie de la déformation recouverte entre la température ambiante et  $A_s$  est à rapprocher de l'effet caoutchoutique qui a été observé lors des essais de traction sur ces alliages avant que la contrainte critique n'ait été atteinte.

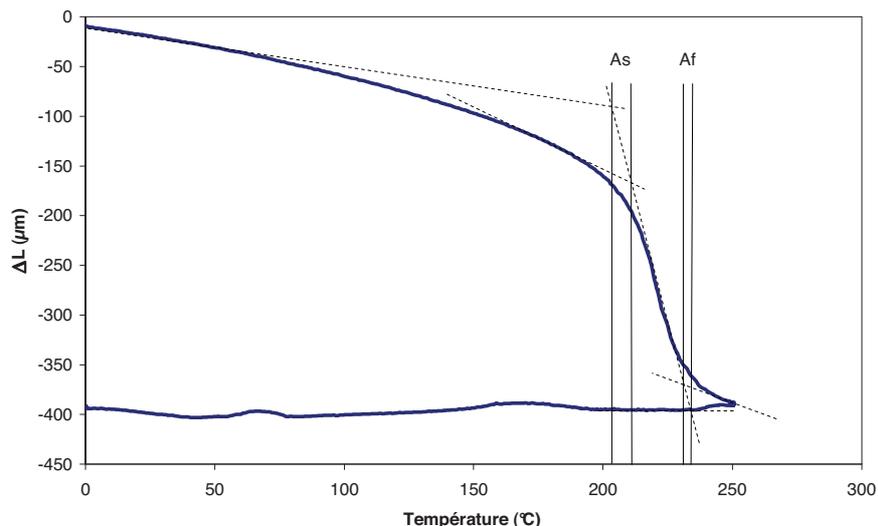


Figure IV-14 Soustraction des deux cycles en température sur le Ti-25Ta-20Nb

Une fois les températures caractéristiques établies, il reste à vérifier si la déformation recouvrée lors du chauffage correspond à celle imposée lors de l'essai de traction. Après les essais de traction, une partie de la déformation ( $\epsilon_{\text{rec}}$ ) est récupérée immédiatement par réversion de la déformation élastique et par effet caoutchoutique. L'allongement résiduel  $d_{\text{res}}$  a été estimé en multipliant l'allongement résiduel par la longueur utile de l'éprouvette (15 mm). L'allongement récupéré lors du chauffage  $d_{\text{mes}}$  a été obtenu sur les courbes tracées avec la DMA.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau IV-2 et montrent que la déformation recouvrable obtenue expérimentalement est supérieure à celle calculée en se basant sur l'essai de traction ce qui laisse à penser que nous avons obtenu un retour en forme complet. Pour chacune des compositions, le rapport  $d_{\text{mes}}/d_{\text{res}}$  vaut environ 125 %, ce qui signifie que l'éprouvette a été déformée au-delà de sa zone utile lors de l'essai de traction. Ce problème de mesure pourrait être levé en mesurant la longueur des éprouvettes avant et après les caractérisations mais la longueur des éprouvettes (découpées à la cisaille avant d'être usinées) est trop imprécise pour envisager cette technique. Une découpe des éprouvettes par électroérosion serait une solution.

Les performances de nos alliages ont été comparées à celles d'un Nitinol à mémoire de forme industriel fourni par la société AMF. Les éprouvettes ont été découpées par électroérosion, ce qui a permis de mesurer précisément la longueur de l'éprouvette avant l'essai de traction. L'alliage peut être déformé jusqu'à 5% sans atteindre le domaine plastique, ce qui est très supérieur aux performances de nos alliages. Lors du retour en forme (Figure IV-16), la transformation est plus massive mais on peut observer tout comme pour nos alliages qu'une partie de la déformation est recouvrée avant que la température  $A_s$  ne soit atteinte.

Par cette technique, nous avons prouvé que nos alliages peuvent subir un retour en forme complet. En comparant nos températures avec celles du Nitinol (Tableau IV-2), on peut constater que nos températures sont vraisemblablement encore trop élevées pour envisager une application biomédicale.

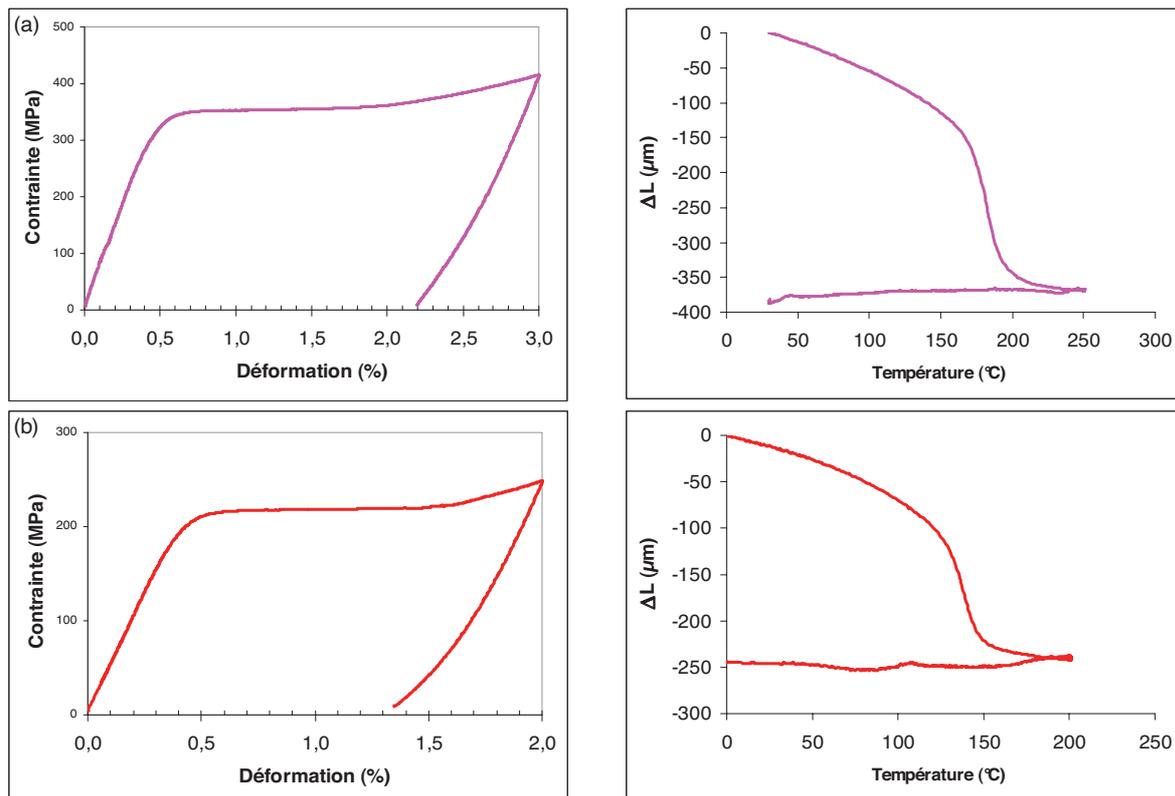


Figure IV-15 Courbes de traction (à gauche) et mesures de la mémoire de forme en DMA (à droite) pour le Ti-25Ta-22Nb (a) et le Ti-25Ta-23Nb (b)

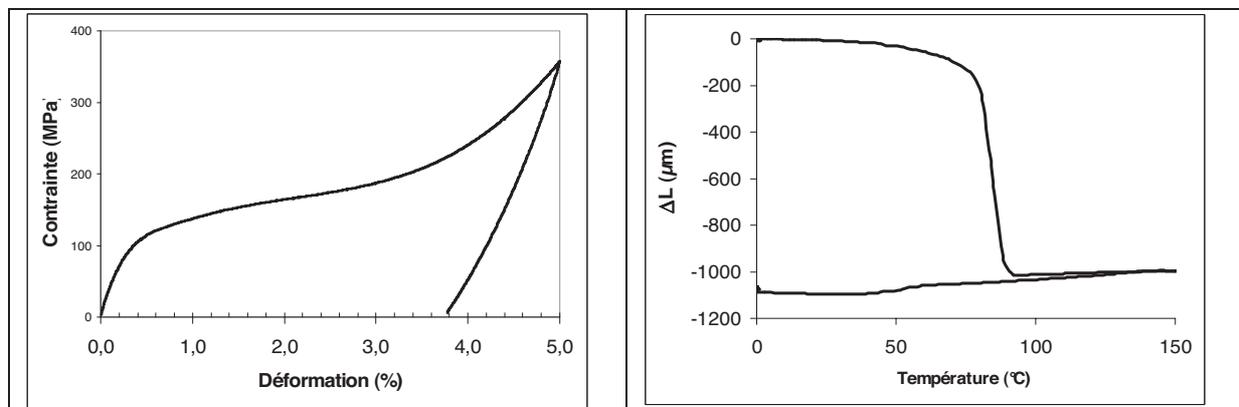


Figure IV-16 Courbes de traction (à gauche) et mesures de la mémoire de forme en DMA (à droite) pour un alliage Nickel-Titane industriel

	Essai de traction			DMA		
	$\epsilon$ (%)	$\epsilon_{rec}$ (%)	$d_{res}$ (μm)	$d_{mes}$ (μm)	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)
Ti-25Ta-20Nb	3	0,80	330	400	205±3	232±2
Ti-25Ta-22Nb	3	0,85	322	375	169±2	193±1
Ti-25Ta-23Nb	2	0,70	195	240	125±3	147,5±½
Nitinol	5	1,2	1000	1000	79±1	88±1

Tableau IV-2 Caractéristiques des alliages à mémoire de forme

### 4.3. Aspect dynamique de la transformation martensitique

Lors des essais précédents, une faible contrainte dynamique a également été imposée au matériau et a permis de mesurer le module d'élasticité  $E$  et le déphasage entre la force appliquée et la réponse du matériau. Le protocole expérimental n'ayant pas été optimisé pour ce type de mesures (dimensions des éprouvettes, force dynamique, fréquence...), les signaux apparaissent très bruités et doivent être moyennés. Les signaux dynamiques obtenus permettent néanmoins d'obtenir certaines informations qualitatives.

La Figure IV-17 montre l'évolution du module d'Young de l'alliage Ti-25Ta-20Nb en fonction de la température (la courbe a été affichée en fonction du temps pour éviter la superposition des courbes de chauffage et de refroidissement). On peut constater aux alentours de 220°C, soit entre  $A_s$  et  $A_f$ , une baisse caractéristique du module. La transformation martensitique inverse est donc également caractérisée par un abaissement du module d'Young.

Il est important de noter que lors de la descente en température, on ne retrouve pas cet abaissement du module.

Deux raisons sont possibles :

- seules les transformations de phase impliquant un changement de forme provoquent un abaissement du module. Or la martensite obtenue sous contrainte nulle est sous forme accommodante, donc sans changement de forme apparent. Elle ne participe donc pas à l'abaissement du module de stockage.
- la transformation martensitique n'a pas eu lieu au refroidissement

Ces hypothèses seront discutées par la suite.

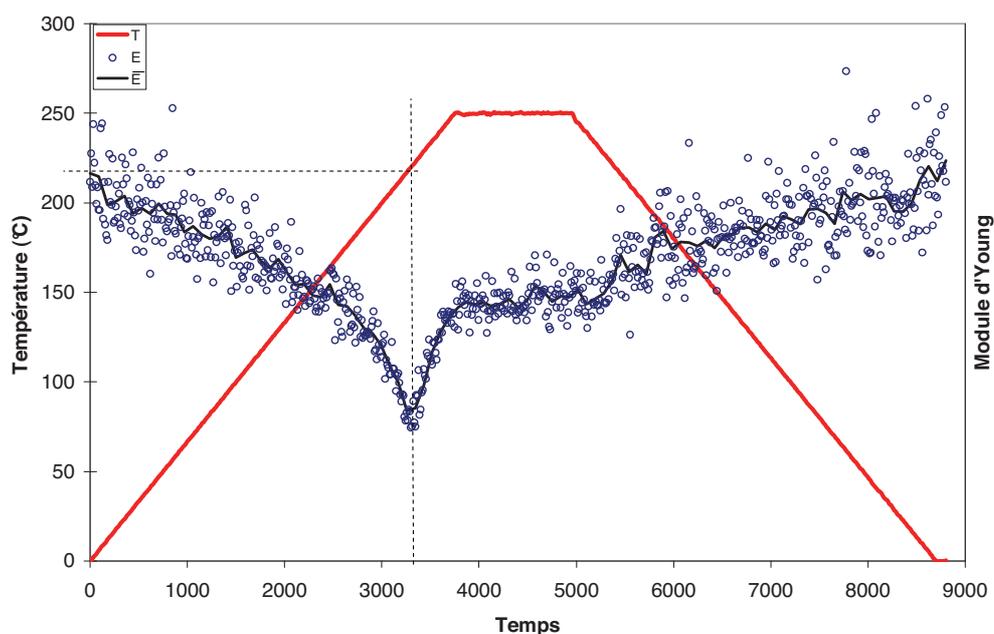


Figure IV-17 Evolution du module d'Young mesuré par analyse mécanique dynamique lors du premier cycle en température sur l'alliage Ti-25Ta-20Nb

#### 4.4. Répétabilité de l'effet mémoire de forme

Après avoir effectué cette première série d'essais, nous avons voulu évaluer la répétabilité de l'effet mémoire de forme sur ces compositions. Pour cela, les manipulations précédentes ont été refaites sur les mêmes éprouvettes. Les courbes de traction (Figure IV-18) sont très différentes de celles établies au Chapitre III :

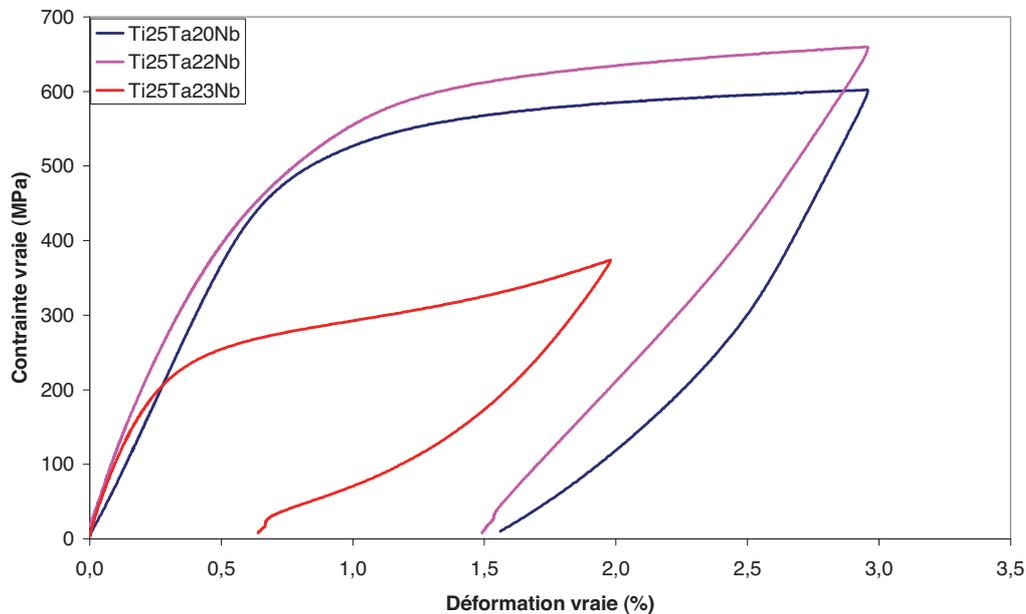


Figure IV-18 Essais de traction effectués après la caractérisation en DMA

Pour les deux premières compositions (Ti-25Ta-20Nb et Ti-25Ta-22Nb), les courbes ne passent plus par un plateau intermédiaire en contrainte mais atteignent directement les 550 MPa environ, ce qui signifie que le matériau est entré dans le domaine de déformation plastique. On peut par ailleurs noter une déformation recouvrable beaucoup plus importante (environ 1,5 %) pour ces deux alliages. Pour le Ti-25Ta-23Nb, le comportement diffère des autres alliages : avec une contrainte critique estimée à 250 MPa environ, l'alliage passe par un plateau particulier. Mais lors de la décharge, on peut constater que la déformation recouvrable s'approche des 1,5% pour 2% imposés, soit une performance comparable à celles des alliages superélastiques caractérisés au chapitre III.

Les éprouvettes de Ti-25Ta-20Nb et Ti-25Ta-22Nb ont ensuite été placées dans la DMA et ont suivi le cycle en température habituel (voir un exemple à la Figure IV-19). On obtient cette fois-ci un allongement de l'éprouvette lors du chauffage, ce qui signifie qu'il n'y a effectivement plus d'effet mémoire de forme mais seulement de la dilatation thermique. L'expérience n'a pas été tentée sur le Ti-25Ta-23Nb étant donnée son importante déformation recouvrable après l'essai de traction.

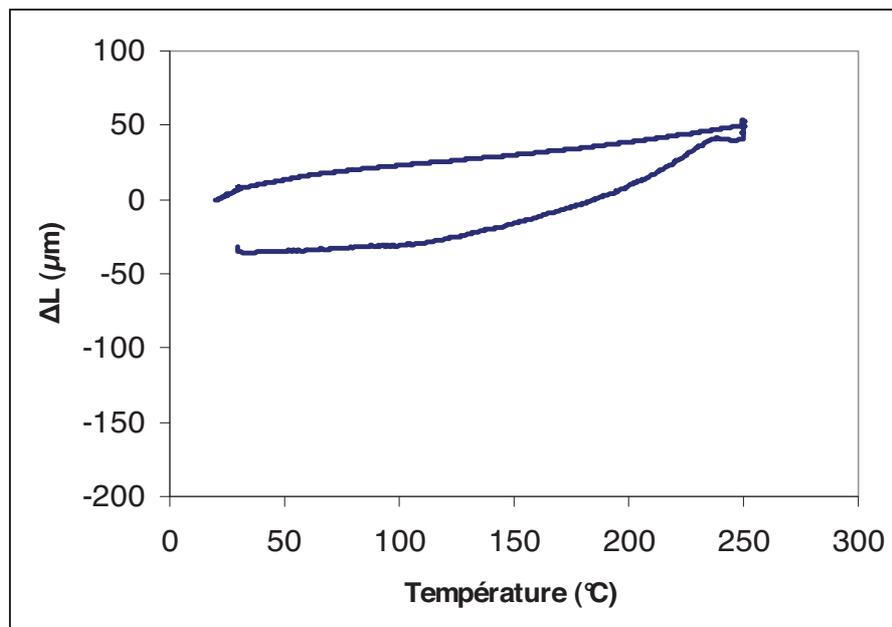


Figure IV-19 Mesure de l'effet mémoire de forme en DMA après le deuxième essai de traction sur le Ti-25Ta-20Nb

Les micrographies optiques réalisées sur les éprouvettes de Ti-25Ta-20Nb et Ti-25Ta-22Nb après la deuxième caractérisation (Figure IV-20a et b) montrent que les grains ont été cisailés par de fines bandes caractéristiques d'une déformation plastique.

Plus surprenant, la caractérisation en diffraction des rayons X (Figure IV-20c) montre que le Ti-25Ta-20Nb, composé uniquement de martensite à l'état recristallisé, possède maintenant une microstructure  $\beta$ .

Les micrographies et le diffractogramme réalisé sur le Ti-25Ta-23Nb après le deuxième essai de traction (Figure IV-21) montrent que les phases  $\alpha''$  et  $\beta$  sont toujours présentes mais il est difficile d'estimer les proportions respectives de ces phases. Cette déformation recouvrable importante est sans doute liée à une combinaison d'un effet caoutchoutique et de transformation martensitique sous contrainte. Le fait que la microstructure ne soit pas composée de phase  $\beta$  est certainement lié au fait que la température maximale atteinte lors de la caractérisation est de 200°C, soit 50°C de moins que pour les deux autres compositions.

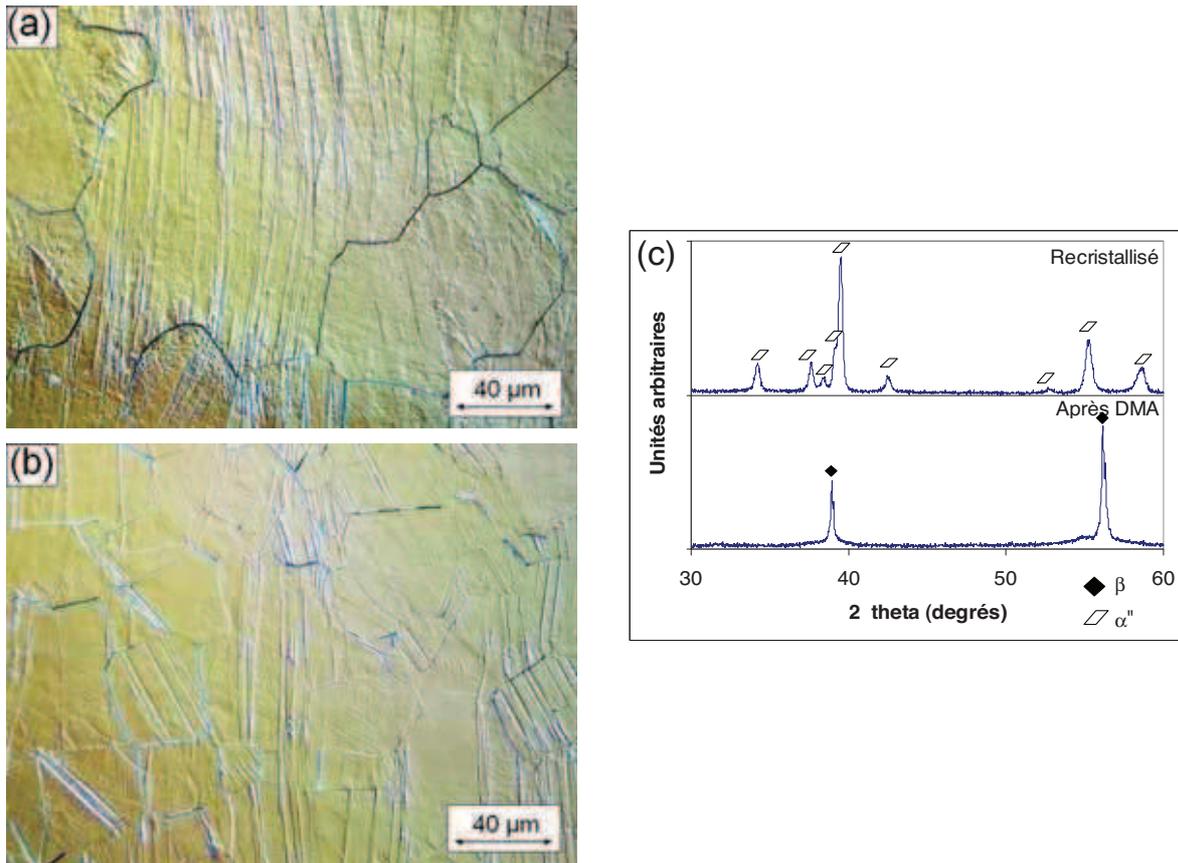


Figure IV-20 Micrographies optiques réalisées après caractérisation en DMA sur une éprouvette de Ti-25Ta-20Nb (a), Ti-25Ta-22Nb (b). Diffractogramme réalisé sur le Ti-25Ta-20Nb avant et après les caractérisations en DMA (c)

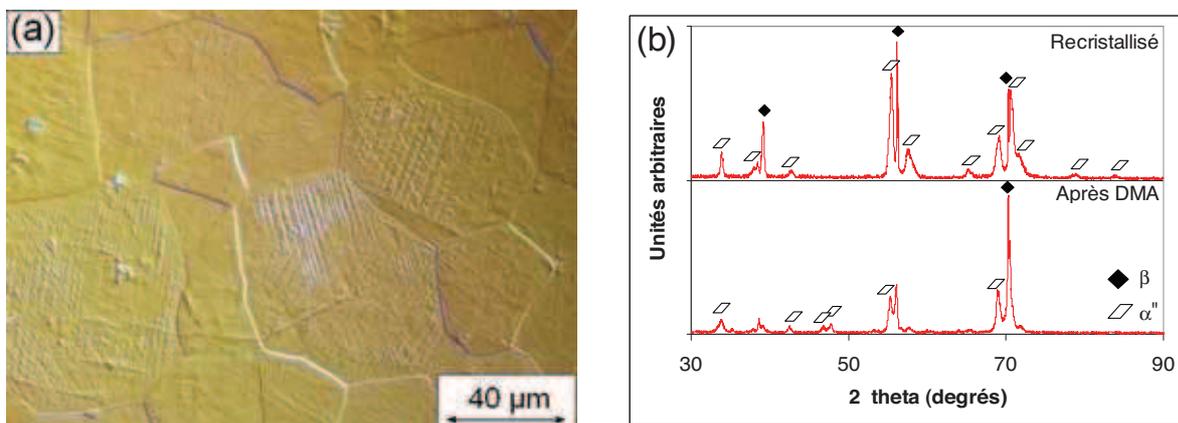


Figure IV-21 Micrographie optique réalisés sur le Ti 25Ta 23Nb après caractérisation en DMA (a) et diffractogrammes avant et après caractérisation en DMA (b)

Deux hypothèses ont été discutées pour expliquer ce changement de microstructure et de propriétés mécaniques. La première est liée à la formation de phase  $\omega_{iso}$  à température élevée, la deuxième concerne les vitesses de refroidissement lors de la caractérisation.

## 4.5. Phase $\omega_{iso}$ et vitesse de refroidissement

### 4.5.1. Formation de la phase $\omega_{iso}$

Pour les alliages binaires Ti-Ta, certains auteurs ont observé une dérive des températures caractéristiques  $M_s$  et  $A_f$  lorsque la température atteint 300°C lors du cycle de caractérisation. Ils ont attribué cette dérive à la formation de phase  $\omega_{iso}$  dans ce domaine de températures [8, 9]. Une formation trop importante de phase  $\omega_{iso}$  est accompagnée d'un durcissement du matériau [10, 11], une augmentation du module d'Young [12, 13], et d'une stabilisation de la phase  $\beta$  qui conduit à une perte des effets superélastiques et mémoire de forme [8, 9]. Les alliages Ti-Nb ont une tendance encore plus forte à former de la phase  $\omega_{iso}$ . Certaines études font état de la formation de phase  $\omega_{iso}$  pour des recuits à 150°C ou 200°C [14].

La phase  $\omega_{iso}$  n'a pas été détectée sur le Ti-25Ta-20Nb (Figure IV-20c) mais peut toutefois être présente dans cet alliage sans être détectable en diffraction des rayons X si elle est faible proportion [11]. Seule une étude en microscopie électronique en transmission à ce stade aurait permis de confirmer ou d'infirmer la présence d'une faible proportion de phase  $\omega$ .

Afin de vérifier l'influence de la croissance de la phase  $\omega$  sur la microstructure de cet alliage, un échantillon a subi un traitement thermique d'une heure à 300°C (au dessus de  $A_f$ ). Ce domaine de température est idéal pour faire croître la phase  $\omega_{iso}$  sans former de phase  $\alpha$  d'équilibre. Ce traitement a été suivi d'une trempe afin d'exclure l'influence éventuelle de la vitesse de refroidissement. Les micrographies et le diffractogramme obtenus après ce traitement sont comparés à ceux de l'état recristallisé sur la Figure IV-22.

La micrographie réalisée après le traitement (Figure IV-22b) ne révèle pas d'aiguilles au sein des grains  $\beta$ . Le diffractogramme (Figure IV-22b') montre la présence de pics  $\beta$  et d'autres pics dont un à 32°. Or, parmi les phases qui peuvent être rencontrées dans les alliages de titane  $\beta$ -métastables, seule la phase  $\omega$  permet d'obtenir un pic de diffraction à 32° pour la longueur d'onde de la raie  $K\alpha_1$  du cuivre.

Par ce traitement thermique, une quantité suffisante de phase  $\omega_{iso}$  a été formée et elle a empêché la formation de martensite  $\alpha''$  lors du refroidissement du matériau. Lors de la caractérisation en DMA, une certaine quantité de phase  $\omega_{iso}$  est formée lors du premier retour en forme, sans qu'elle puisse être détectée par DRX. Sa présence a empêché l'obtention de la microstructure martensitique nécessaire pour obtenir un deuxième effet mémoire de forme.

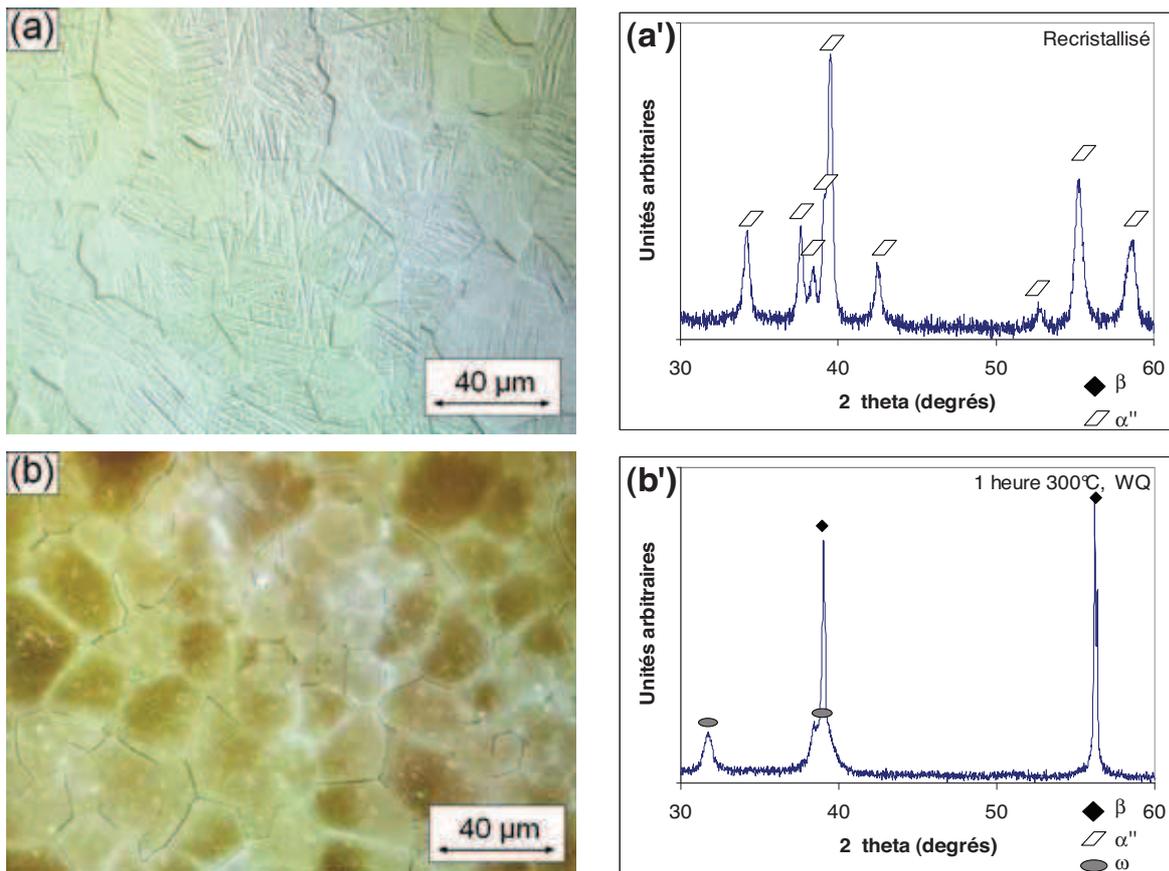


Figure IV-22 Micrographies optiques réalisées sur le Ti-25Ta-20Nb à l'état recristallisé (a) et après un vieillissement d'une heure à 300°C arrêté par une trempe (WQ) (b) et diffractogrammes correspondants (a' et b')

#### 4.5.2. Influence de la vitesse de refroidissement

Evaluer l'influence de la vitesse de refroidissement est une étape plus délicate car il faut amener l'échantillon à une température supérieure à  $A_f$ , pendant un temps suffisamment court pour éviter la formation de phase  $\omega$ .

Le protocole qui a été retenu et appliqué au même alliage est le suivant :

- un premier échantillon subit un traitement à 300°C pendant une minute puis est trempé
- un deuxième échantillon subit le même traitement à 300°C pendant une minute mais est refroidi à l'air (sorti du four sans être trempé)
- ce même échantillon subit encore le même traitement d'une minute à 300°C mais cette fois-ci est trempé

Les micrographies et diffractogrammes ont été regroupés sur la Figure IV-23. La microstructure du premier échantillon est composée d'aiguilles et le diffractogramme indique qu'il est composé uniquement de martensite. Ce traitement thermique n'a pas modifié l'état final du matériau.

Pour le deuxième échantillon (Figure IV-23b et b'), la microstructure après le refroidissement à l'air semble composée de zones contenant des aiguilles et d'autres n'en contenant pas. Sur le diffractogramme, les pics  $\beta$ , plus fins, ressortent clairement. Le refroidissement à l'air n'a pas permis de retrouver une microstructure composée à 100% de martensite. Cependant, ce comportement est réversible car après le deuxième traitement qui a été suivi d'une trempe (Figure IV-23c et c'), ce même échantillon retrouve une microstructure complètement martensitique.

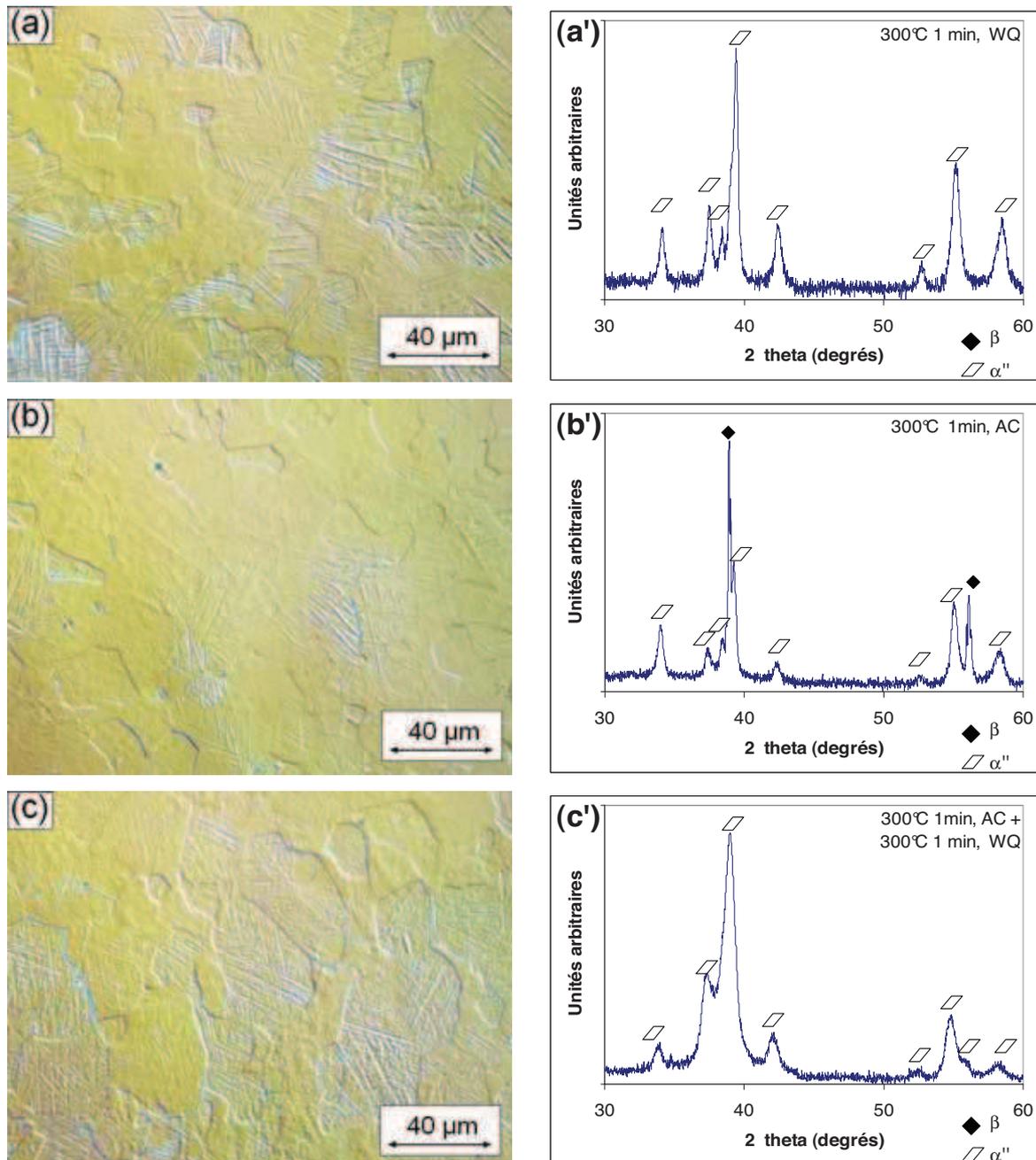


Figure IV-23 Micrographies optiques réalisées sur le Ti-25Ta-20Nb après différents traitements :  
 1 minute à 300°C trempé (a) ;  
 1 minute à 300°C refroidi à l'air (b)  
 suivi de 1 minute à 300°C trempé (c).  
 Diffractogrammes correspondants (respectivement a', b' et c').  
 AC : Air cooled ; WQ : Water Quenched

Ces résultats permettent d'exclure l'hypothèse de la croissance de phase  $\omega_{iso}$  pour les échantillons ayant subi ce protocole. En effet, la croissance de cette phase obéit à un mécanisme diffusif, donc irréversible, qui s'opère aux environs de 300°C. Nous avons démontré ici que la vitesse de refroidissement joue aussi un rôle important dans la formation de martensite dans les alliages à mémoire de forme étudiés. Il est probable que ces deux mécanismes entrent en jeu pour empêcher un deuxième effet mémoire de forme.

## 5. Conclusion

La microstructure des alliages à mémoire de forme a pu être observée en microscopie électronique en transmission. Une morphologie typique de la martensite autoaccommodante a été observée. La martensite de ces alliages présente une sous-structure analogue à celle des domaines d'antiphase au sein des matériaux ordonnés. Deux mécanismes expliquant leur formation dans nos alliages ont été trouvés dans la littérature [6, 7]. Le mécanisme de formation découlant du mécanisme de Burgers est plus généraliste et n'est pas basé sur l'existence d'une phase  $\omega_{ath}$  préexistante. Il semble donc plus réaliste pour expliquer la formation de ces domaines.

Il a été constaté que l'indexation en martensite  $\alpha''$  d'une cartographie EBSD réalisée sur un alliage à mémoire de forme pose des difficultés techniques. La relation d'orientation entre  $\beta$  et  $\alpha''$  a cependant permis d'obtenir l'orientation des ex-grains  $\beta$  en réalisant une indexation en phase  $\beta$ .

Un protocole expérimental original, combinant l'utilisation d'une machine de traction et d'une DMA a été mis en place. Les températures caractéristiques de retour en forme ont ainsi pu être mesurées sur les trois compositions présentant un effet mémoire de forme. Les températures obtenues en l'état sont sans doute trop élevées pour envisager des applications biomédicales. Des études complémentaires, notamment sur le choix des éléments d'addition, sont nécessaires pour réussir à stabiliser une martensite de trempe et pouvoir ensuite envisager un retour en forme à plus basse température.

Les essais de répétabilité ont montré que l'effet mémoire de forme ne fonctionne qu'une seule fois sur ces alliages. Deux causes ont donc été identifiées pour expliquer cette non répétabilité : la croissance de phase  $\omega_{iso}$  et la vitesse de refroidissement après le retour en forme. Pour des alliages visant des applications biomédicales, la croissance de la phase  $\omega_{iso}$  n'est pas un réel problème, dans la mesure où le domaine de température caractéristique se situe assez largement au-delà de 100°C. De plus, il est connu que certains éléments d'addition, comme le silicium [15], l'oxygène ou l'étain [16] sont réputés pour inhiber la formation de phase  $\omega_{iso}$ . Ce problème a d'ailleurs été résolu pour des alliages à mémoire de forme haute température Ti-Ta par l'addition d'aluminium [9].

L'influence de la vitesse de refroidissement à partir de températures aussi basses que 300°C sur la transformation martensitique n'avait pas été jusque là remarquée. Faute de temps, ce phénomène n'a pas pu être davantage étudié. La compréhension de ce phénomène est cependant indispensable pour réussir à élaborer un alliage à mémoire de forme basé sur les compositions étudiées. La transformation de la phase  $\beta$  en martensite  $\alpha'$  autoaccommodante pourrait aussi être détectée plus finement en mesurant de la résistivité électrique de nos alliages *in situ*.

## Références bibliographiques

1. H.Y. Kim, Y. Ikehara, J.I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki, *Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys*. Acta Materialia, 2006. **54** (9): p. 2419.
2. T. Maeshima, S. Ushimaru, K. Yamauchi and M. Nishida, *Effect of heat treatment on shape memory effect and superelasticity in Ti-Mo-Sn alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **438-440**: p. 844.
3. Y.W. Chai, H.Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki, *Self-accommodation in Ti-Nb shape memory alloys*. Acta Materialia, 2009. **57** (14): p. 4054.
4. M.H. Loretto, D. Hu and Y.G. Li, *Microstructural studies on some ordered Ti-based alloys*. Intermetallics, 2000. **8** (9-11): p. 1243.
5. L.V. Azaroff, *Elements of X-ray crystallography*, ed. M.-H.b. company. 1986, New-York.
6. T. Inamura, H. Hosoda, H. Young Kim and S. Miyazaki, *Antiphase boundary-like stacking fault in  $\alpha''$ -martensite of disordered crystal structure in beta-titanium shape memory alloy*. Philosophical Magazine, 2010. **90** (25): p. 3475 - 3498.
7. D. Banerjee, K. Muraleedharan and J.L. Strudel, *Substructure in titanium alloy martensite*. Philosophical Magazine A, 1998. **77** (2): p. 299-323.
8. P.J.S. Buenconsejo, H.Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki, *Shape memory behavior of Ti-Ta and its potential as a high-temperature shape memory alloy*. Acta Materialia, 2009. **57** (4): p. 1068.
9. P.J.S. Buenconsejo, H.Y. Kim and S. Miyazaki, *Novel [beta]-TiTaAl alloys with excellent cold workability and a stable high-temperature shape memory effect*. Scripta Materialia. **64** (12): p. 1114.
10. Y. Mantani and M. Tajima, *Phase transformation of quenched  $\alpha''$  martensite by aging in Ti-Nb alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **438-440**: p. 315.
11. F. Sun, Thèse de doctorat. *Alliages nanostructurés: cas des amorphes à base d'aluminium et des beta-métastables à base de titane*. INSA de Rennes, 2009.
12. P. Laheurte, Thèse de doctorat. *Contribution à l'étude du comportement pseudo-élastique d'un alliage de titane beta metastable, applications aux arcs orthodontiques*. Université de Metz, 2003.
13. Y. Mantani and M. Tajima, *Effect of ageing on internal friction and elastic modulus of Ti-Nb alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **442** (1-2): p. 409.
14. A. Cremasco, P.N. Andrade, R.J. Contieri, E.S.N. Lopes, C.R.M. Afonso and R. Caram, *Correlations between aging heat treatment, [omega] phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti-Nb alloy*. Materials & Design. **32** (4): p. 2387.
15. H.-S. Kim, W.-Y. Kim and S.-H. Lim, *Microstructure and elastic modulus of Ti-Nb-Si ternary alloys for biomedical applications*. Scripta Materialia, 2006. **54** (5): p. 887.
16. J.C. Williams, B.S. Hickman and D.H. Leslie, *The effect of ternary additions on the decomposition of metastable beta-phase titanium alloys*. Metallurgical transactions, 1971. **2**: p. 477-484.



## **Chapitre V Etude de la transformation martensitique dans le Ti-25Ta-25Nb par DMA**

1.	Introduction.....	128
2.	Mesure des températures de transformation martensite-austénite par DMA : essais préliminaires en flexion .....	129
2.1.	Rappels sur la transformation martensitique .....	129
2.2.	Principe de la mesure .....	129
2.3.	Résultats .....	131
2.4.	Dérive des températures avec le nombre de cycles .....	132
2.5.	Les limites de l'essai en flexion .....	134
3.	Mesure des températures de transformation martensitique : essais en traction.....	135
3.1.	Dimensionnement des éprouvettes .....	135
3.2.	Texture des éprouvettes de traction.....	135
3.3.	Protocole de mesure .....	137
3.4.	Résultats et discussion.....	138
3.5.	Analogie avec les courbes de traction .....	146
4.	Conclusion .....	148
	Références bibliographiques .....	149

## Chapitre V Etude de la transformation martensitique dans le Ti-25Ta-25Nb par DMA

### 1. Introduction

Après avoir étudié l'effet mémoire de forme grâce à un protocole expérimental combinant la machine de traction et la DMA, nous avons voulu caractériser la transformation martensitique sous contrainte dans un alliage superélastique. L'objectif de ce chapitre est d'étudier par DMA l'évolution des températures caractéristiques de la transformation martensite-austénite dans l'alliage Ti-25Ta-25Nb en fonction de la contrainte imposée au matériau.

Contrairement au protocole expérimental mis en place pour les alliages à mémoire de forme, il n'est pas possible ici de s'appuyer sur la machine de traction pour déformer un alliage matériau superélastique car la martensite disparaît dès que la contrainte est relâchée. Différentes configurations ont donc été testées pour pouvoir déformer suffisamment cet alliage tout en restant dans la limite des 50 N que peut imposer la DMA.

Les matériaux métalliques ont généralement un coefficient d'amortissement faible et seules les transformations sous contrainte sont repérables par analyse mécanique dynamique, ce qui limite l'utilisation de cette technique à des alliages superélastiques et à mémoire de forme ou plus rarement à l'étude d'autres sources d'amortissement comme la présence d'un élément interstitiel [1].

Les premières études concernant la détermination des températures de transformation martensitique par cette méthode ont été réalisées à l'aide de pendules de torsion sur des alliages à mémoire de forme de type Ni-Ti ou base cuivre [2, 3]. La plupart des études récentes incluant une caractérisation par DMA sont réalisées sur des alliages Ni-Ti [4-7]. A notre connaissance, la littérature concernant l'étude des propriétés mécaniques dynamiques des alliages  $\beta$ -métastables par DMA est restreinte à une seule publication [8].

Dans le cadre de cette thèse, les premiers essais ont été réalisés en flexion afin de conserver un dimensionnement des éprouvettes proche de celui des éprouvettes de traction compte tenu de la force maximale que la DMA peut imposer. Ils ont permis d'appréhender les conditions nécessaires à l'obtention de résultats quantitatifs, que ce soit en termes de texture cristallographique ou de répartition des efforts dans l'éprouvette.

Les essais suivants ont été réalisés sur des éprouvettes de traction. La répartition plus homogène des contraintes a permis une interprétation des courbes dynamiques (module de stockage et déphasage entre la force appliquée et la réponse du matériau) qui donnent de très nombreuses informations concernant les transformations de phases sous contrainte ainsi que l'amortissement qui s'opère dans ces matériaux.

## 2. Mesure des températures de transformation martensitique par DMA : essais préliminaires en flexion

### 2.1. Rappels sur la transformation martensitique

Le comportement mécanique spécifique de la plupart des matériaux superélastiques peut être expliqué par l'évolution des températures de transformation martensitique sous l'effet d'une contrainte appliquée. Sur la Figure V-1, les températures caractéristiques ont été repérées à contrainte nulle sur la courbe en pointillés. Avec l'application d'une contrainte, ces températures augmentent, ce qui finit par provoquer le passage de  $M_s(\sigma)$  au-dessus de la température ambiante. La déformation imposée est alors accommodée par la formation de martensite sous contrainte, ce qui est matérialisé par le plateau en contrainte sur les courbes de traction.

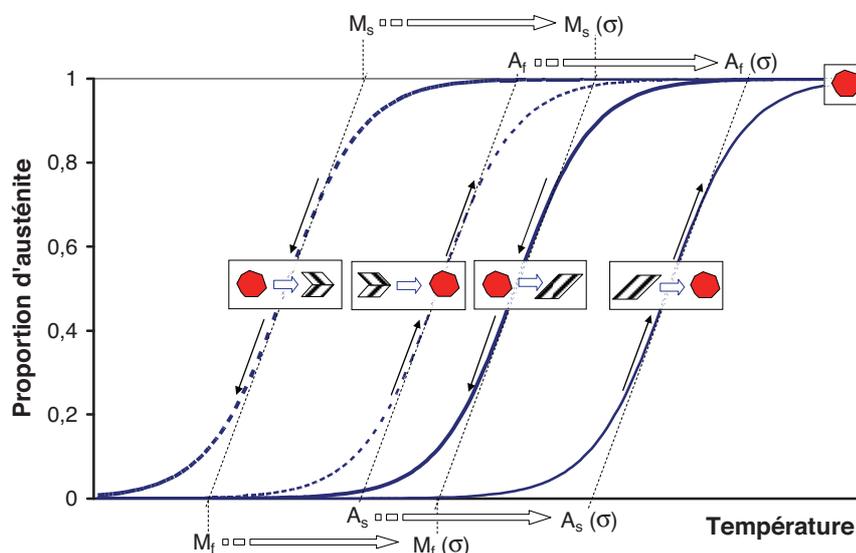


Figure V-1 Illustration de la proportion d'austénite dans un alliage superélastique en fonction de la température sans contrainte (courbe en pointillés) et avec une contrainte  $\sigma$  (courbe en trait plein)

### 2.2. Principe de la mesure

Tout comme pour un alliage à mémoire de forme, les températures caractéristiques de la transformation martensitique d'un alliage superélastique peuvent être mesurées grâce à la DMA. Cependant, la méthode utilisée est différente.

Le principe de cette mesure, décrit à la Figure V-2, est basé sur l'effet superthermique des alliages superélastiques et à mémoire de forme [9]. Il consiste à appliquer une contrainte pendant tout un cycle en température de façon à provoquer une transformation martensitique sous contrainte. Etant donné que la DMA ne peut appliquer une force supérieure à 50 N, le choix a été fait de réaliser ces premiers essais en flexion, de façon à pouvoir appliquer des contraintes de plusieurs centaines de MPa sur des éprouvettes de dimensions raisonnables.

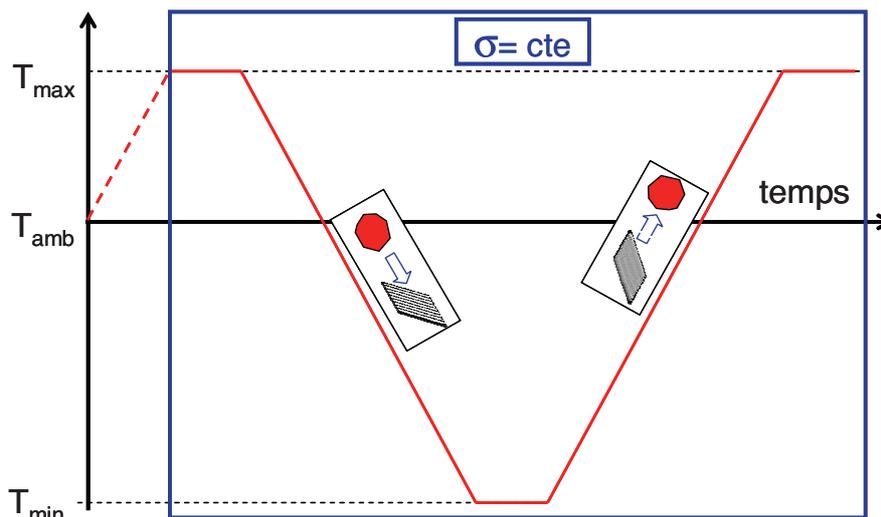


Figure V-2 Protocole thermomécanique utilisé pour déterminer les températures de transformation martensitique par DMA

Les caractéristiques de l'essai en DMA sont regroupées dans le Tableau V-1. Le matériau étudié est préalablement chauffé à une température suffisamment haute pour que la contrainte appliquée ne provoque pas de transformation martensitique. Le matériau est ensuite refroidi sous contrainte constante jusqu'à basse température (en dessous de  $-100^{\circ}\text{C}$ ) et le déplacement statique de l'excitateur est enregistré. Lorsque la transformation martensitique commence dans le matériau, l'éprouvette fléchit de façon importante pour accommoder la contrainte appliquée. La flèche de l'éprouvette est mesurée par DMA et permet en principe de mesurer  $M_s$  et  $M_f$  au refroidissement. De même,  $A_s$  et  $A_f$  sont mesurées au chauffage. Les températures caractéristiques à contrainte nulle sont ensuite obtenues par extrapolation des mesures effectuées à différentes contraintes.

La contrainte moyenne que subit l'éprouvette de flexion est estimée par la formule suivante :

$$\sigma_f = \frac{3}{2} \frac{FL}{bh^2}$$
 où  $F$  est la force appliquée,  $L$  la longueur entre les points d'appui,  $b$  la largeur de l'éprouvette et  $h$  son épaisseur.

Caractéristiques mécaniques		Caractéristiques thermiques	
$\sigma_{\text{stat}}$ (MPa)	selon essai	$T_{\text{min}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	-100
$D_{\text{dyn}}$ (m)	$1 \cdot 10^{-7}$ ( $\sim 0$ )	$T_{\text{max}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	100
$\nu$ (Hz)	10	$\nu$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	4

Tableau V-1 Caractéristiques mécaniques et thermiques du protocole utilisé en DMA (flexion, statique)

Afin de s'affranchir des autres causes de déplacement de l'excitateur telles que la dilatation de la colonne de mesure, un essai « à blanc » est réalisé avec une éprouvette de titane pur (T40) dans les mêmes conditions. Le signal obtenu est ensuite soustrait de la même manière que pour un bruit de fond.

### 2.3. Résultats

Les premiers essais ont été réalisés sur une éprouvette de Ti-25Ta-25Nb à l'état recristallisé-trempe sous trois contraintes  $\sigma_f$  différentes (100 MPa, 200 MPa et 300 MPa). La mesure du déplacement statique en fonction de la température est reportée sur la Figure V-3. Du point de vue qualitatif, les résultats sont satisfaisants. Au début du refroidissement, la transformation martensitique ne commence pas immédiatement. Lorsqu'elle débute, l'éprouvette subit une flexion importante (comptée négativement par la machine), jusqu'à la fin de la transformation. Lorsque l'éprouvette est réchauffée, les mêmes phénomènes apparaissent, mais à des températures plus élevées. Les courbes au refroidissement et au chauffage forment ainsi une hystérésis dont l'aire augmente avec la contrainte appliquée. Les températures  $M_s$  et  $A_f$  sont obtenues par une intersection de tangentes ; l'amplitude de déformation totale  $D$  est estimée en faisant la différence entre les déplacements statiques maximum et minimum. A partir de 300 MPa, le recouvrement n'est pas total, ce qui signifie que l'éprouvette a subi une déformation permanente. Localement, la contrainte appliquée a dépassé la limite élastique du matériau (environ 550 MPa à température ambiante).

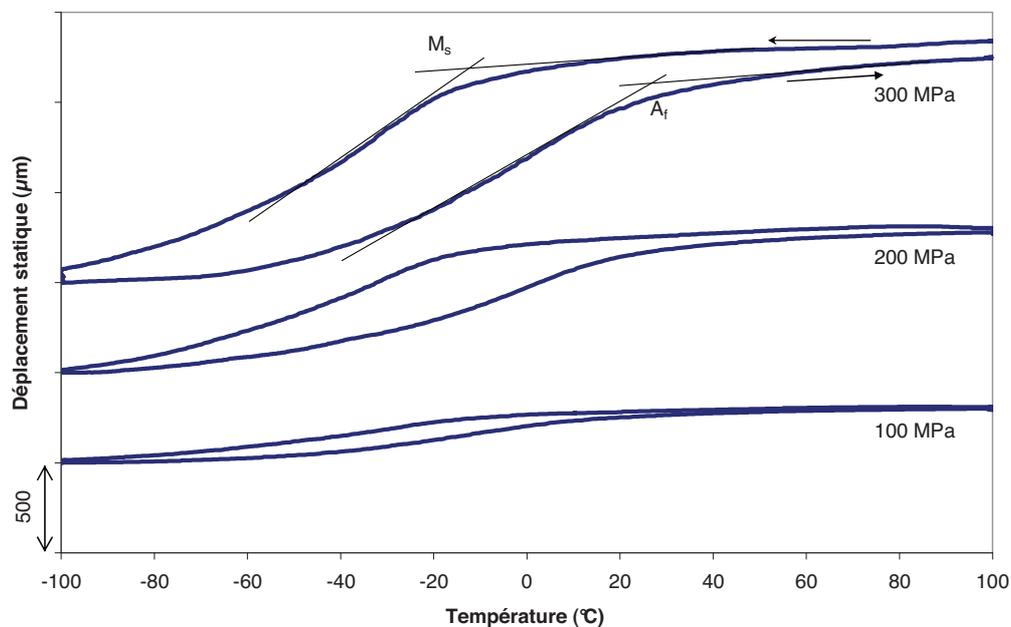


Figure V-3 Evolution du déplacement statique (c'est-à-dire la flèche) d'une éprouvette de Ti-25Ta-25Nb en fonction de la température sous différentes contraintes.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau V-2 et mettent en évidence que l'interprétation quantitative est compliquée. Alors qu'en théorie, les températures caractéristiques de la transformation martensitique sont sensées augmenter avec la contrainte appliquée,  $A_f$  n'augmente que très peu et l'évolution de  $M_s$  est incohérente. A titre de comparaison, des études similaires réalisées en traction sur des alliages Ti-Ta ont établi que  $M_s$  varie linéairement avec la contrainte appliquée à raison de 0,33 K/MPa [10].

	D (mm)	Ms (°C)	Af (°C)
100 MPa	0,32	-14	13
200 MPa	0,81	-16	20
300 MPa	1,36	-11	26

Tableau V-2 Déformation recouvrable et températures  $M_s$  et  $A_f$  obtenues en flexion à différentes contraintes

La contrainte appliquée ne semble pas être le seul paramètre influençant la valeur des températures de transformation martensitique. Bien que la température maximale ne soit que de 100°C, il est possible que l'éprouvette subisse l'effet d'un vieillissement lors de la caractérisation. Il a été rapporté que la formation de phase  $\omega_{iso}$  abaisse les températures de transformation martensitique, stabilisant ainsi la phase  $\beta$  [10]. Si de la phase  $\omega_{iso}$  croît à chaque essai, les températures de transformation s'en trouvent affectées.

#### 2.4. Dérive des températures avec le nombre de cycles

Afin de vérifier l'hypothèse établie au paragraphe précédent, la même caractérisation a été effectuée plusieurs fois sur une autre éprouvette issue du même lingot. La contrainte a été fixée pour chaque essai à 100 MPa.

Les courbes obtenues, présentées à la Figure V-4, montrent que les températures  $M_s$  et  $A_f$  diminuent lorsqu'on répète le cycle de caractérisation. Une chute d'une quinzaine de degrés s'opère brusquement entre 3<sup>ème</sup> et le 4<sup>ème</sup> cycle de caractérisation. On peut aussi constater que l'amplitude de déformation diminue parallèlement aux températures de transformation, comme le montre la Figure V-5.

Le comportement de cette éprouvette a été comparé à celui d'une éprouvette ayant subi un recuit à 100°C pendant 4 heures. On remarque immédiatement une diminution importante de l'amplitude de déformation qui rend difficile l'estimation de  $M_s$  et  $A_f$  par intersection de tangentes, notamment à cause de l'absence de domaine linéaire dans la zone de fléchissement de l'éprouvette. Les valeurs de  $M_s$  et  $A_f$  semblent se situer entre celles obtenues au 1<sup>er</sup> cycle et celles trouvées au dernier, mais avec une grande incertitude qui permet difficilement de conclure.

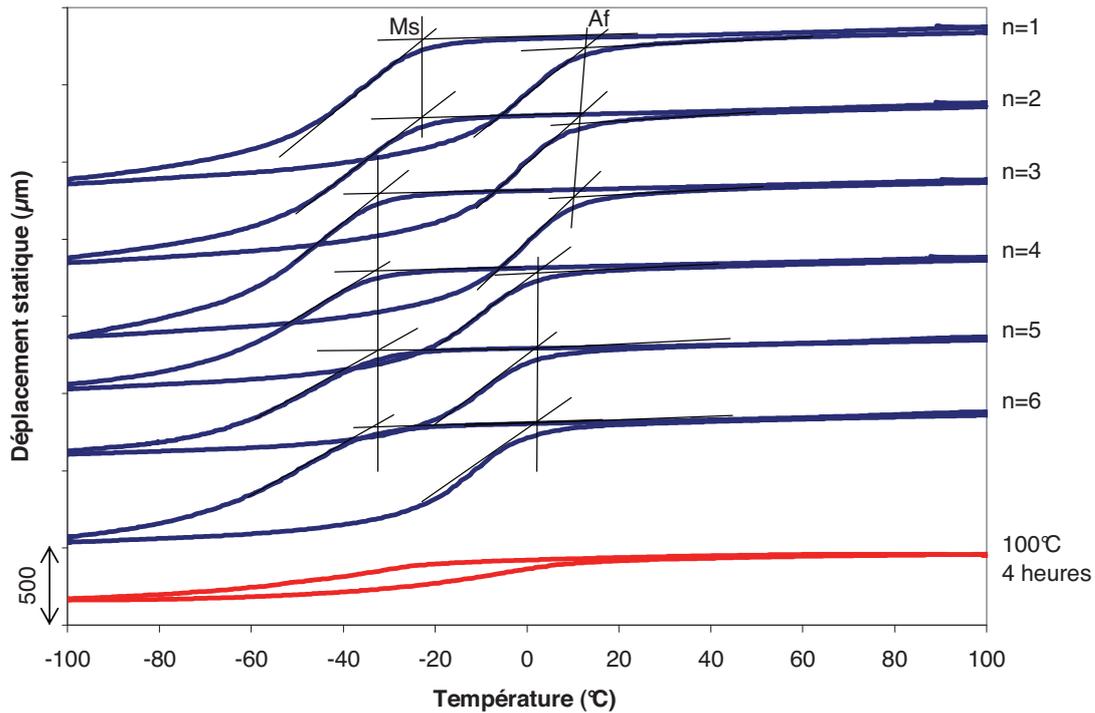


Figure V-4 Répétition de la caractérisation en DMA à 100 MPa sur une éprouvette de flexion de Ti-25Ta-25Nb et sur une éprouvette précédemment vieillie à 100°C pendant 4 heures

Tout comme pour les alliages à mémoire de forme, il est fortement probable que la dérive des températures et surtout la chute de l'amplitude de déformation puissent être attribuées aux causes évoquées au chapitre IV (croissance de phase  $\omega_{iso}$ ). Cependant, les preuves expérimentales sont difficiles à établir. Seule une étude spécifique en microscopie électronique en transmission permettrait de détecter une faible proportion de phase  $\omega_{iso}$ . Il faut donc réduire la température maximale à appliquer lors de la caractérisation et n'utiliser les éprouvettes qu'une seule fois.

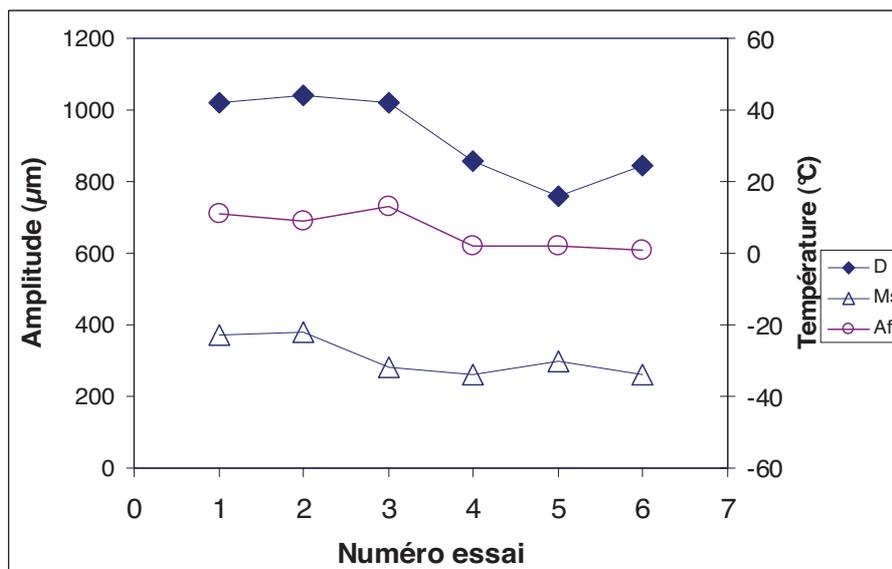


Figure V-5 Evolution de  $M_s$ ,  $A_f$  et l'amplitude de déformation  $D$  en fonction du nombre de cycles appliqués à l'éprouvette de Ti-25Ta-25Nb

## 2.5. Les limites de l'essai en flexion

L'étude menée ici donne des résultats qualitativement satisfaisants : les températures de transformation martensitique sont situées au-dessous de la température ambiante, ce qui est attendu pour un matériau superélastique. Cependant, il est difficile d'établir une corrélation entre la contrainte imposée et les températures de transformation martensitique.

La raison principale tient à l'essai de flexion lui-même qui provoque une répartition inhomogène de plusieurs efforts simples comme la traction, la compression et le cisaillement. Lorsqu'on impose une force en flexion, il existe un plan ne subissant aucune contrainte qui est appelé la fibre neutre (en pointillés sur la Figure V-6). Certaines parties de l'éprouvette de flexion subissent une contrainte en traction alors que d'autres subissent une contrainte en compression.

Si on admet l'hypothèse que les déformations sont faibles, la contrainte réellement subie par l'éprouvette varie linéairement de  $+2\sigma_m$  du côté des points fixes à  $-2\sigma_m$  du côté de l'excitateur (voir Figure V-6),  $\sigma_m$  étant la contrainte moyenne dans l'éprouvette. Sachant que la contrainte imposée modifie la température de transformation martensitique, celle-ci a nécessairement lieu à une température différente selon qu'on se situe du côté des points fixes, du côté de l'excitateur ou au niveau de la fibre neutre. Le fait d'appliquer un cisaillement, une contrainte en traction ou en compression sont des phénomènes qu'il faudrait prendre en compte. Enfin, la contrainte critique dépend également de l'orientation des grains par rapport à la direction de sollicitation.

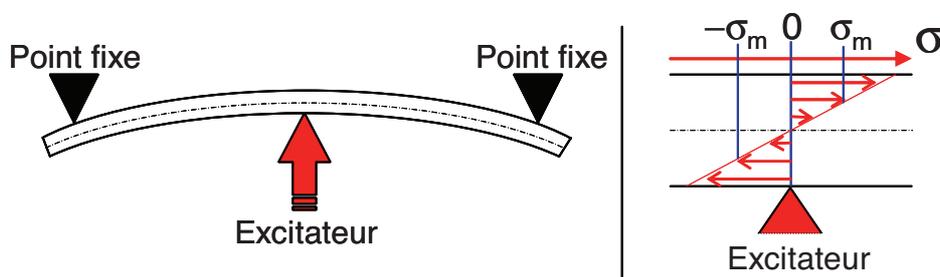


Figure V-6 Répartition des contraintes lors d'un essai de flexion 3 points.  
A droite, zoom sur l'excitateur dans l'hypothèse des faibles déformations

Les éprouvettes utilisées ont des dimensions d'environ 40mm\*5mm\*1mm. Dans la pratique, il devient nécessaire de consacrer presque l'équivalent d'un lingot entier à la caractérisation par DMA car il a été montré qu'une caractérisation rigoureuse exige de n'utiliser qu'une seule fois chaque éprouvette. Pour chaque contrainte, il faut en plus évaluer la dilatation de la colonne de mesure en appliquant le même protocole sur du T40. Toutes ces raisons rendent cette manipulation particulièrement chronophage. Les essais de traction constituent une réponse à l'ensemble de ces problèmes.

Néanmoins, cette technique de caractérisation fonctionne et peut être très utile lorsqu'il s'agit d'évaluer les performances de dispositifs devant être utilisés dans des applications spécifiques. Par exemple, les efforts appliqués sur un arc orthodontique sont proches de ceux appliqués lors d'un essai en flexion.

### 3. Mesure des températures de transformation martensitique : essais en traction

#### 3.1. Dimensionnement des éprouvettes

Pour mesurer avec précision la température de transformation martensitique en fonction de la contrainte appliquée, il est nécessaire d'appliquer un effort simple comme la traction, sur un échantillon très fortement texturé avec une seule orientation cristalline parallèle à la direction de sollicitation (idéalement un monocristal) et enfin sur des éprouvettes de faible masse afin de limiter la quantité de métal dédiée à cette caractérisation.

Il a donc été décidé d'évaluer les températures de transformation martensitique lors d'essais de traction. Comme la force maximale délivrée par la DMA est de 50 N, un rapide calcul montre que pour pouvoir appliquer une contrainte de l'ordre de 100 MPa, la section des éprouvettes doit être inférieure à  $0,5 \text{ mm}^2$ .

Des échantillons précédemment laminés mais non recristallisés ont subi un second laminage jusqu'à l'obtention d'une épaisseur d'environ 0,25 mm. Outre les considérations dimensionnelles, un taux de laminage de l'ordre 98% provoque aussi une très forte texturation du matériau et permet ainsi de s'approcher des caractéristiques d'un monocristal. Le traitement de recristallisation-trempe a été effectué entre deux plaques de titane afin d'éviter que la relaxation des contraintes internes engendrées lors du laminage ne courbe les éprouvettes.

Les éprouvettes ont enfin été découpées grâce à une scie à fil diamanté à la largeur adéquate (entre 1 et 2 mm) pour obtenir la section voulue. L'utilisation d'une scie à fil diamantée permet de limiter l'écrouissage des bords des éprouvettes.

#### 3.2. Texture des éprouvettes de traction

La texture de ces échantillons a été évaluée par diffraction des rayons X. Les principales figures de pôles obtenues sont tracées sur la Figure V-7. Elles montrent une très forte densité de pôles (110) le long de la direction de laminage, de pôles (112) dans le plan de laminage et de pôles (111) selon la direction normale. La fonction de distribution des orientations (ODF) tracée sur la Figure V-8a confirme clairement une très forte prédominance de la fibre  $\gamma \{111\}\langle uvw \rangle$  dans l'alliage et la présence de certains pôles de la fibre  $\alpha \{hkl\}\langle 110 \rangle$  comme  $\{001\}[110]$ ,  $\{111\}\langle 110 \rangle$ . Toutes ces fibres sont courantes pour les matériaux cubiques centrés [11].

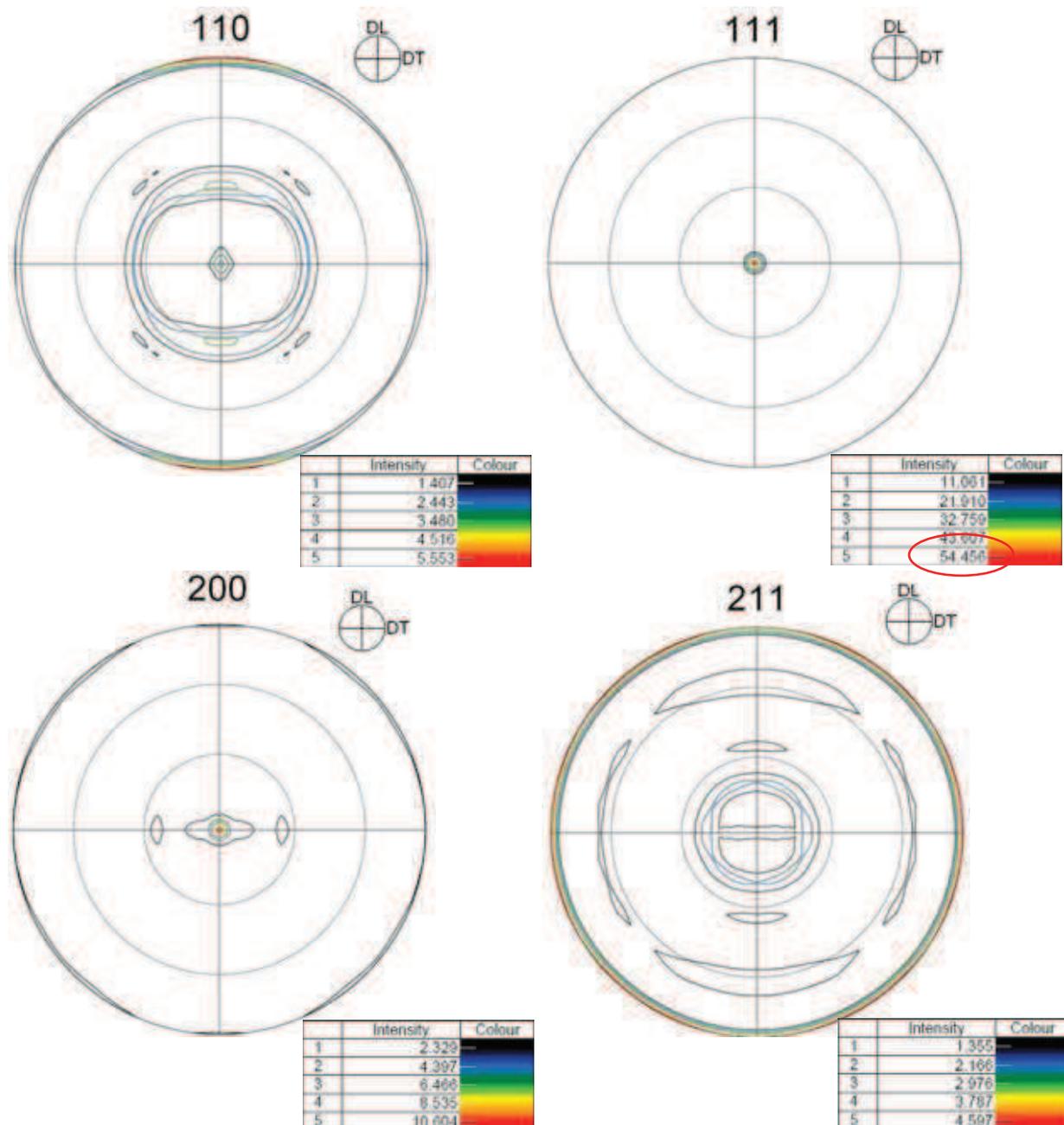


Figure V-7 Figures de pôles calculées (110), (111), (200), (111) du Ti-25Ta-25Nb laminé à 98% et recristallisé-trempé

Sur la Figure V-8b est tracée la figure inverse de pôles correspondant à la direction de traction qui est aussi la direction de laminage. C'est finalement la figure qui donne les indications les plus importantes car on peut observer les directions cristallographiques qui seront sollicitées lors de la caractérisation en traction. Les directions majoritaires sont  $\langle 110 \rangle$  et dans une moindre mesure  $\langle 112 \rangle$ . Le fait d'avoir une direction  $\langle 110 \rangle$  parallèle à l'axe de traction permet de maximiser la déformation de l'éprouvette par transformation martensitique [8, 12].

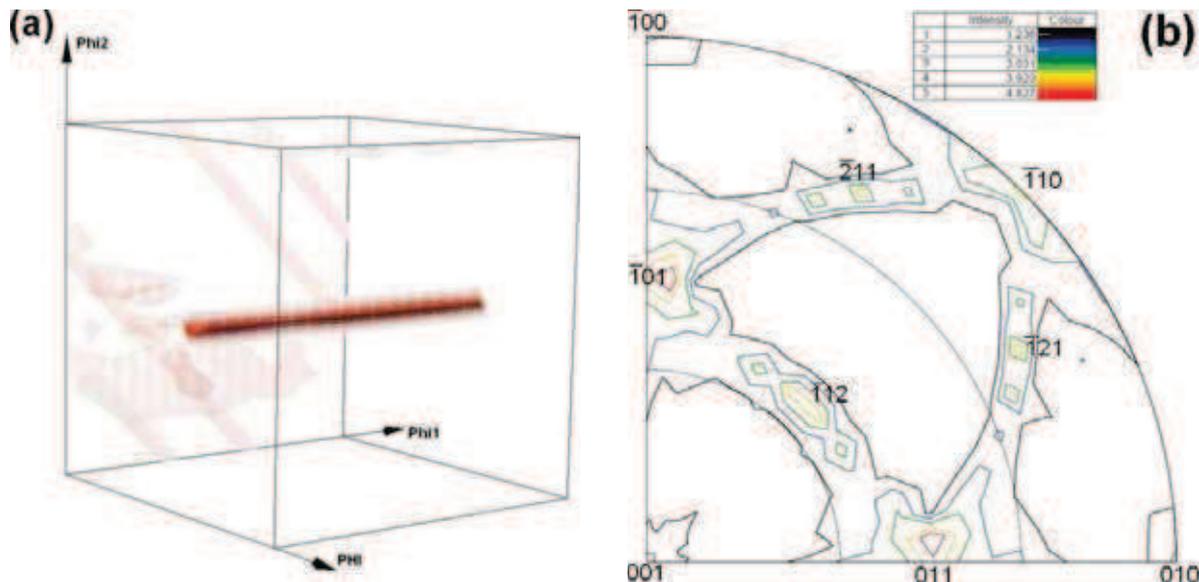


Figure V-8 Fonction de distribution des orientations de l'alliage Ti-25Ta-25Nb pour la traction en DMA. Mise en évidence de la fibre  $\gamma$  (a) et figure inverse de pôles indiquant les pôles cristallographiques correspondant à la direction de traction en DMA (b)

### 3.3. Protocole de mesure

Les caractéristiques thermiques de l'essai sont similaires à celles utilisées pour les essais de flexion (voir Figure V-2 et Tableau V-3). La température maximale a néanmoins été abaissée et la température minimale atteint  $-130^{\circ}\text{C}$ . Pour cet essai, une proportion importante de la contrainte est imposée de façon dynamique afin de détecter la transformation martensitique sous contrainte par deux moyens : par la mesure de l'allongement de l'éprouvette lors de la transformation martensitique et par la détection du frottement interne causé par la transformation martensitique sous la contrainte dynamique. De plus, l'expérience a montré qu'abaisser la fréquence du signal dynamique à 1 Hz permettait d'obtenir des signaux moins bruités.

Caractéristiques mécaniques		Caractéristiques thermiques	
$\sigma_{\text{stat}}$ (MPa)	$4/5 \sigma_{\text{max}}$	$T_{\text{min}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	-130
$\sigma_{\text{dyn}}$ (MPa)	$1/5 \sigma_{\text{max}}$	$T_{\text{max}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	70-80
$\nu$ (Hz)	1	$\nu$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	2

Tableau V-3 Caractéristiques mécaniques et thermiques du protocole utilisé en DMA (traction, dynamique)

### 3.4. Résultats et discussion

#### 3.4.1. Mesures statiques et dynamiques à 100 MPa

Comme pour l'essai en flexion, le déplacement statique des éprouvettes de Ti-25Ta-25Nb a été mesuré. Le déplacement mesuré dans les mêmes conditions sur des éprouvettes de T40 a été soustrait, ce qui a permis de construire la courbe d'hystérésis donnée à la Figure V-9. On peut constater que l'aire de l'hystérésis ainsi que l'écart entre  $M_s$  et  $A_f$  (sous contrainte) sont réduits par rapport aux mesures en flexion, ce qui est cohérent avec une répartition plus homogène de la contrainte dans l'éprouvette. La détermination de températures caractéristiques par l'intersection de tangentes sera facilitée par la présence d'un domaine parfaitement linéaire pendant la transformation martensitique sous contrainte.

L'utilisation d'une méthode basée sur des tangentes pour déterminer les quatre températures caractéristiques doit cependant être faite rigoureusement car six intersections sont possibles sur la courbe (Figure V-9).

Au refroidissement, la première température atteinte est  $M_s$  tg. On peut constater qu'une partie non négligeable de la transformation martensitique a déjà eu lieu à cette température. Pour les basses températures, deux ruptures de pente au lieu d'une sont observées au refroidissement ( $R_1$  et  $R_2$ ) comme au chauffage ( $C_1$  et  $C_2$ ). Les mesures dynamiques présentées au paragraphe suivant permettront de conclure que  $R_1$  correspond à  $M_f$  tg et  $C_2$  à  $A_s$  tg. Les températures déterminées à l'aide des courbes dynamiques  $M_s$  seuil et  $A_f$  seuil ont également été reportées. Elles correspondent au tout début (et respectivement à la toute fin) de la transformation martensitique.

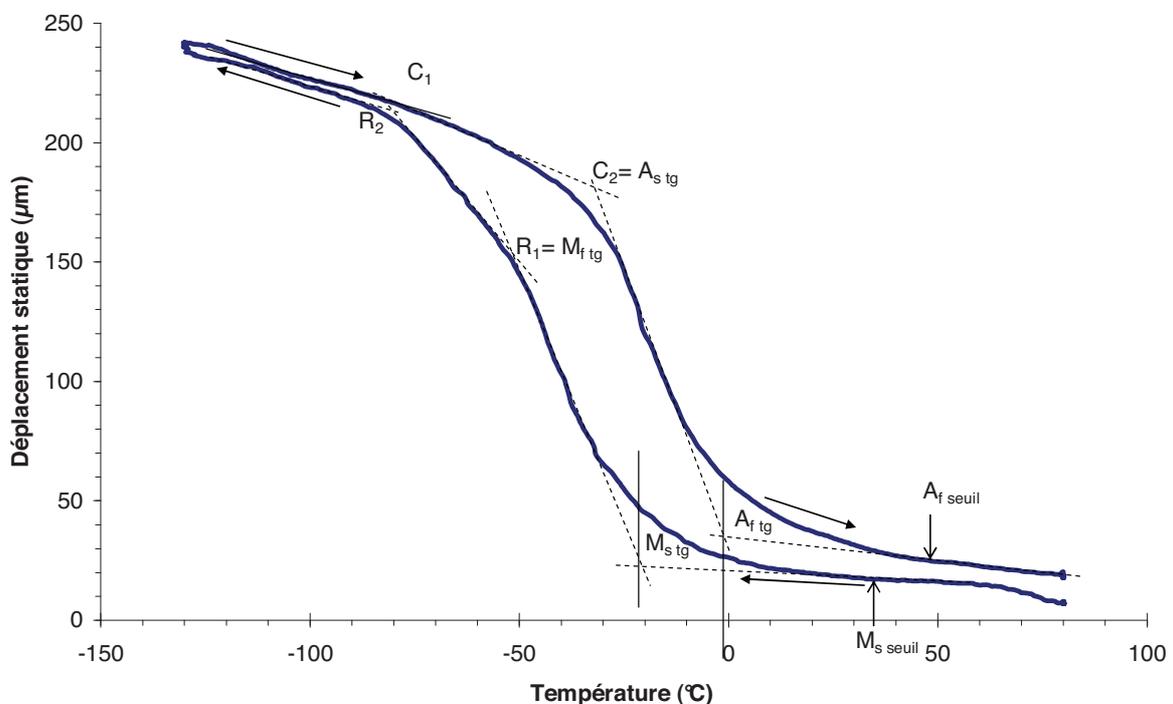


Figure V-9 Mesure du déplacement statique sur l'alliage Ti-25Ta-25Nb ( $\sigma_{\text{max}} = 100$  MPa)

Les courbes dynamiques, c'est-à-dire le module de stockage et la tangente de l'angle  $\delta$  ont été tracées en fonction de la température (voir la Figure V-10) au chauffage et au refroidissement. On pourra remarquer que la baisse du module et la hausse de  $\tan \delta$  sont plus importantes au chauffage qu'au refroidissement. Les températures caractéristiques obtenues à partir de la courbe de déplacement statique ( $M_{s\ tg}$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  et  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $A_{f\ tg}$ ) ont également été reportées sur la Figure V-10.

Au refroidissement, le domaine situé entre  $M_{s\ tg}$  et  $R_1$  est caractérisé par une baisse importante du module d'élasticité et une hausse du déphasage passant chacun par un extremum se situant approximativement à égale distance de  $M_s$  et  $R_1$ . On peut également observer une rupture de pente sur le module et le déphasage à la température  $R_1$ . Généralement, les transformations martensitiques sous contrainte sont caractérisées en analyse mécanique dynamique par une baisse du module associée à une hausse du déphasage. Il est donc naturel de penser que cette transformation a lieu entre  $M_s$  et  $R_1$ . La température  $R_1$  correspond donc à la fin de transformation martensitique et peut donc être appelée  $M_{f\ tg}$ . Au chauffage, on conclut de même que la température  $C_2$  correspond donc à  $A_s$ .

On peut constater sur la Figure V-10 qu'à basse température (entre  $R_1$  et  $R_2$  ou  $C_1$  et  $C_2$ ), le module varie à nouveau de façon monotone alors que le déphasage reste à une valeur trop élevée pour être considérée comme nulle. Une valeur de  $\tan \delta$  qui reste élevée sans observer de minimum en module signifie qu'il existe dans ce domaine de température une cause d'amortissement autre qu'une transformation de phase sous contrainte. Ce phénomène, qui a été observé sur de nombreuses familles d'AMF, a été attribué à la réorientation de la martensite d'autoaccommodation sous l'effet de la contrainte dynamique [3, 8].

Dans ces alliages, il est vraisemblable que toute la phase  $\beta$  ne s'est pas transformée en martensite ( $\alpha''_{SIM}$ ) sous l'effet de la contrainte appliquée et s'est finalement transformée en martensite autoaccommodante ( $\alpha''_{AAC}$ ) lorsque la température est suffisamment basse. La transformation  $\beta \rightarrow \alpha''_{AAC}$  n'est pas observable directement par DMA car aucun changement de forme ou de volume n'est mis en jeu. En revanche, les nouvelles interfaces entre variantes de martensite  $\alpha''_{AAC}$  sont très mobiles et sont mises en mouvement sous l'effet de la contrainte dynamique, ce qui provoque un amortissement dans le matériau. L'allongement supplémentaire observé sur les mesures en déplacement statique entre  $R_1$  et  $R_2$  (ou  $C_1$  et  $C_2$ ) est donc dû à une réorientation progressive de la martensite  $\alpha''_{AAC}$  sous l'effet conjugué de la contrainte statique et de la contrainte dynamique. Lorsque la température varie, la microstructure des éprouvettes passe donc par différentes étapes qui sont résumées dans le Tableau V-4.

Domaine de température	Microstructure	Effet de la contrainte dynamique
$T_{max}-M_s(\sigma)$	$\beta$	aucun
$M_s(\sigma)-M_f$	$\beta+\alpha''$	$\beta \rightarrow \beta+\alpha''_{SIM}$
$M_s(\sigma=0)-T_{min}$	$\alpha''_{AAC}+\alpha''_{SIM}$	réorientation de $\alpha''_{AAC}$

Tableau V-4 Différents états par lesquels passe l'éprouvette de Ti-25Ta-25Nb lors d'une caractérisation en refroidissement par DMA

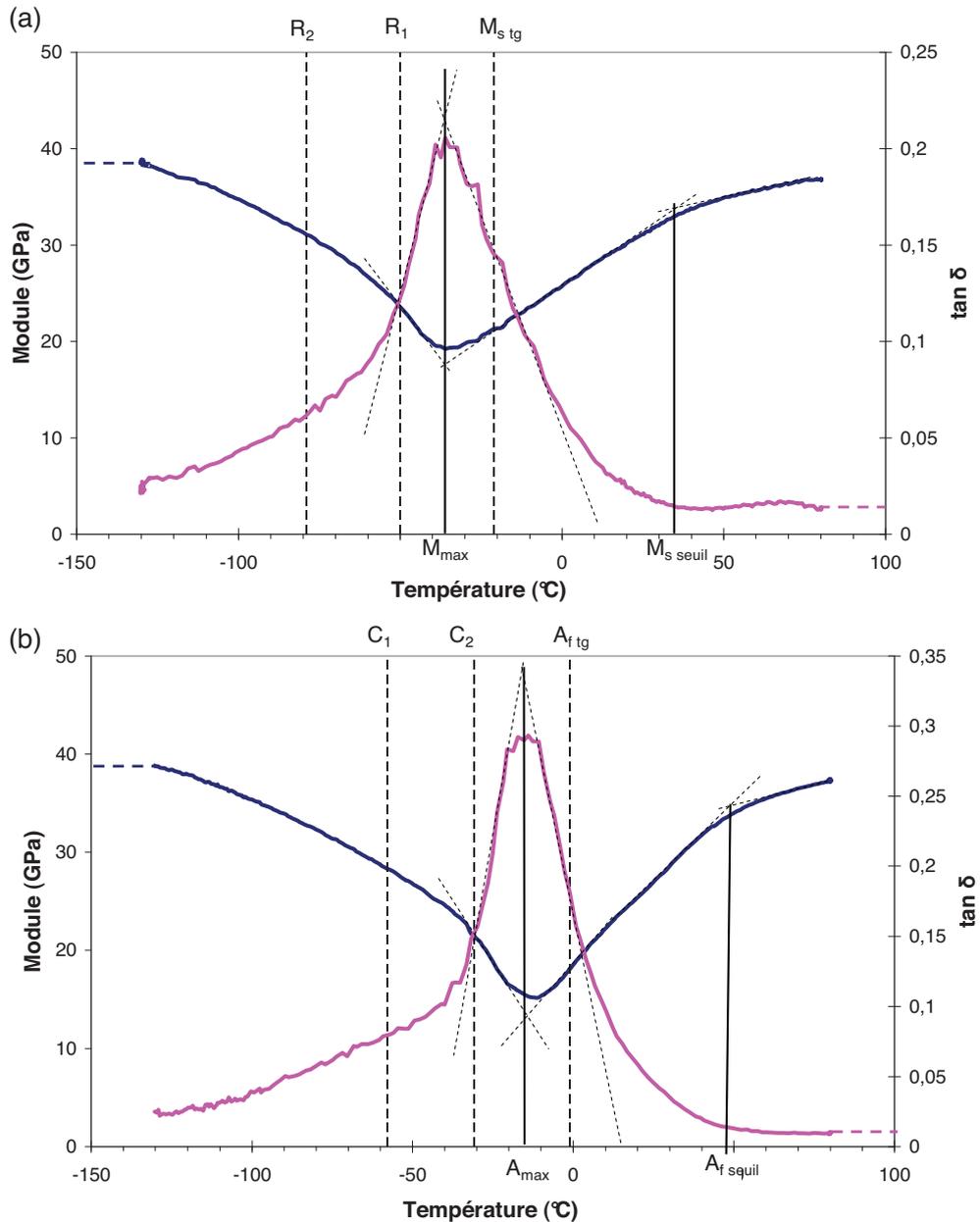


Figure V-10 Module dynamique (en noir) et tangente de la phase (en gris) au refroidissement (a) et au chauffage (b) d'une éprouvette de Ti-25Ta-25Nb ( $\sigma_{max}=100$  MPa)

### 3.4.2. Détermination de $M_s$ et $A_f$ à partir des mesures dynamiques

Pour les alliages  $\beta$ -métastables, les températures de transformation martensitique sont généralement obtenues par DMA à partir des courbes de déplacement statique par intersection de tangentes [8, 10, 13]. C'est par cette méthode que ces températures ont été estimées sur la Figure V-9. Cependant, on peut constater au refroidissement qu'environ 15% de la déformation a eu lieu avant que la température  $M_{s\ tg}$  n'ait été atteinte (dilatation déduite) et que 15% environ de la déformation a eu lieu après la température  $A_{f\ tg}$  au chauffage. Pour ces alliages, la transformation martensitique se poursuit pour des températures supérieures à  $A_{f\ tg}$  ou  $M_{s\ tg}$ , ce qui est en contradiction avec leur définition. Les véritables températures caractéristiques ( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  et  $A_f$ ) doivent donc être estimées à partir de critères différents.

Pour les mesures dynamiques, les températures caractéristiques de la transformation martensitique seront uniquement évaluées sur les courbes de module. En effet, la valeur de  $\tan \delta$  est affectée par la transformation martensitique mais aussi par tous les autres phénomènes mettant en jeu des déplacements d'interfaces tels que la réorientation de martensite [3, 7] ou le frottement de dislocations sur des solutés [1]. Le module, quant à lui, dépend des phases en présence dans le matériau, de la température et subit une baisse caractéristique lors d'une transformation de phase sous contrainte.  $M_{s \text{ seuil}}$  et  $A_f \text{ seuil}$  sont alors définies par l'intersection de la tangente au module à haute température (dans lequel la phase  $\beta$  est stable) et la tangente au module dans le domaine linéaire inférieur (dans lequel la martensite  $\alpha'$  commence à être formée sous l'influence de la contrainte dynamique).

Avec cette manière de définir  $M_{s \text{ seuil}}$  et  $A_f \text{ seuil}$ , les valeurs obtenues sont fortement augmentées car, pour ces alliages, la transformation martensitique se déroule sur un large intervalle de température (environ 80°C). La majorité de la transformation a cependant lieu sur un intervalle de température plus restreint (environ 40°C). Ces valeurs ont été reportées sur la Figure V-10. Ces températures marquent effectivement le début de l'allongement du matériau par la transformation martensitique.

En plus de ces températures, les températures correspondant au minimum du module de stockage au refroidissement et au chauffage sont également repérées et nommées respectivement  $M_{\max}$  et  $A_{\max}$ . C'est en effet pour ces températures qu'un maximum de phase  $\beta$  est transformée en martensite. Elles sont donc plus adaptées que  $M_{s \text{ seuil}}$  et  $A_f \text{ seuil}$  pour caractériser la transformation martensitique. Ainsi, un alliage aura des propriétés superélastiques si  $M_{\max}$  est inférieure à la température ambiante (sans que  $M_{s \text{ seuil}}$  ne le soit nécessairement). De la même manière, un alliage présentera un effet mémoire de forme si  $A_{\max}$  est supérieur à la température ambiante (le fait que  $A_f \text{ seuil}$  soit supérieur à la température ambiante n'est pas une condition suffisante).

Le module et  $\tan \delta$  ont été enregistrés sous différentes contraintes entre 50 MPa et 250 MPa. Les courbes obtenues ont été regroupées sur la Figure V-11 et la Figure V-12. Les températures caractéristiques ont été évaluées sur les courbes dynamiques et reportées sur la Figure V-13.

La courbe réalisée à 250 MPa est bien moins définie que les précédentes. En effet, la température  $A_f$  n'a pas pu être déterminée, ce qui signifie que sous 250 MPa à 80°C, l'éprouvette n'est pas constituée exclusivement de phase  $\beta$ . Un prolongement de la droite de régression établie pour  $A_f$  confirme cette hypothèse. La transformation martensitique qui doit avoir lieu au refroidissement n'est donc que partielle.

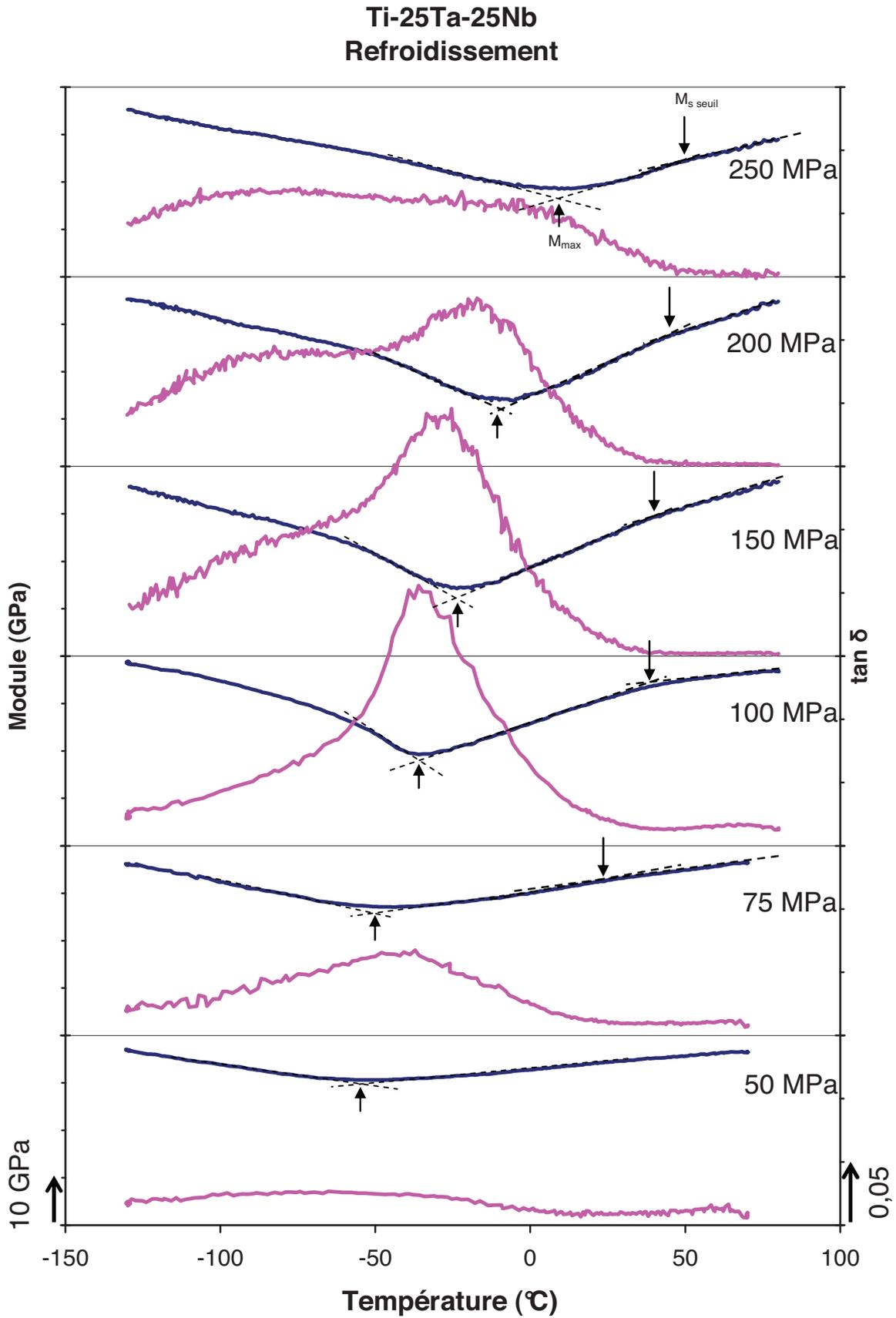


Figure V-11 Module de stockage (en bleu) et  $\tan \delta$  (en violet) enregistrés par DMA au refroidissement à différentes contraintes

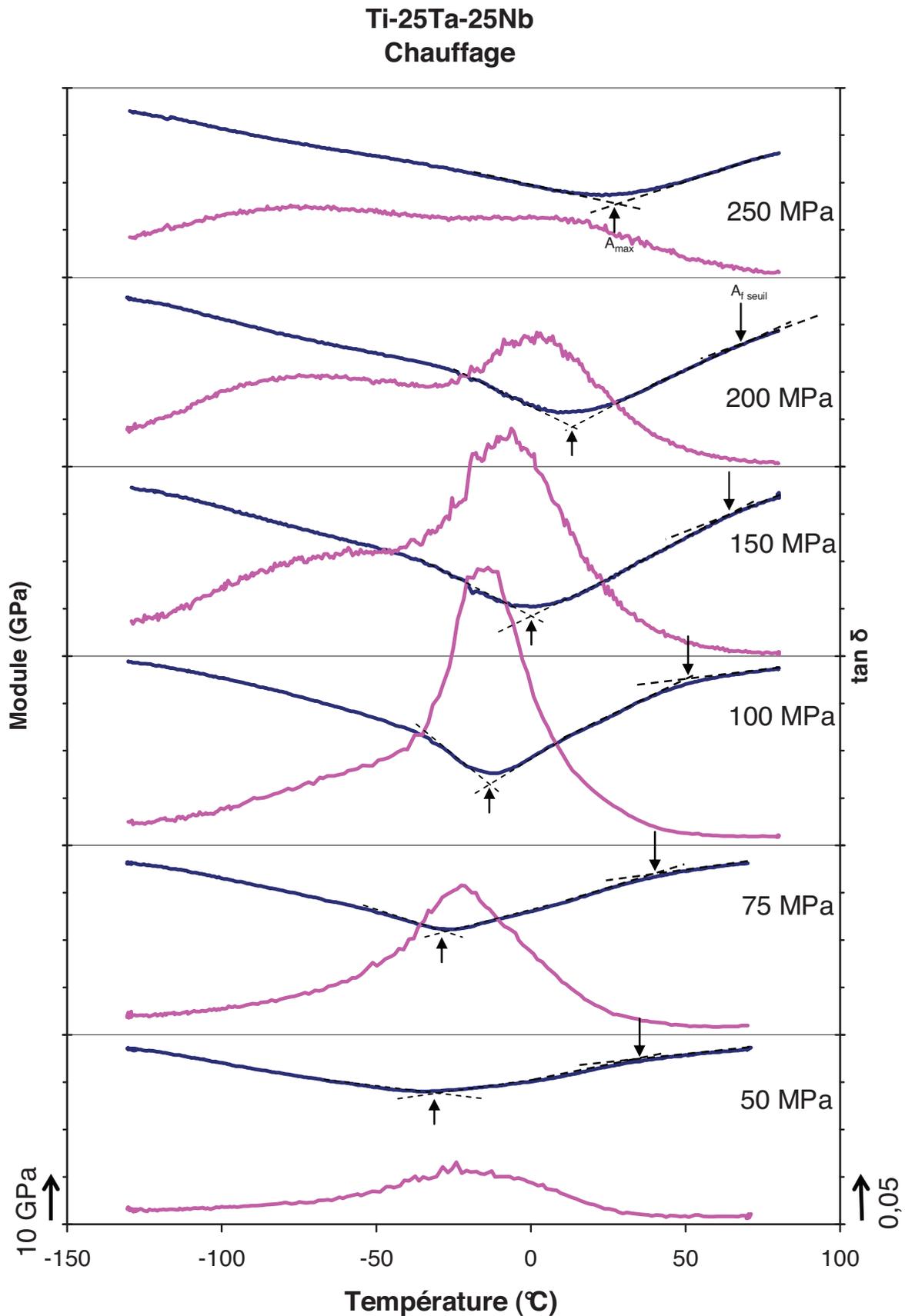


Figure V-12 Module de stockage (en bleu) et  $\tan \delta$  (en violet) enregistrés par DMA au chauffage à différentes contraintes

### 3.4.3. Evolution des températures caractéristiques

Lorsque les courbes le permettaient, les températures caractéristiques ont été relevées sur les courbes dynamiques précédentes et tracées en fonction de la contrainte statique sur la Figure V-13. A l'exclusion de certains points relevés à faible contrainte, les températures caractéristiques varient linéairement en fonction de la contrainte appliquée. Les coefficients directeurs de  $M_{\max}$ ,  $A_{\max}$  et  $A_f$  seuil sont sensiblement égaux à  $0,3^\circ\text{C}/\text{MPa}$ . Ce coefficient est très proche de celui trouvé par Buesconsejo et al. [10] dans les alliages binaires Ti-Ta.

L'évolution de  $M_s$  seuil est plus inattendue : lorsque la contrainte appliquée est en-dessous de 100 MPa, la dépendance entre  $M_s$  et la contrainte cesse d'être linéaire et stagne entre 30 et 40 °C. Alors que l'écart entre  $A_f$  seuil et  $A_{\max}$  est stable à 60 °C, l'écart entre  $M_s$  seuil et  $M_{\max}$  passe de 60°C à 100 MPa à 45°C à 250 MPa. Ainsi, à mesure que la contrainte appliquée augmente, le domaine de température sur lequel l'austénite se transforme en martensite diminue.

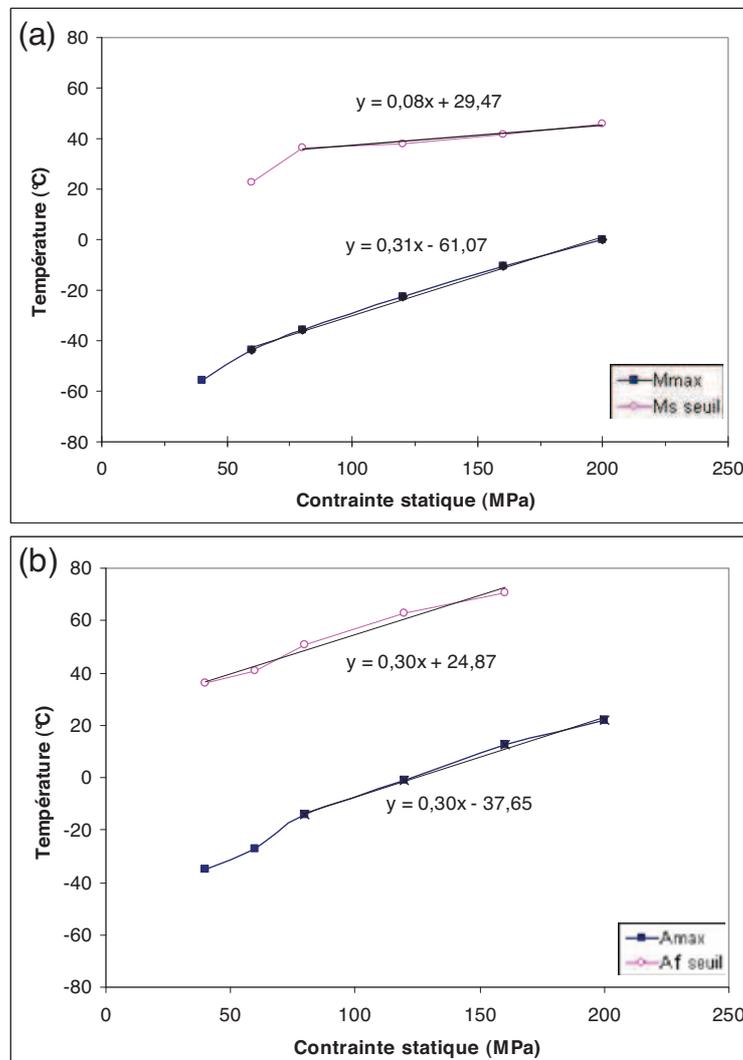


Figure V-13 Evolution de  $M_s$  et  $M_{\max}$  au refroidissement (a) et  $A_f$  et  $A_{\max}$  au chauffage (b) en fonction de la contrainte appliquée

### 3.4.4. Discussion sur $\tan \delta$

En première approximation, l'interprétation des courbes dynamiques établies au paragraphe précédent lors d'un refroidissement (voir Figure V-11) était la suivante :

- lorsque le matériau est austénitique, les seules causes d'amortissement sont le mouvement réversible des dislocations et le déplacement de défauts ponctuels ; l'amortissement est donc très faible
- lorsque le matériau subit la transformation sous contrainte, beaucoup d'énergie mécanique est dissipée par le mouvement des interfaces austénite/martensite ; l'amortissement augmente sensiblement alors que le module chute brutalement
- lorsque le matériau est entièrement martensitique, le mouvement des parois martensite/martensite est une nouvelle cause d'amortissement

Cependant, cette interprétation néglige un phénomène particulièrement visible sur la courbe établie avec une contrainte maximum de 200 MPa. Si la chute du module et le pic principal de déphasage ont pour origine la même cause, il est logique que leurs extrema respectifs se situent à la même température, ce qui n'est pas le cas. Une déconvolution de la courbe  $\tan \delta$  (voir Figure V-14) a permis de séparer les contributions des différents phénomènes. Chaque pic a été modélisé par une gaussienne [1].

- Le pic n°1 a été fixé au minimum du module et correspond donc au mouvement des interfaces austénite/martensite.
- Le pic n°2 à basse température correspond aux mouvements des interfaces martensite/martensite.
- Cependant, il n'a pas été possible de faire correspondre ces contributions à la courbes expérimentale sans faire intervenir un troisième pic situé entre les deux premiers.

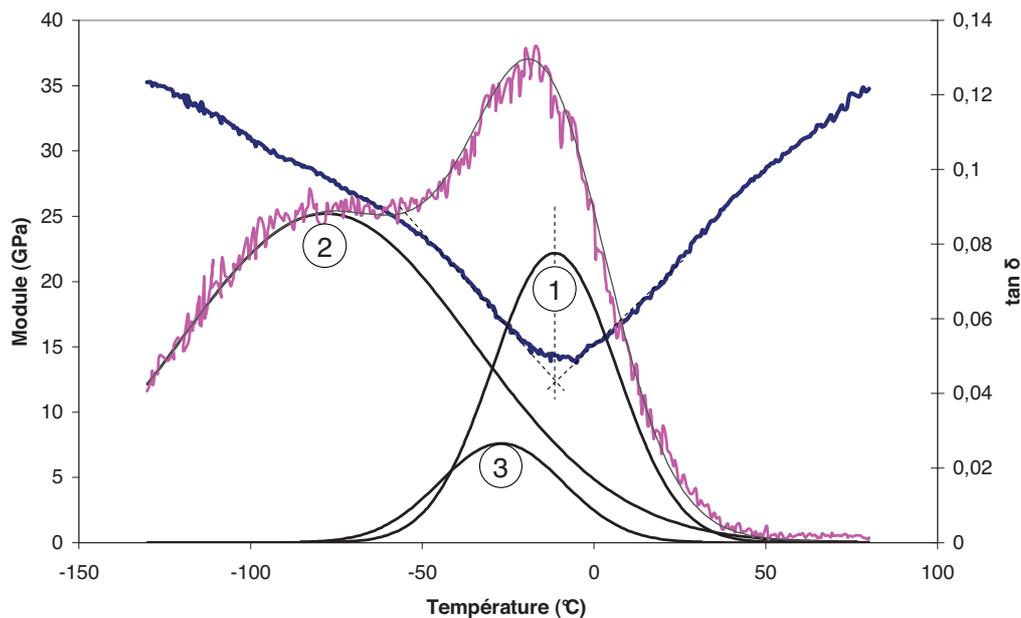


Figure V-14 Courbes dynamiques en refroidissement pour  $\sigma_{\max}=200$  MPa et déconvolution de la courbe  $\tan \delta$  par trois gaussiennes

Deux hypothèses peuvent expliquer l'existence supposée de cette troisième source d'amortissement :

- Un frottement interne intervient pour une toute autre cause telle que le mouvement de solutés au sein de grains ; ce phénomène existe dans les alliages  $\beta$  possédant une certaine quantité d'éléments interstitiels [1]. Ce phénomène ne serait pas impossible car le titane utilisé pour l'élaboration contient de l'oxygène sous forme d'impureté, mais il est tout de même peu probable qu'il engendre un déphasage aussi important.
- Il pourrait y avoir frottement entre deux variantes formées sous contrainte dans le même grain. En effet, dans le cas où la direction de traction est  $\langle 110 \rangle$  ou  $\langle 211 \rangle$  (comme l'indique la texture), seulement deux variantes de martensite peuvent être activées pour accommoder la déformation. Tout d'abord, ces deux variantes croissent simultanément et sans obstacle jusqu'à ce qu'elles se rencontrent. Ensuite, l'une des deux variantes peut croître au détriment de l'autre, provoquant ainsi un frottement dû au déplacement des interfaces entre ces deux variantes mais sans changer la proportion totale de martensite (et donc sans effet sur la valeur du module). On pourra remarquer que ce frottement (pic n°3) diffère du pic de réorientation de la martensite d'autoaccommodation (pic n°2). En effet, ce frottement mettrait en jeu des variantes formées sous contrainte qui sont donc formées à des températures plus hautes que les variantes d'autoaccommodation.

### 3.5. Analogie avec les courbes de traction

L'amortissement observé en DMA sur l'alliage Ti-25Ta-25Nb peut être mis en parallèle avec les courbes de traction établies sur cet alliage au chapitre III.

Les courbes de traction établies sur les alliages superélastiques ont les propriétés suivantes :

- il n'existe pas de domaine élastique linéaire permettant d'établir le module d'Young. La pente de la courbe diminue immédiatement dès le début de l'essai de traction
- lorsque la contrainte atteint environ 250 MPa, l'éprouvette subit un allongement à contrainte quasi-constante attribué à une transformation martensitique sous contrainte. Les essais cycliques ont montré que cette déformation était réversible et que les décharges et charges successives ne se recouvrent pas et forment une hystérésis. L'aire de l'hystérésis est maximale lorsque l'allongement imposé correspond à la fin de la transformation martensitique.

L'aire hachurée sur la Figure V-15a correspond à de l'énergie mécanique dissipée lors de l'essai. Sur les courbes dynamiques en DMA, cela correspond à une augmentation de  $\tan \delta$ . Pour un alliage superélastique (cas du Ti-25Ta-25Nb à température ambiante), l'énergie dissipée sera donc maximale quand un maximum d'austénite est transformée en martensite sous l'effet de la contrainte. Sur le Ti-25Ta-25Nb, il avait été difficile de déterminer le module d'Young car le domaine élastique n'était jamais linéaire (voir chapitre III). Les essais dynamiques ont montré que quelle que soit la contrainte,  $M_{s \text{ seuil}}$  est située au-dessus de la température ambiante. Ainsi, dès le début de l'essai de traction, une petite quantité de martensite est formée et contribue à abaisser le module tangent, ce qui explique l'absence d'un domaine élastique linéaire.

Sur ces courbes de traction, le plateau de transformation martensitique se situait à une contrainte comprise entre 240 et 290 MPa. Par extrapolation des courbes établies à la Figure V-13a, on trouve une valeur de  $M_{\text{max}}$  comprise entre 14 et 30°C pour ce domaine de contrainte, ce qui coïncide plutôt bien avec la température ambiante.

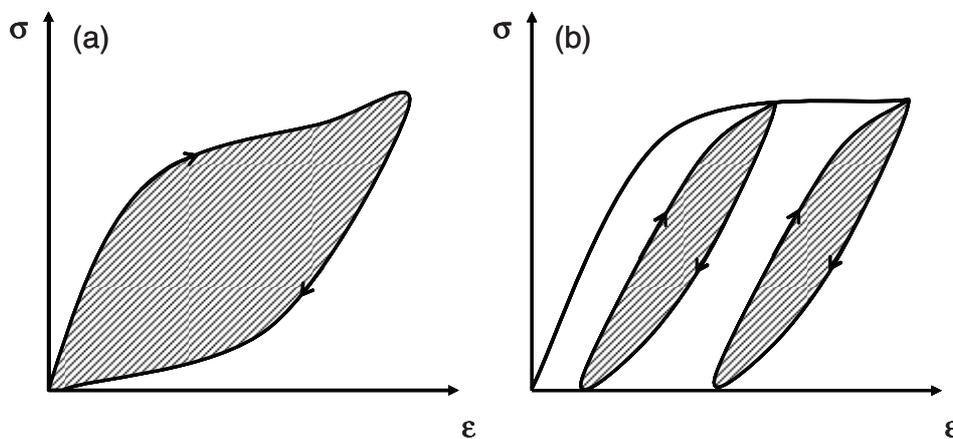


Figure V-15 Courbes de traction cycliques typiques d'un alliage superélastique (a) et d'un alliage à mémoire de forme (b). L'aire hachurée correspond à l'énergie dissipée lors du cycle.

Il y a donc une analogie très forte entre le pic d'amortissement n°1 (voir Figure V-14) et la non-linéarité des courbes de traction des alliages superélastiques.

Le même type d'analogie peut être obtenu pour le pic n°2 si on tient compte du fait qu'un alliage superélastique à température ambiante devient un alliage à mémoire de forme à basse température [8]. A basse température, l'allure de la courbe de traction du Ti-25Ta-25Nb ressemblera à celle de la Figure V-13b. Pour les alliages à mémoire de forme, les courbes de traction ont la forme suivante :

- le domaine élastique est également non linéaire
- lorsque la contrainte critique est atteinte, l'éprouvette subit un allongement à contrainte constante qui a été attribué à la réorientation de la martensite sous l'effet de la contrainte. Les essais cycliques ont montré que cette réorientation était partiellement réversible et donc que les courbes en charge et décharge ne se superposent pas.

Pour un alliage à mémoire de forme, la perte d'énergie est donc attribuée à la réorientation réversible de martensite. Il existe donc une analogie entre les courbes de traction des alliages à mémoire de forme et le pic d'amortissement n°2.

#### 4. Conclusion

Un protocole expérimental a pu être mis en place pour étudier la transformation martensitique par DMA dans l'alliage superélastique Ti-25Ta-25Nb. Les essais de DMA réalisés en flexion ne permettent pas d'obtenir des informations quantitatives sur l'évolution de la transformation martensitique en fonction de la contrainte appliquée principalement à cause de la complexité de l'effort appliqué. Cette étude a néanmoins permis de dégager certains aspects importants concernant le protocole à établir.

Les essais de DMA réalisés en traction ont permis d'obtenir des informations quantitatives sur les températures caractéristiques de la transformation martensitique sous contrainte. Lors des cycles en refroidissement, il a été mis en évidence que la transformation martensitique débute pratiquement cinquante degrés avant le maximum de transformation. Cette transformation préliminaire explique ainsi la non-linéarité du domaine élastique lors des essais de traction.

Une caractérisation plus correcte de cet alliage implique de s'intéresser davantage aux températures correspondant aux maxima de transformation  $M_{max}$  et  $A_{max}$  plutôt qu'aux températures  $M_s$ ,  $M_f$  etc.

Comme cela était attendu, la transformation martensitique provoque une brusque augmentation de l'amortissement du matériau (quantifié par  $\tan \delta$ ). La réorientation de la martensite de trempe constitue une deuxième source d'amortissement. Il est probable que d'autres sources d'amortissement puissent intervenir dans ce matériau, sans que leur cause exacte puisse pour l'instant être déterminée.

En perspective, les performances de ce type d'alliage pourront être améliorées en cherchant à diminuer l'écart important entre  $M_s$  et  $M_f$  ou  $A_s$  et  $A_f$ , comme c'est le cas pour le Nitinol.

## Références bibliographiques

1. F. Yin, S. Iwasaki, D. Ping and K. Nagai, *Snoek-Type High-Damping Alloys Realized in  $\beta$ -Ti Alloys with High Oxygen Solid Solution*. *Advanced Materials*, 2006. **18** (12): p. 1541.
2. O. Mercier, K.N. Melton and Y. De Préville, *Low-frequency internal friction peaks associated with the martensitic phase transformation of NiTi*. *Acta Metallurgica*, 1979. **27** (9): p. 1467.
3. A. Ghilarducci and M. Ahlers, *Internal friction in quenched [beta] phase CuZn and CuZnAl alloys*. *Scripta Metallurgica*, 1980. **14** (12): p. 1341.
4. S.H. Chang, S.K. Wu and L.M. Wu, *Shape memory characteristics of as-spun and annealed Ti51Ni49 crystalline ribbons*. *Intermetallics*. **18** (5): p. 965.
5. J. Van Humbeeck, *Damping capacity of thermoelastic martensite in shape memory alloys*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003. **355** (1-2): p. 58.
6. Y. Liu, J. Van Humbeeck, R. Stalmans and L. Delaey, *Some aspects of the properties of NiTi shape memory alloy*. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997. **247** (1-2): p. 115.
7. F.M. Mazzolai, A. Biscarini, B. Coluzzi, G. Mazzolai, E. Villa and A. Tuissi, *Low-frequency internal friction of hydrogen-free and hydrogen-doped NiTi alloys*. *Acta Materialia*, 2007. **55** (13): p. 4243.
8. T. Inamura, Y. Yamamoto, H. Hosoda, H.Y. Kim and S. Miyazaki, *Crystallographic orientation and stress-amplitude dependence of damping in the martensite phase in textured Ti-Nb-Al shape memory alloy*. *Acta Materialia*, 2010. **58** (7): p. 2535.
9. E. Patoor and M. Berveiller, *Technologie des alliages à mémoire de forme*. Série Matériaux, ed. T.d.N. Technologies. 1994, Paris: Hermes.
10. P.J.S. Buenconsejo, H.Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki, *Shape memory behavior of Ti-Ta and its potential as a high-temperature shape memory alloy*. *Acta Materialia*, 2009. **57** (4): p. 1068.
11. D. Raabe and K. Lücke, *Annealing textures of BCC metals*. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1992. **27** (11): p. 1533.
12. H.Y. Kim, T. Sasaki, K. Okutsu, J.I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki, *Texture and shape memory behavior of Ti-22Nb-6Ta alloy*. *Acta Materialia*, 2006. **54** (2): p. 423-433.
13. T. Inamura, H.Y. Kim, H. Hosoda, K. Wakashima and S. Miyazaki. *Antiphase boundary like defect inside -martensite in Ti-Nb-Al shape memory alloy*. 2009. Santa Fe, NM, United states: The Minerals, Metals and Materials Society (TMS).



## Chapitre VI Etude des mécanismes de déformation plastique

1.	Introduction.....	152
2.	Le maillage.....	153
2.1.	Identification du système de maillage.....	153
2.2.	Relation entre joints $\Sigma 11$ et maillage $\{332\}\langle 113\rangle$ .....	155
3.	Application du critère de Schmid au maillage.....	156
3.1.	Le maillage : un mécanisme de déformation polaire.....	156
3.2.	Construction du modèle.....	158
3.3.	Application aux cartographies EBSD.....	159
4.	Compétition entre systèmes de maillage dans le Ti-25Ta-24Nb.....	162
5.	Microscopie électronique en transmission.....	166
5.1.	Etude du glissement.....	166
5.2.	Instabilité de la martensite sous le faisceau d'électrons.....	167
6.	Conclusion.....	168
	Références bibliographiques.....	169

## Chapitre VI Etude des mécanismes de déformation plastique

### 1. Introduction

Les deux chapitres précédents étaient principalement consacrés à la transformation martensitique et ses conséquences sur les effets superélastiques et mémoire de forme. D'autres mécanismes de déformation plastique interviennent également dans cette famille d'alliages et expliquent leur grande ductilité [1]. Au chapitre III, le maclage a été mis en évidence sur les micrographies optiques après déformation sans avoir été véritablement caractérisé. Il est fortement probable que le glissement intervienne dans ces alliages, même si les moyens de caractérisation utilisés jusque là ne permettent pas de le mettre en évidence.

Une première partie de cette étude concernant les mécanismes de déformation plastique est consacrée au maclage qui a principalement été étudié par EBSD. Cette technique est en effet bien adaptée pour détecter les macles de déformation et identifier le système de maclage qui a été activé. Une analyse basée sur le critère de Schmid adapté au maclage a permis de prédire quelle variante est activée lors d'un essai de traction. Cette approche a déjà été réalisée dans des matériaux cubiques centrés [2], cubiques à faces centrées [3] ou hexagonaux [3], à chaque fois pour un seul système de maclage. La spécificité de notre analyse, qui a fait l'objet d'une publication [4], consiste à appliquer le critère de Schmid pour évaluer la compétition entre les deux systèmes de maclage qui ont observés simultanément dans certains de nos alliages.

Le glissement a quant à lui été caractérisé sur le Ti-25Ta-25Nb en microscopie électronique en transmission grâce à des essais de traction *in situ*. L'objectif initial de ces essais était d'observer la transformation martensitique sous contrainte dans cet alliage superélastique. Nous verrons que le faisceau d'électrons semble avoir une influence importante sur la transformation martensitique et peut constituer un obstacle à son observation.

## 2. Le maillage

### 2.1. Identification du système de maillage

Les micrographies optiques réalisées après les essais de traction sur les alliages superélastiques (voir Chapitre III) ont mis en évidence de larges bandes de déformation. Compte tenu des mécanismes de déformation existant dans ce type d'alliage, ces bandes peuvent être attribuées soit à de la martensite induite sous contrainte soit à du maillage.

La Figure VI-1 montre une cartographie EBSD réalisée sur une éprouvette de Ti-25Ta-25Nb. Des bandes ont cisailé plusieurs joints de grains de faible désorientation. Pour cet exemple, la méthode d'identification des systèmes de maillage sera détaillée.

Les cartographies en figures inverse de pôles (Figure VI-1a et b) montrent que l'orientation des bandes de déformation est différente de celle du grain d'origine. De plus, les joints entre le cristal parent et la bande de déformation ont tous la même désorientation caractéristique qui correspond à un joint de grain CSL (Coincidence Site Lattice)  $\Sigma 11$ . Un joint de grain  $\Sigma 11$  correspond à une rotation égale à  $\text{Arccos}(7/11) \approx 50,48^\circ$  autour d'une direction  $\langle 110 \rangle$ .

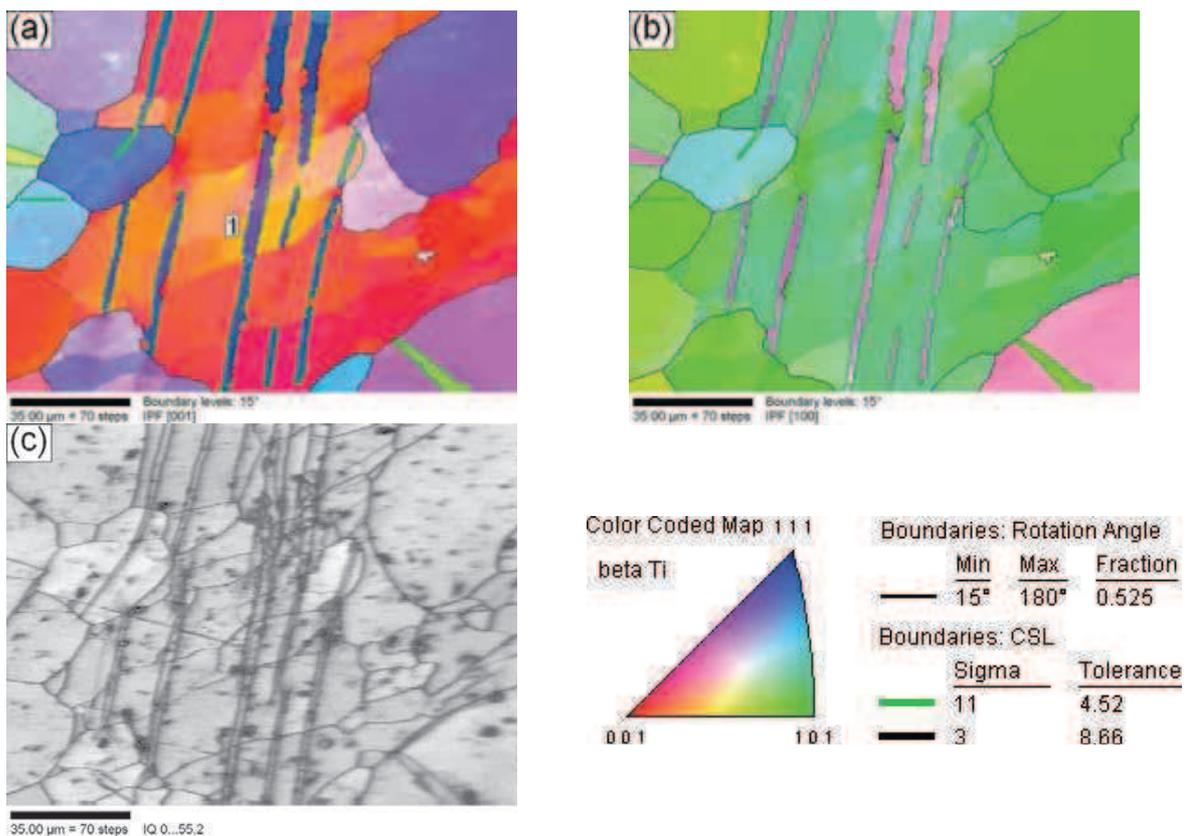


Figure VI-1 Figure inverse de pôles (IPF) réalisée en EBSD sur une éprouvette de Ti-25Ta-25Nb déformée à 3%. Projection par rapport à la direction normale (a) et par rapport à la direction de traction (b) et image qualité (c)

Les deux systèmes de maillage connus pour ce type d'alliage sont  $\{112\}\langle 111\rangle$  et  $\{332\}\langle 113\rangle$ . Pour identifier le système de maillage, nous avons caractérisé le premier couple d'invariants ( $K_1, \eta_1$ ), c'est-à-dire le plan et la direction de maillage qui sont nécessairement communs au cristal parent et au cristal maillé. En effet, le plan  $K_1$  constitue par définition la paroi de macle.

Pour cela, les figures de pôles (112), (111), (332) et (113) correspondant au grain marqué 1 sur la Figure VI-1b et sa macle ont été tracées (voir Figure VI-2). On peut remarquer qu'il existe un pôle (332) ainsi qu'un pôle (113) communs au grain et à la macle. Enfin, ces deux pôles communs sont situés à  $90^\circ$  l'un de l'autre, ce qui confirme que la direction commune  $\langle 113\rangle$  appartient au plan commun  $\{332\}$ . Le système activé est donc de type  $\{332\}\langle 113\rangle$ .

Cette méthode permet également de déterminer le système  $\{112\}\langle 111\rangle$  lorsqu'il se présente. Elle sera appliquée par la suite à l'ensemble des macles observées.

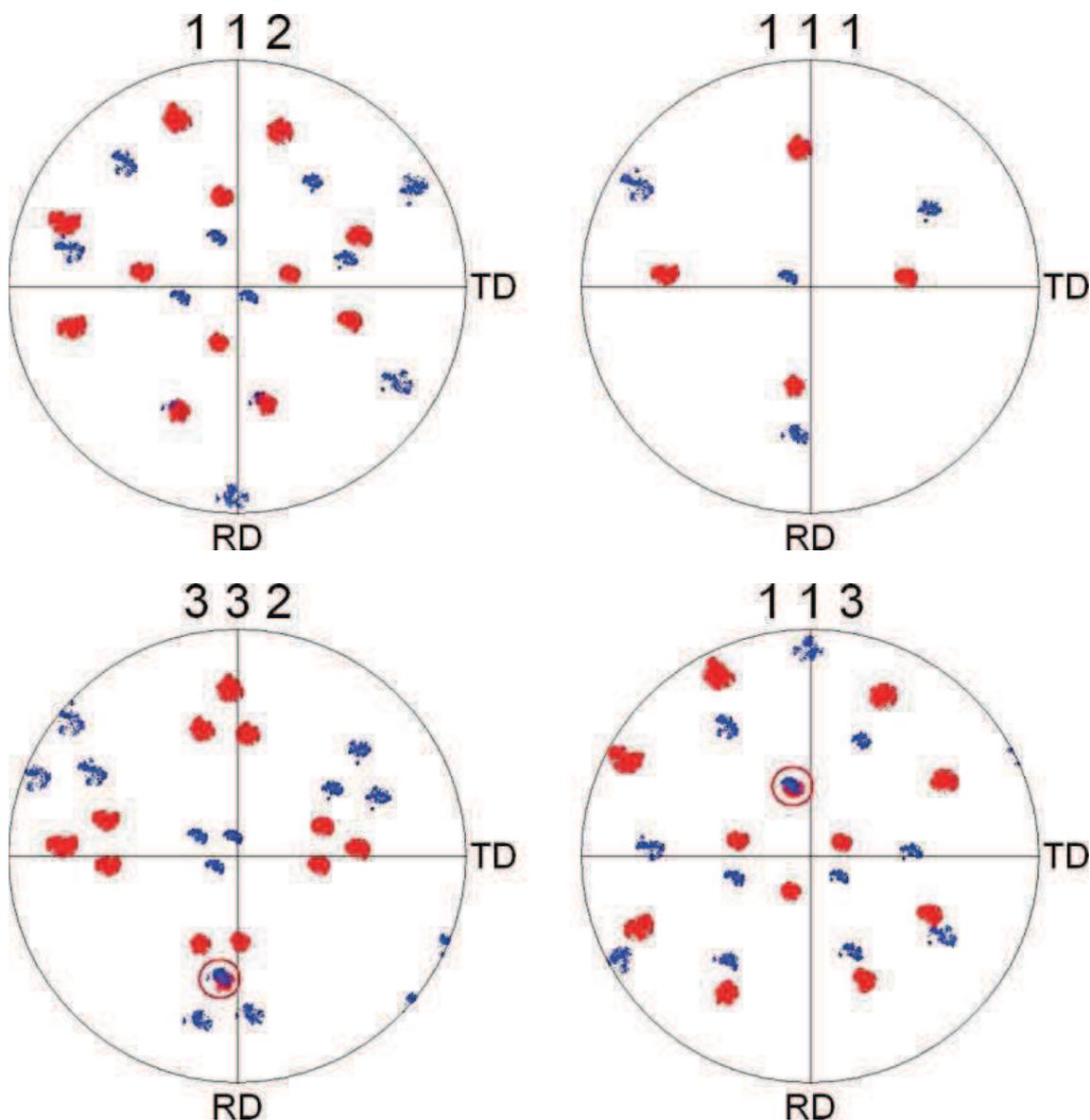


Figure VI-2 Figures de pôles (112), (111) et (332), (113) (en rouge, le cristal parent ; en bleu le cristal maillé)

## 2.2. Relation entre joints $\Sigma 11$ et maillage $\{332\}\langle 113\rangle$

Il est connu que les joints CSL  $\Sigma 3$  qui correspondent à une rotation de  $60^\circ$  autour d'une direction  $\langle 111 \rangle$  permettent d'identifier le système de maillage  $\{112\}\langle 111 \rangle$  des structures cubiques centrées. En revanche, la correspondance entre les joints  $\Sigma 11$  et le système  $\{332\}\langle 113 \rangle$  n'est pas clairement définie dans la littérature car ce système est moins connu. Ce système de maillage  $\{332\}\langle 113 \rangle$  a été principalement identifié par MET [5-7]. A notre connaissance, le système de maillage  $\{332\}\langle 113 \rangle$  n'a été étudié par EBSD que par Min et al. qui note que ce système correspond à une désorientation de  $50,5^\circ$  autour de  $\langle 110 \rangle$  [1] sans faire de lien avec un type de joint CSL.

Sur la Figure VI-3a est représentée la projection dans le plan  $(1\bar{1}0)$  d'un réseau cubique simple avant (points noirs) et après (points blancs) une rotation correspondant à un joint  $\Sigma 11$ . On peut effectivement observer que la distance entre deux nœuds communs aux deux réseaux est de 11 distances internodales. Pour avoir une correspondance avec la phase  $\beta$  du titane, la même figure a été effectuée pour un réseau cubique centré (Figure VI-3b). On peut observer que l'ensemble des nœuds appartenant à la direction  $[113]$  sont communs aux deux réseaux. De plus,  $[113]$  est un axe de symétrie pour la construction. Enfin, le plan perpendiculaire au plan de la feuille et contenant  $[113]$  est  $(33\bar{2})$ .

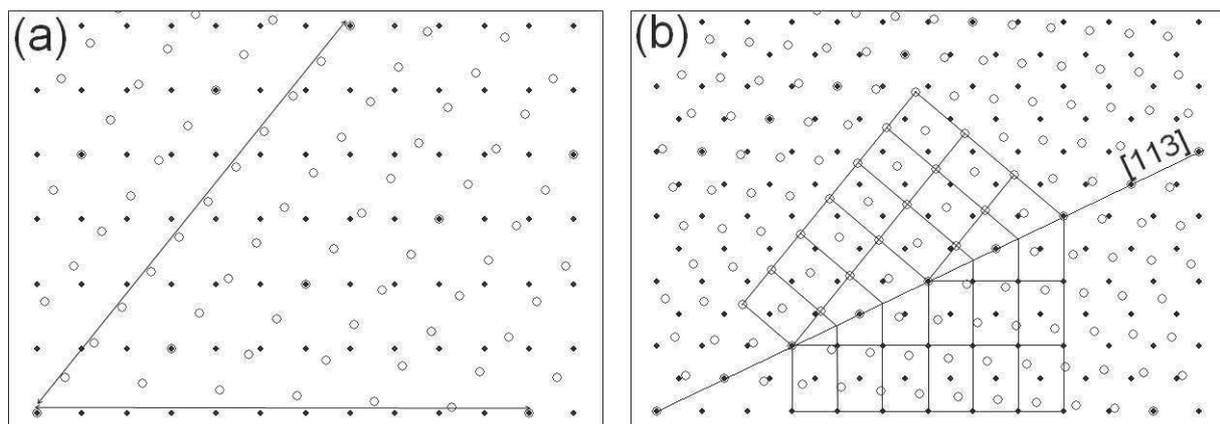


Figure VI-3 Schématisation dans le plan  $(1\bar{1}0)$  d'un joint CSL  $\Sigma 11$  pour un réseau cubique simple (a) et pour un réseau cubique centré (b).

En comparant la Figure VI-3b et la Figure VI-4, on s'aperçoit que ces figures sont en fait équivalentes. Les nœuds noirs et blancs de la Figure VI-3b correspondent respectivement aux nœuds noirs, avant et après maillage, sur la Figure VI-4.

La Figure VI-3b correspond en tous points à la représentation habituelle du système  $\{332\}\langle 113 \rangle$ . La paroi d'une macule  $\{332\}\langle 113 \rangle$  est donc caractérisée par un joint CSL  $\Sigma 11$ .

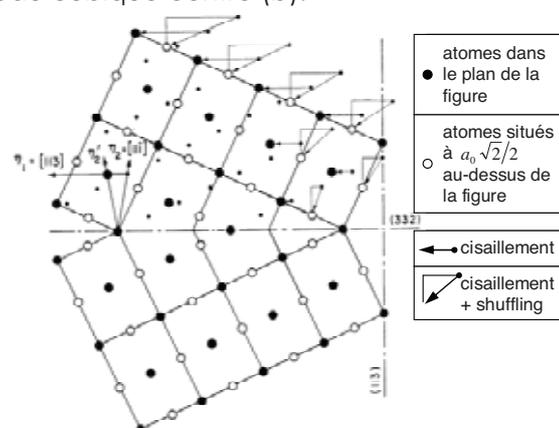


Figure VI-4 Représentation dans un plan  $\{110\}$  du système de maillage  $\{332\}\langle 113 \rangle$  [8]

### 3. Application du critère de Schmid au maclage

#### 3.1. Le maclage : un mécanisme de déformation polaire

Le facteur de Schmid (noté SF pour Schmid Factor) constitue un moyen très simple de déterminer quel système de glissement peut être activé sous l'effet d'une sollicitation mécanique (en traction ou en compression) en ne se basant que sur des considérations géométriques (voir Figure VI-5). Il est calculé en utilisant la formule suivante :

$$SF = \cos \lambda \cos \phi$$

où  $\lambda$  est l'angle entre la direction de sollicitation et la direction de glissement

et  $\phi$  est l'angle entre la direction de sollicitation et la normale au plan de glissement

Les angles sont compris entre  $-180^\circ$  et  $+180^\circ$  et le facteur de Schmid varie entre  $-0,5$  et  $+0,5$ .

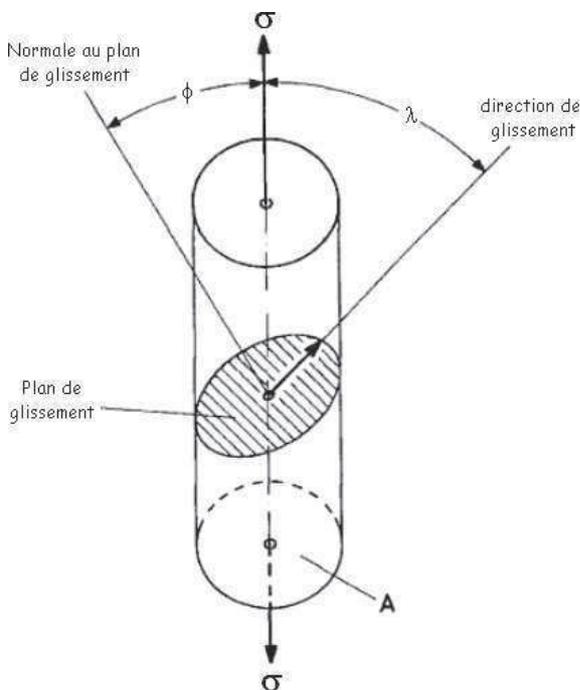


Figure VI-5 Illustration du critère de Schmid appliqué à un monocristal

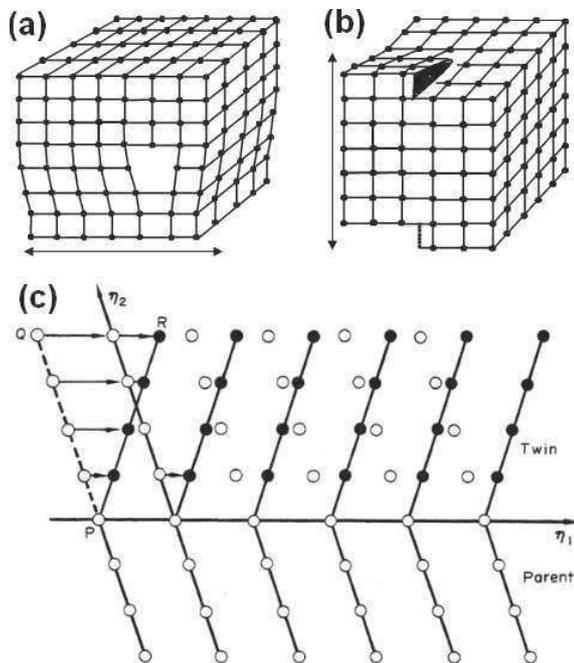


Figure VI-6 Dislocation coin (a), dislocation vis (b) et maclage (c)

Pour le glissement, le signe du facteur de Schmid importe peu, ce qui fait qu'on travaille généralement avec sa valeur absolue. En effet, le glissement est un mécanisme apolaire, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune raison géométrique s'opposant à ce qu'un système de glissement puisse être activé dans un sens ou l'autre (même plan mais vecteur de Burgers de sens opposé) selon la sollicitation mécanique. Ce n'est pas le cas pour le maclage. Par exemple, un cisaillement dans la direction  $-\eta_1$  sur la Figure VI-6c formerait une interface différente et énergétiquement défavorable (on parle parfois d'anti-maclage) [9].

Les deux systèmes de maclage étudiés possèdent chacun 12 variantes possibles. Du point de vue cristallographique, la question se résume ainsi : « *Qu'est ce qui fait que  $(112)[\bar{1}\bar{1}1]$  est un système de maclage et que  $(112)[11\bar{1}]$  n'en est pas un ?* »

Pour répondre à cette question, il est indispensable de faire intervenir le deuxième couple d'invariants ( $K_2, \eta_2$ ) afin d'établir une série de conditions qui doivent être satisfaites pour valider le système de maillage. Sauf mention contraire, dans ce qui suit,  $K$  ne désignera plus le plan invariant mais sa normale.

La Figure VI-7 illustre la déformation d'un demi-cercle provoquée par un cisaillement homogène dans la direction  $\eta_1$  ; le plan  $K_1$  ayant pour normale la direction  $x_3$ .

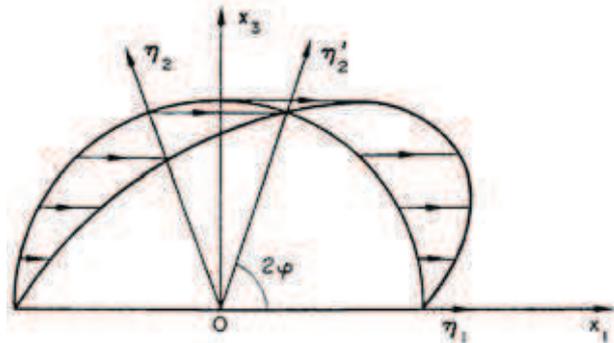


Figure VI-7 Représentation géométrique de la déformation d'un demi-cercle par maillage

Le demi-cercle représenté se trouve ainsi transformé en une demi-ellipse. Par définition, la direction invariante  $\eta_2$  a été réorientée sans subir de distorsion (rotation puis homothétie de rapport 1) pour donner  $\eta'_2$ .

La direction  $\eta'_2$  passe donc nécessairement par l'intersection de la demi-ellipse avec le demi-cercle dont elle est issue.

Cette représentation permet d'établir des conditions importantes sur les éléments de maillage. La première est que d'après la convention établie à la Figure VI-7, l'angle entre  $\eta_2$  et la normale  $K_1$  doit être inférieur en valeur absolue à  $90^\circ$ .

Ensuite, pour que le cisaillement dans la direction  $\eta_1$  puisse être réalisé sans distorsion pour la direction  $\eta_2$ , l'angle entre ces deux directions (au sens vectoriel) doit être nécessairement compris entre  $90^\circ$  et  $180^\circ$ , ce qui implique que le produit scalaire  $\eta_1 \cdot \eta_2$  soit négatif.

Une série de conditions sur les produits scalaires entre plans et directions, récapitulée dans le Tableau VI-1, permet alors de déduire les éléments constituant chacune des 12 variantes d'un système de maillage. Ces conditions ont par la suite été confirmées par un examen approfondi de la littérature [9, 10].

$K_1 \cdot \eta_1 = 0$	$\eta_1$ appartient au plan $K_1$
$K_2 \cdot \eta_2 = 0$	$\eta_2$ appartient au plan $K_2$
$K_1 \cdot \eta_2 > 0$ $\eta_1 \cdot \eta_2 < 0$	d'après Figure VI-7
$K_1 \cdot K_2 = -\eta_1 \cdot \eta_2 > 0$	cette condition qui a été vérifiée sur les systèmes trouvés dans la littérature [10] est plutôt une convention

Tableau VI-1 Conditions à vérifier par un système de maillage

Les éléments des variantes de maillage des systèmes  $\{112\}\langle 111 \rangle$  et  $\{332\}\langle 113 \rangle$  ont été regroupés dans le Tableau VI-2. Leur détermination précise est nécessaire pour pouvoir calculer le facteur de Schmid du maillage tout en tenant compte de sa polarité.

Système {112}<111>				Système {332}<113>			
K1	η1	K2	η2	K1	η1	K2	η2
{112}	<111>	{112}	<111>	{332}	<113>	{112}	<111>
1 1 2	-1 -1 1	-1 -1 2	1 1 1	3 3 2	1 1 -3	1 1 -2	1 1 1
1 2 1	-1 1 -1	-1 2 -1	1 1 1	3 2 3	1 -3 1	1 -2 1	1 1 1
2 1 1	1 -1 -1	2 -1 -1	1 1 1	2 3 3	-3 1 1	-2 1 1	1 1 1
-1 1 2	1 -1 1	1 -1 2	-1 1 1	3 -3 2	1 -1 -3	1 -1 -2	1 -1 1
-1 2 1	1 1 -1	1 2 -1	-1 1 1	3 -2 3	1 3 1	1 2 1	1 -1 1
-2 1 1	-1 -1 -1	-2 -1 -1	-1 1 1	2 -3 3	-3 -1 1	-2 -1 1	1 -1 1
1 -1 2	-1 1 1	-1 1 2	1 -1 1	-3 3 2	-1 1 -3	-1 1 -2	-1 1 1
1 -2 1	-1 -1 -1	-1 -2 -1	1 -1 1	-3 2 3	-1 -3 1	-1 -2 1	-1 1 1
2 -1 1	1 1 -1	2 1 -1	1 -1 1	-2 3 3	3 1 1	2 1 1	-1 1 1
1 1 -2	-1 -1 -1	-1 -1 -2	1 1 -1	3 3 -2	1 1 3	1 1 2	1 1 -1
1 2 -1	-1 1 1	-1 2 1	1 1 -1	3 2 -3	1 -3 -1	1 -2 -1	1 1 -1
2 1 -1	1 -1 1	2 -1 1	1 1 -1	2 3 -3	-3 1 -1	-2 1 -1	1 1 -1

Tableau VI-2 Variantes de maillage établies à partir des conditions du Tableau VI-1

### 3.2. Construction du modèle

Afin de déterminer le facteur de Schmid pour chaque maclé étudiée, il reste simplement à déterminer grâce au logiciel CaRIne l'orientation de la direction de traction  $\vec{T}$  dans le repère du grain parent étudié (en figure inverse de pôles). Ensuite, le calcul du facteur de Schmid pour une variante de maillage se déduit facilement de la formule du produit scalaire :

$$SF = \cos \lambda \cos \phi = \frac{\vec{T} \cdot \vec{\eta}_1}{\|\vec{T}\| \|\vec{\eta}_1\|} \frac{\vec{T} \cdot \vec{K}_1}{\|\vec{T}\| \|\vec{K}_1\|}$$

Ce calcul peut être effectué pour toutes les variantes d'un système de maillage et donne à chaque fois une valeur comprise entre -0,5 et +0,5. Ces valeurs sont atteintes lorsque  $\lambda = 45^\circ + k * 90^\circ$  et  $\phi = 45^\circ + k * 90^\circ$  avec  $k$  un entier.

L'allongement relatif selon la direction de sollicitation mécanique est obtenu par la formule suivante [11] :

$$l/l_0 = \sqrt{1 + 2s \cos \lambda \cos \phi + s^2 \cos^2 \lambda} = \sqrt{1 + 2sSF + s^2 \cos^2 \lambda} .$$

avec  $s$  l'amplitude de cisaillement qui est déterminée par la formule  $s = 2 \cot 2\varphi$  [9] (voir Figure VI-7). L'amplitude de cisaillement  $s$  vaut respectivement  $1/\sqrt{2}$  et  $1/2\sqrt{2}$  pour les systèmes  $\{112\}<111>$  et  $\{332\}<113>$ . Si  $l/l_0 > 1$ , l'activation du système provoque un allongement de l'éprouvette ; si  $l/l_0 < 1$  elle provoquera une contraction.

Les variantes de maillage qui permettent d'obtenir le plus grand allongement sont celles qui ont le plus haut facteur de Schmid positif ; elles sont activées préférentiellement pour accommoder une déformation imposée en traction. Lors d'un essai en compression, les variantes conduisant à la plus grande contraction sont celles qui possèdent le facteur de Schmid négatif le plus élevé en valeur absolue.

### 3.3. Application aux cartographies EBSD

Ce modèle a été appliqué de manière systématique à tous les alliages ayant une microstructure  $\beta$ . Deux exemples représentatifs sont présentés sur le Ti-25Ta-25Nb et le Ti-25Ta-30Nb.

#### 3.3.1. Cas de l'alliage Ti-25Ta-25Nb

Le grain n°1 de la Figure VI-1 a d'abord été orienté avec le logiciel CaRIne à partir des données EBSD pour déterminer les indices de la direction de traction :  $[19 -19 4]$  pour ce grain. Cette direction est ensuite utilisée pour calculer le facteur de Schmid pour chacune des variantes. Les calculs (Tableau VI-3) montrent que seule la variante  $(\bar{3}32)[1\bar{1}\bar{3}]$  possède un facteur de Schmid élevé et positif. Une comparaison de la figure de pôles expérimentale (Figure VI-8) et de celle construite sous CaRIne (Figure VI-9) montre que c'est effectivement la variante  $(\bar{3}32)[1\bar{1}\bar{3}]$  qui a été activée.

	SF	
$(112) [-1 -1 1]$	0,010	
$(121) [-1 1 -1]$	0,201	
$(211) [1 -1 -1]$	0,250	
$(-112) [1 -1 1]$	-0,402	--
$(-121) [1 1 -1]$	0,068	
$(-211) [-1 -1 -1]$	0,068	
$(1-12) [-1 1 1]$	-0,500	--
$(1-21) [-1 -1 -1]$	-0,078	
$(2-11) [1 1 -1]$	-0,078	
$(11-2) [-1 -1 -1]$	0,010	
$(12-1) [-1 1 1]$	0,250	
$(21-1) [1 -1 1]$	0,201	

	SF	
$(332) [1 1 -3]$	-0,008	
$(323) [1 -3 1]$	0,216	
$(233) [-3 1 1]$	0,044	
$(3-32) [1 -1 -3]$	0,276	
$(3-23) [1 3 1]$	-0,317	-
$(2-33) [-3 -1 1]$	-0,317	-
$(-332) [-1 1 -3]$	0,462	++
$(-323) [-1 -3 1]$	-0,304	-
$(-233) [3 1 1]$	-0,304	-
$(33-2) [1 1 3]$	-0,008	
$(32-3) [1 -3 -1]$	0,044	
$(23-3) [-3 1 -1]$	0,216	

Tableau VI-3 Calcul des facteurs de Schmid pour les 12 variantes des deux systèmes de maillage existant ; direction de traction  $[19 -19 4]$

Il existait également des variantes à haut facteur de Schmid pour le système  $\{112\}\langle 111\rangle$  mais celui-ci étant négatif, ce système ne pouvait pas être activé en traction.

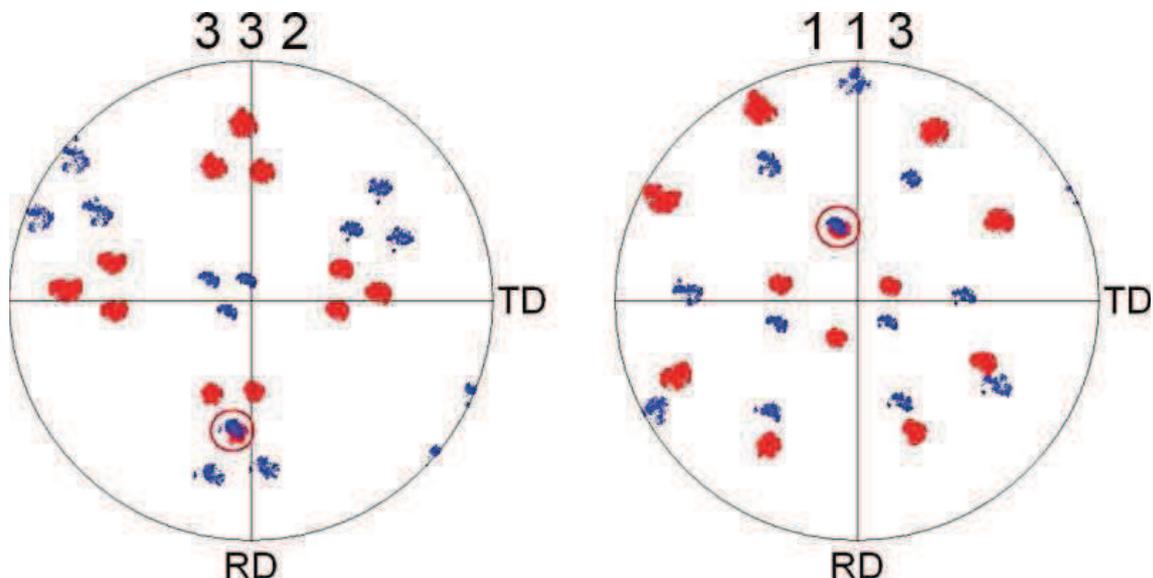


Figure VI-8 Figure de pôles  $\{332\}$  et  $\{113\}$  obtenues sur le grain 1 pour l'alliage Ti-25Ta-25b

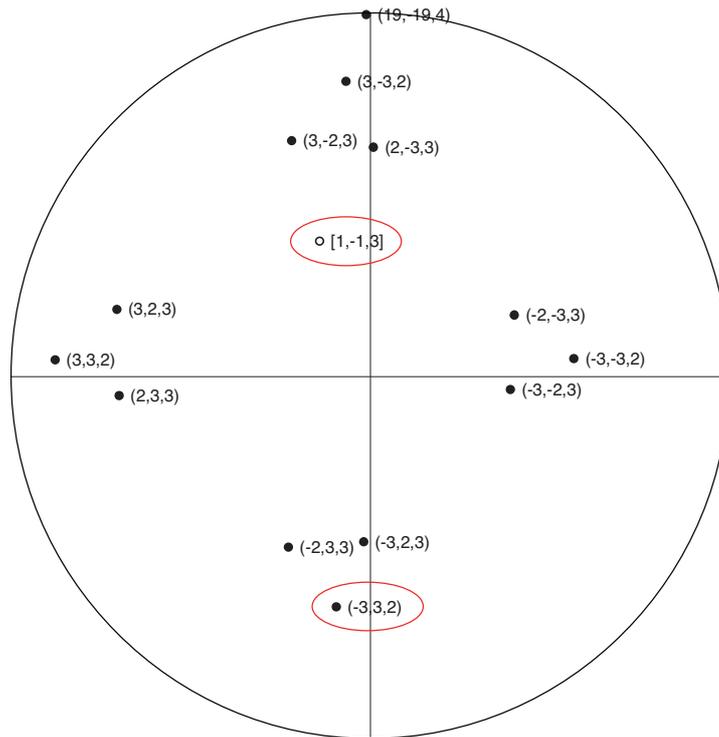


Figure VI-9 Figure de pôle du grain 1 (voir Figure VI-1) sur laquelle les pôles {332} sont représentés ; en rouge le pôle correspondant à la variante de maclage observée en EBSD

### 3.3.2. Cas de l'alliage Ti-25Ta-30Nb

Nous avons utilisé la même approche pour la cartographie EBSD réalisée sur l'alliage Ti-25Ta-30Nb après traction à rupture (Figure VI-10c). On peut observer que dans un même grain, deux variantes du système {332}<113> ont été activées, la première présentant des macles en plus grand nombre.

Le calcul des facteurs de Schmid (Tableau VI-4) montre que deux variantes possèdent un facteur de Schmid élevé :  $(\bar{3}\bar{2}3)[131]$  puis  $(\bar{2}33)[311]$ . D'après la Figure VI-10d, ces pôles correspondent respectivement aux macles 1 et 2 sur les figures de pôles Figure VI-10a et b. Ce grain possédait deux variantes activables et celle qui a été activée le plus souvent est celle qui possède le facteur de Schmid le plus élevé.

	SF	
$(1\ 1\ 2)\ [-1\ -1\ 1]$	0,083	
$(1\ 2\ 1)\ [-1\ 1\ -1]$	-0,410	--
$(2\ 1\ 1)\ [1\ -1\ -1]$	-0,376	-
$(-1\ 1\ 2)\ [1\ -1\ 1]$	0,359	+
$(-1\ 2\ 1)\ [1\ 1\ -1]$	-0,039	
$(-2\ 1\ 1)\ [-1\ -1\ -1]$	-0,160	
$(1\ -1\ 2)\ [-1\ 1\ 1]$	0,339	+
$(1\ -2\ 1)\ [-1\ -1\ -1]$	-0,214	
$(2\ -1\ 1)\ [1\ 1\ -1]$	-0,044	
$(1\ 1\ -2)\ [-1\ -1\ -1]$	0,374	+
$(1\ 2\ -1)\ [-1\ 1\ 1]$	0,037	

	SF	
$(3\ 3\ 2)\ [1\ 1\ -3]$	-0,465	--
$(3\ 2\ 3)\ [1\ -3\ 1]$	0,068	
$(2\ 3\ 3)\ [-3\ 1\ 1]$	0,013	
$(3\ -3\ 2)\ [1\ -1\ -3]$	-0,304	-
$(3\ -2\ 3)\ [1\ 3\ 1]$	0,442	++
$(2\ -3\ 3)\ [-3\ -1\ 1]$	-0,094	
$(-3\ 3\ 2)\ [-1\ 1\ -3]$	-0,267	
$(-3\ 2\ 3)\ [-1\ -3\ 1]$	-0,071	
$(-2\ 3\ 3)\ [3\ 1\ 1]$	0,425	++
$(3\ 3\ -2)\ [1\ 1\ 3]$	0,091	
$(3\ 2\ -3)\ [1\ -3\ -1]$	0,073	

Tableau VI-4 Calcul des facteurs de Schmid pour les 12 variantes des deux systèmes de maclage existant ; direction de traction [8 7 18]



#### 4. Compétition entre systèmes de maclage dans le Ti-25Ta-24Nb

Lors de la caractérisation préliminaire réalisée au Chapitre III, le Ti-25Ta-24Nb s'était distingué par une tendance à un maclage massif, en particulier lorsque les éprouvettes de traction ont subi une déformation cyclique (voir la Figure VI-11a). Les nombreuses macles présentes ont été cartographiées. La présence de joints  $\Sigma 11$  pour certaines macles et  $\Sigma 3$  pour d'autres montre que le maclage massif de cet alliage est dû à l'activation des deux systèmes connus dans les métaux de structure cubique centrée :  $\{112\}\langle 111\rangle$  et  $\{332\}\langle 113\rangle$ . Cet alliage constitue donc un exemple idéal pour étudier la compétition entre ces deux systèmes de maclage.

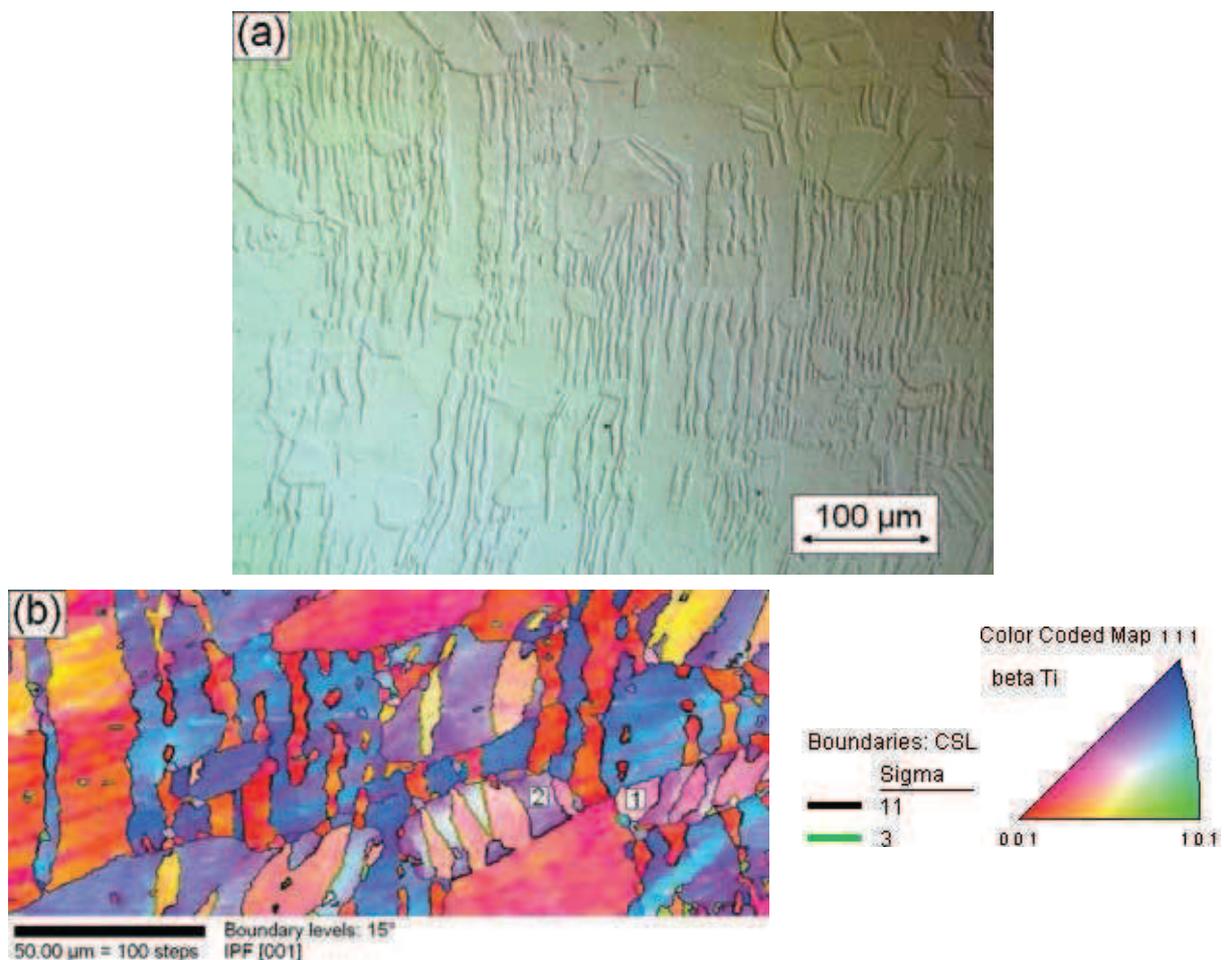


Figure VI-11 Micrographie optique (a) et cartographie EBSD (IPF) (b) réalisées sur le Ti-25Ta-24Nb après essai de traction cyclique

L'approche précédente a été effectuée sur une quinzaine de grains. Pour ne pas alourdir inutilement l'étude, seuls deux grains représentatifs seront analysés en détail.

Il a été constaté expérimentalement que le grain 1 possède une paroi de maclage  $\Sigma 3$  et le système de maclage  $\{112\}\langle 111\rangle$  a été confirmé à partir des figures de pôles. Le grain 2 possède une paroi de maclage  $\Sigma 11$  ce qui correspond au système  $\{332\}\langle 113\rangle$ . Localement, la paroi de maclage du grain 2 passe de  $\Sigma 11$  à  $\Sigma 3$ . Ce phénomène a été attribué à l'importante déformation des grains due à l'essai de traction qui a été mené jusqu'à rupture de l'éprouvette.

Les facteurs de Schmid pour les deux systèmes ont été calculés pour chacun des grains et regroupés dans le Tableau VI-5. La variante ayant été observée sur la cartographie est encadrée en rouge. Pour le grain 1, c'est la variante possédant le facteur de Schmid le plus élevé parmi celles du système  $\{112\}\langle 111\rangle$  qui a été activée. Cependant, certaines variantes du système  $\{332\}\langle 113\rangle$  possèdent un facteur de Schmid tout à fait équivalent et auraient vraisemblablement pu être activées. Pour le grain 2, seule une variante du système  $\{332\}\langle 113\rangle$  avait la possibilité d'être activée, ce qui a été le cas.

Grain 1			Grain 1		
	SF			SF	
(1 1 2) [-1 -1 1]	-0,009		(3 3 2) [1 1 -3]	0,111	
(1 2 1) [-1 1 -1]	0,433	++	(3 2 3) [1 -3 1]	-0,010	
(2 1 1) [1 -1 -1]	0,000		(2 3 3) [-3 1 1]	0,130	
(-1 1 2) [1 -1 1]	-0,241		(3 -3 2) [1 -1 -3]	0,111	
(-1 2 1) [1 1 -1]	0,379	+	(3 -2 3) [1 3 1]	-0,492	--
(-2 1 1) [-1 -1 -1]	-0,095		(2 -3 3) [-3 -1 1]	0,061	
(1 -1 2) [-1 1 1]	-0,398	-	(-3 3 2) [-1 1 -3]	0,412	++
(1 -2 1) [-1 -1 -1]	0,180		(-3 2 3) [-1 -3 1]	-0,336	-
(2 -1 1) [1 1 -1]	-0,369	-	(-2 3 3) [3 1 1]	-0,052	
(1 1 -2) [-1 -1 -1]	-0,085		(3 3 -2) [1 1 3]	-0,034	
(1 2 -1) [-1 1 1]	0,398	+	(3 2 -3) [1 -3 -1]	-0,299	
(2 1 -1) [1 -1 1]	-0,192		(2 3 -3) [-3 1 -1]	0,399	+

Grain 2			Grain 2		
	SF			SF	
(1 1 2) [-1 -1 1]	-0,496	--	(3 3 2) [1 1 -3]	0,230	
(1 2 1) [-1 1 -1]	-0,043		(3 2 3) [1 -3 1]	-0,364	-
(2 1 1) [1 -1 -1]	-0,164		(2 3 3) [-3 1 1]	-0,250	
(-1 1 2) [1 -1 1]	0,010		(3 -3 2) [1 -1 -3]	-0,002	
(-1 2 1) [1 1 -1]	0,297		(3 -2 3) [1 3 1]	0,195	
(-2 1 1) [-1 -1 -1]	0,117		(2 -3 3) [-3 -1 1]	0,062	
(1 -1 2) [-1 1 1]	0,021		(-3 3 2) [-1 1 -3]	-0,023	
(1 -2 1) [-1 -1 -1]	0,250		(-3 2 3) [-1 -3 1]	-0,034	
(2 -1 1) [1 1 -1]	0,198		(-2 3 3) [3 1 1]	0,288	
(1 1 -2) [-1 -1 -1]	-0,367	-	(3 3 -2) [1 1 3]	0,476	++
(1 2 -1) [-1 1 1]	0,144		(3 2 -3) [1 -3 -1]	-0,327	-
(2 1 -1) [1 -1 1]	0,034		(2 3 -3) [-3 1 -1]	-0,252	

Tableau VI-5 Calcul des facteurs de Schmid pour le grain 1 et le grain 2

Ces constatations ont été faites pour chaque grain étudié :

- pour chaque système étudié séparément, c'est la variante ayant le facteur de Schmid le plus élevé qui est activée,
- lorsque qu'une variante du système  $\{112\}\langle 111\rangle$  est activée, le calcul montre souvent que certaines variantes du système  $\{332\}\langle 113\rangle$  possèdent aussi un facteur de Schmid élevé, sans pour autant avoir été activées,
- lorsque le système  $\{332\}\langle 113\rangle$  est activé, aucune variante du système  $\{112\}\langle 111\rangle$  ne possède un facteur lui permettant d'être activée,

On pourra remarquer que certains grains n'ont pas maclé malgré l'existence de variantes favorablement orientées mais ont très certainement subi une déformation par glissement.

Afin d'évaluer la compétition entre les deux systèmes de maclage qui sont activés dans cet alliage, des figures inverses de pôles ont été simulées (Figure VI-12). Pour chaque orientation de la direction de traction, le facteur de Schmid a été calculé pour chacune des 12 variantes de chaque système. Sur la Figure VI-12, la plus haute valeur pour chaque système est représentée en fonction de l'orientation de la direction de traction dans le repère cristallographique d'un grain. On peut constater que les domaines favorables au système  $\{112\}\langle 111\rangle$  et ceux favorables à  $\{332\}\langle 113\rangle$  sont remarquablement complémentaires, ce qui explique que presque n'importe quel grain a la possibilité de macler dans le cas où ces deux systèmes coexistent.

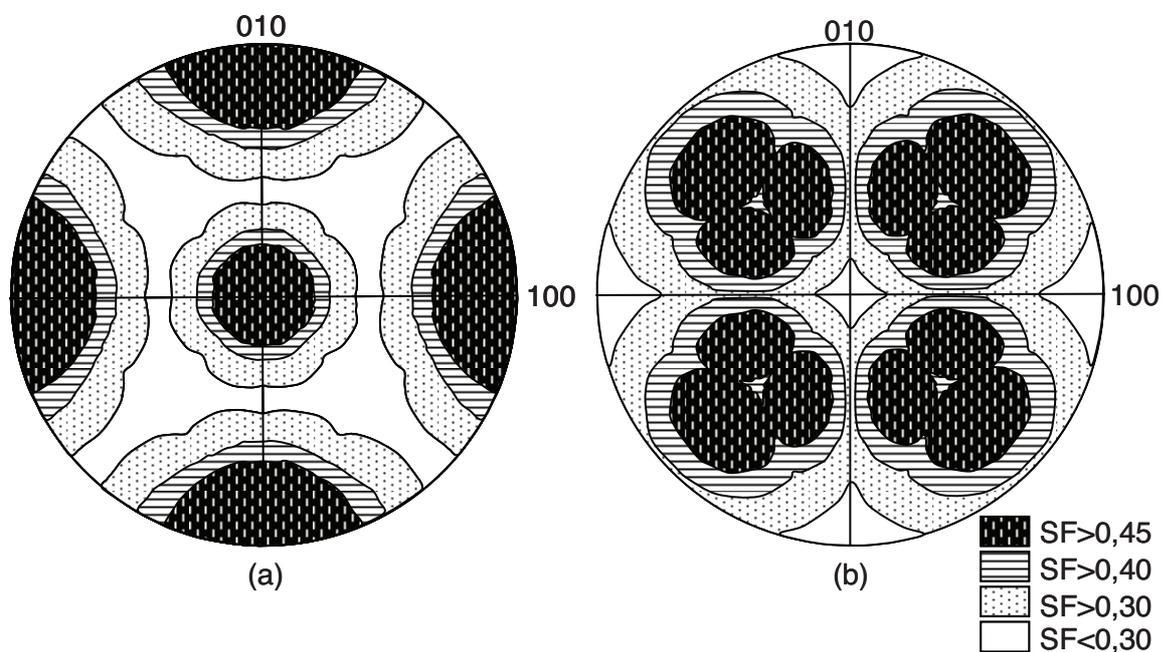


Figure VI-12 Valeur maximale du facteur de Schmid en fonction de la direction de traction pour le système  $\{112\}\langle 111\rangle$  (a) et le système  $\{332\}\langle 113\rangle$  (b). Représentation en figure inverse de pôles.

Ainsi,

- lorsque la direction de traction est proche de  $\langle 100\rangle$ , c'est le système de maclage  $\{112\}\langle 111\rangle$  qui sera activé
- lorsque la direction de traction est proche de  $\langle 111\rangle$ , c'est le système de maclage  $\{332\}\langle 113\rangle$  qui sera activé
- lorsque les deux systèmes possèdent des facteurs de Schmid équivalents, l'expérience montre que le système  $\{112\}\langle 111\rangle$  est préférentiellement activé.

La contrainte critique de cisaillement résolue (CRSS) est donc plus faible pour le système  $\{112\}\langle 111\rangle$ , tout en restant très proche de la CRSS du système  $\{332\}\langle 113\rangle$ . Cependant, la quantité d'angle solide correspondant à un haut facteur de Schmid est plus importante pour le système  $\{332\}\langle 113\rangle$ , ce qui fait que pour une orientation cristallographique prise au hasard, le système  $\{332\}\langle 113\rangle$  a plus de chances de se trouver seul en position pour être activé. En conséquence, l'existence d'une texture cristallographique peut également jouer un rôle fondamental quant à l'activation préférentielle d'un système de maclage par rapport à l'autre.

## 5. Microscopie électronique en transmission

L'étude des mécanismes de déformation en microscopie électronique en transmission a été réalisée sur l'alliage superélastique Ti-25Ta-25Nb. Des essais de traction *in situ* ont été réalisés sur des micro-éprouvettes. Un des objectifs de ces essais était d'observer en direct la transformation martensitique sous l'effet de la contrainte appliquée mais cette transformation n'a jamais été observée lors de nos essais.

L'observation d'échantillons *post mortem* a apporté des éléments de réponse concernant cette absence de transformation sous contrainte.

### 5.1. Etude du glissement

Lors des essais de traction *in situ* dans un MET, seul le glissement de dislocations a été observé. Un exemple est donné sur la Figure VI-13 où l'étalement d'une boucle (notée 1) est visible : entre l'image a et b, les segments coins de la boucle émergent à la surface de l'échantillon et seuls les deux segments vis se propagent ensuite sous l'action de la contrainte appliquée. Le mouvement d'une dislocation individuelle, notée 2, peut aussi être observé : sur chaque image, la position de la dislocation sur l'image précédente est indiquée par une ligne en pointillés et le sens de déplacement indiqué par une flèche ; sur l'image d, cette dislocation est sortie du champ d'observation. Entre chaque image, cette dislocation a un mouvement assez continu représentatif du mouvement de toutes les dislocations observées.

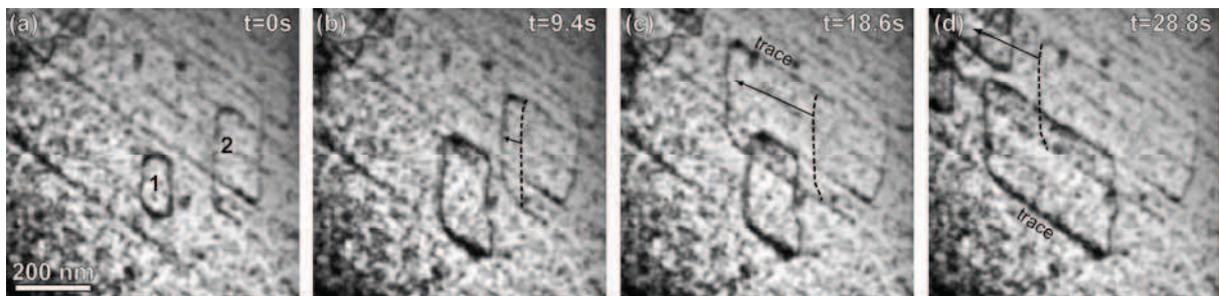


Figure VI-13 Etalement d'une boucle de dislocations (notée 1) et mouvement d'une dislocation (notée 2) observés durant un essai de traction *in situ*

Toutes les dislocations observées ont un vecteur de Burgers de type  $a/2\langle 111 \rangle$  qui a été déterminé par le critère d'invisibilité  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}=0$ . Comme illustré sur la Figure VI-13, ces dislocations sont rectilignes et de caractère vis. Les traces de glissement ont permis de déterminer qu'elles glissent toutes dans la même famille de plans  $\{110\}$ . Ces traces sont rectilignes ce qui montre une absence de glissement dévié.

La déformation plastique est donc assurée par le glissement de segments vis de dislocations  $a/2\langle 111 \rangle$  comme cela est observé dans différents métaux de structure cubique centré et les alliages de titane  $\beta$ -métastables [12, 13].

## 5.2. Instabilité de la martensite sous le faisceau d'électrons

Des observations ont été réalisées sur des échantillons prélevés dans des éprouvettes de traction après une déformation de 2%, c'est-à-dire juste au début de la déformation irréversible. De la martensite résiduelle créée sous contrainte est alors présente dans la majorité des grains. Par exemple, la Figure VI-14 montre un grain de phase  $\beta$  contenant des aiguilles de martensite (champ sombre réalisé avec un spot de diffraction dû à la phase  $\alpha''$ ).

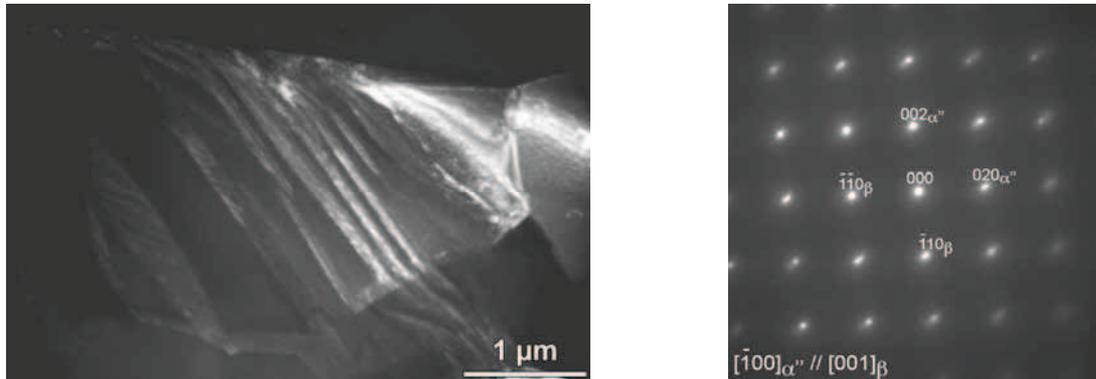


Figure VI-14 Image en champ sombre de la phase martensitique  $\alpha''$  dans un grain  $\beta$  et cliché de diffraction associé montrant la relation d'orientation entre les deux phases

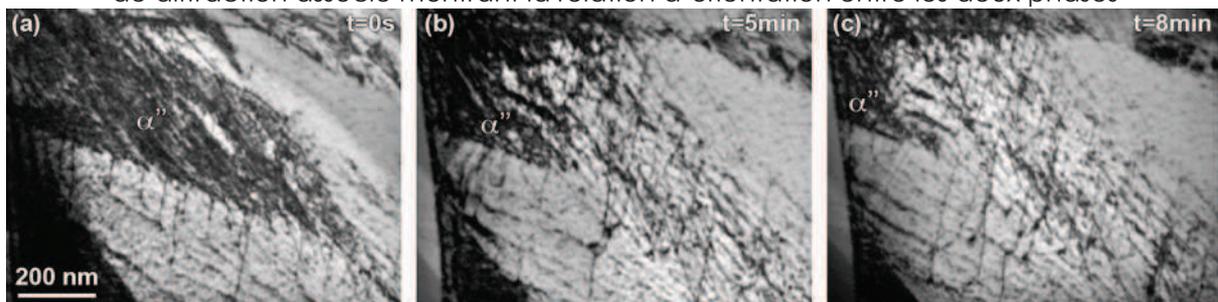


Figure VI-15 Disparition de la phase martensitique  $\alpha''$  sous le faisceau d'électrons accompagnée d'émission et propagation de dislocations dans la phase  $\beta$ .

Mais cette martensite  $\alpha''$  créée lors de l'essai de traction est très instable sous le faisceau d'électrons et disparaît en général très rapidement ce qui complique son observation. Lors de l'observation, toute la martensite présente dans le grain de la Figure VI-14 disparaît comme le montre la Figure VI-15 où la même partie de ce grain est imagée à différents temps. Cette disparition s'accompagne de l'émission et la propagation d'un grand nombre de dislocations dans la phase  $\beta$ . Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que cet échantillon est observé au début de sa déformation irréversible : la martensite créée sous contrainte n'est plus totalement réversible à ce stade de la déformation car elle a vraisemblablement commencé à se déformer plastiquement ce qui bloque son retour lorsque la contrainte est relâchée. Le faisceau d'électrons apporte alors suffisamment d'énergie pour déstabiliser cette phase et provoquer sa réversion en phase  $\beta$ . Les dislocations présentes dans la martensite et/ou aux interfaces avec la phase  $\beta$  se retrouvent alors libérées dans la phase  $\beta$  et se propagent pour accommoder les contraintes générées par cette transformation martensitique inverse. Si nous avons observé un échantillon déformé à un stade plus avancé, il est probable que la martensite n'aurait pas disparu sous le faisceau car elle aurait été stabilisée par une plus grande quantité de déformation accumulée (dislocations ou macles par exemple).

## 6. Conclusion

Les alliages étudiés sont donc le siège de nombreux mécanismes de déformation : transformation martensitique sous contrainte ou réorientation de la martensite autoaccommodante, maclage, glissement.

L'EBSD est un outil bien adapté pour étudier le maclage et a permis d'identifier le plus souvent le système de maclage  $\{332\}\langle 113\rangle$ . Le maclage massif observé sur le Ti-25Ta-24Nb est en fait dû à la possibilité d'activer deux systèmes de maclage :  $\{332\}\langle 113\rangle$  et  $\{112\}\langle 111\rangle$ .

Un ensemble de règles a été déterminé pour pouvoir appliquer le critère de Schmid en tenant compte de la polarité du maclage. Ce critère s'est montré être un outil suffisant pour connaître les variantes activables pour un système donné, et ce pour toutes les compositions étudiées.

Pour le Ti-25Ta-24Nb, le maclage massif a été expliqué en calculant le facteur de Schmid pour toutes les directions de traction possibles. Pour les deux systèmes observés, les domaines d'orientation cristallographique correspondant à un haut facteur de Schmid en traction sont complémentaires, ce qui explique le maclage de la quasi-totalité des grains.

Pour les alliages possédant plusieurs systèmes de maclage, la chronologie de leur activation pourrait être étudiée par des essais *in situ* en MEB-EBSD.

Les essais de traction *in situ* en MET ont permis de mettre en évidence du glissement de type  $\{110\}\langle 111\rangle$  qui a été déjà observé dans d'autres matériaux cubiques centrés. Les caractérisations *post mortem* ont mis en évidence que la martensite induite sous contrainte est déstabilisée sous le faisceau d'électrons. La déformation associée à cette transformation inverse est alors accommodée par du glissement de dislocations. Ceci explique vraisemblablement l'absence de transformation martensitique lors de nos essais de traction *in situ*.

## Références bibliographiques

1. X.H. Min, S. Emura, N. Sekido, T. Nishimura, K. Tsuchiya and K. Tsuzaki, *Effects of Fe addition on tensile deformation mode and crevice corrosion resistance in Ti-15Mo alloy*. Materials Science and Engineering: A. **527** (10-11): p. 2693.
2. B. Jaoul, *Etude de la plasticité et application aux métaux*, ed. E.d.m.d. Paris. 2008, Paris.
3. T. Sawai and A. Hishinuma, *Twin intersection in tensile deformed [gamma]-TiAl intermetallic compounds*. Journal of Physics and Chemistry of Solids. **66** (2-4): p. 335.
4. E. Bertrand, P. Castany, I. Péron and T. Gloriant, *Twinning system selection in a metastable [beta]-titanium alloy by Schmid factor analysis*. Scripta Materialia. **64** (12): p. 1110.
5. S. Hanado and O. Izumi, *Correlation of tensile properties, deformation modes, and phase stability in commercial beta-phase titanium alloys*. Metallurgical Transactions A, 1987. **48A**: p. 265-271.
6. S. Hanada and O. Izumi, *Transmission electron microscopic observations of mechanical twinning in metastable beta titanium alloys*. Metallurgical Transactions A, 1986. **17A**: p. 1409-1420.
7. M. Oka and Y. Taniguchi, *{332} deformation twins in a Ti-15.5 pct V alloy*. Metallurgical Transactions A, 1979. **10A**: p. 651-653.
8. R.H. Richman, *The diversity of twinning in body-centered cubic structures*, in *Deformation twinning*. 1964, Gordon and Breach: New-York.
9. J.W. Christian and S. Mahajan, *Deformation twinning*. Progress in Materials Science, 1995. **39** (1-2): p. 1.
10. J.W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. 2002, Oxford: Pergamon.
11. B. Jaoul, *Etude de la plasticité et application aux métaux*, ed. E.d. mines. 1965, Paris.
12. P. Castany, M. Besse and T. Gloriant, *Dislocation mobility in gum metal beta - titanium alloy studied via in situ transmission electron microscopy*. Physical Review B, 2011. **84** (2): p. 020201.
13. M. Besse, P. Castany and T. Gloriant, *Mechanisms of deformation in Gum Metal TNTZ-O and TNTZ titanium alloys: A comparative study on the oxygen influence*. Acta Materialia, 2011. **in press**.

## Conclusion générale et Perspectives

L'objectif de ce travail était l'étude de nouveaux alliages de titane  $\beta$ -métastables pour des applications biomédicales. Le travail qui a été réalisé comporte un volet expérimental important avec l'élaboration et la caractérisation de nouveaux alliages mais aussi un travail de fond sur la compréhension des relations entre les microstructures et les différents mécanismes de déformation, élastiques et plastiques, observés dans cette famille d'alliages.

Ce travail s'inscrit dans la continuité d'une thématique en plein développement dans notre laboratoire. Aussi, j'ai eu la chance de pouvoir m'appuyer entre autres sur un protocole d'élaboration et de traitements thermo-mécaniques des alliages abouti, sur des essais de traction sur des éprouvettes normalisées pour la caractérisation mécanique ou encore sur un protocole de préparation des échantillons pour les analyses EBSD qui n'est jamais évident à mettre en place, en particulier pour les alliages de titane.

La mise en place des essais de traction cycliques a permis une caractérisation plus avancée des propriétés spécifiques des alliages superélastiques et à mémoire de forme. Pour cela, une méthode spécifique a été développée sur le logiciel de pilotage et d'acquisition de données.

En s'appuyant sur une recherche bibliographique poussée, la cristallographie de l'insaisissable phase  $\alpha''$  a pu être comprise, ce qui a permis de l'indexer sans ambiguïté sur les diffractogrammes réalisés aux rayons X. Son implication dans l'effet superélastique et l'effet mémoire de forme des alliages étudiés au cours de cette thèse a été clairement mise en évidence.

La caractérisation des effets superélastiques et mémoire de forme par analyse mécanique dynamique (DMA) constitue une nouveauté dans notre laboratoire. Deux protocoles expérimentaux ont été mis en place : le premier combinant la machine de traction et la DMA a permis de déterminer les caractéristiques de l'effet mémoire de forme (températures et amplitude du retour en forme) ; le second a permis de déterminer l'évolution des températures caractéristiques ( $M_s$ ,  $M_f$ , etc) en fonction de la contrainte appliquée sur un alliage superélastique. Ce protocole expérimental a également permis l'étude de l'effet amortissant de cette catégorie d'alliages.

La technique EBSD s'est avérée être particulièrement adaptée à la caractérisation des macles de déformation à une échelle mésoscopique. En se basant sur des mesures de désorientation spécifiques, deux systèmes de maillage ont pu être identifiés et le critère de Schmid a ensuite été adapté au maillage pour modéliser l'activation des variantes de maillage lors des essais de traction.

Grâce à l'utilisation de toutes ces techniques expérimentales, de nombreux résultats ont été obtenus.

Parmi tous les alliages de type Ti-25Ta-xNb que nous avons élaborés, six alliages ont été retenus pour être présentés dans ce mémoire. La caractérisation structurale et mécanique a permis de relier les propriétés mécaniques de ces alliages à leurs microstructures. Ils ont ainsi été classifiés en fonction de leurs propriétés superélastiques ou de mémoire de forme (Chapitre III). Toutes ces caractéristiques ainsi que les mécanismes de déformation identifiés sont regroupés dans le Tableau 1.

La première catégorie d'alliages (Ti-25Ta-(24-25)Nb) possède des propriétés superélastiques. Cet effet est dû à la déstabilisation de la microstructure  $\beta$  de trempe en martensite  $\alpha''$  sous l'effet de la contrainte imposée lors des essais mécaniques. Il s'est traduit sur les courbes de traction par un régime élastique en deux parties séparées par un plateau en contrainte et une déformation recouvrable importante lors des essais cycliques. Par la suite, ces alliages se sont déformés plastiquement par glissement et par maclage. Compte tenu de leur texture, les performances surperélastiques de ces alliages sont comparables à celles trouvées dans la littérature pour les alliages Ti-Nb.

La seconde catégorie d'alliages (Ti-25Ta-(20-22-23)Nb) est constituée des alliages à mémoire de forme. Tout comme pour les alliages superélastiques, les courbes de traction mettent en évidence un comportement mécanique spécifique avec un plateau en contrainte situé avant le domaine plastique. Cependant, la microstructure initiale a été clairement identifiée par microscopie optique et diffraction des rayons X comme étant composée complètement (ou essentiellement pour le Ti-25Ta-23Nb) de martensite  $\alpha''$  sous forme autoaccommodante. Le plateau en contrainte observé sur les courbes de traction est cette fois-ci dû à la réorientation de la martensite sous l'effet de la contrainte, ce qui a été confirmé par un faible retour élastique lors des essais cycliques.

La frontière entre la première et la seconde catégorie, c'est-à-dire entre l'alliage Ti-25Ta-24Nb et l'alliage Ti-25Ta-23Nb semble perméable car tous deux ont une microstructure composée de phase  $\beta$  et de martensite  $\alpha''$ .

Le dernier alliage étudié (Ti-25Ta-30Nb) est quant à lui composé de phase  $\beta$  mécaniquement stable et de phase  $\beta'$  qui, d'après la littérature, est de taille nanométrique. Cet alliage possède un comportement mécanique tout à fait conventionnel pour un alliage beta.

La microstructure de l'alliage Ti-25Ta-20Nb a ensuite été observée au MET (Chapitre IV). Outre la microstructure d'autoaccommodation de la martensite qui avait déjà été observée dans la littérature, un phénomène non-conventionnel a attiré notre curiosité : la présence de pseudo-parois d'antiphase au sein de lattes de martensite qui est, rappelons-le, non ordonnée. Parmi les deux mécanismes de formation de ces parois proposés dans la littérature, notre préférence va à celui basé sur le mécanisme de Burgers, plus simple, plus généraliste et n'étant pas basé sur des hypothèses invérifiables.

Les températures caractéristiques des alliages à mémoire de forme ont été déterminées. On observe un retour en forme complet mais à des températures qui sont vraisemblablement trop élevées pour envisager une utilisation dans le domaine médical. Les essais de répétabilité ont montré que cet effet ne pouvait fonctionner qu'une seule fois en l'état car la microstructure après le retour en forme n'est plus composée de martensite  $\alpha''$  autoaccommodante comme l'on s'y attendait mais de phase  $\beta$ . Deux causes ont été mises en évidence : la formation de phase  $\omega_{iso}$  lors du chauffage et l'influence de la vitesse de refroidissement.

A notre connaissance, aucune étude n'a mentionné l'influence de la vitesse de refroidissement (depuis une température aussi basse que 300°C) sur la stabilité de la phase  $\alpha''$  de trempe. Ce phénomène est à mettre en perspective avec le fait que les microstructures observées pour les alliages à mémoire de forme sont en désaccord avec la carte de Morinaga (conclusion du Chapitre III). En effet, cette cartographie prédisait une microstructure biphasée pour l'ensemble de cette catégorie alors que ce ne fut le cas que pour l'alliage Ti-25Ta-23Nb.

La transformation martensitique sous contrainte dans l'alliage superélastique Ti-25Ta-25Nb a ensuite été caractérisée par DMA (Chapitre V). Une corrélation a été faite entre les courbes statiques et les courbes dynamiques et l'utilisation d'éprouvettes de traction avec un dimensionnement adapté a permis d'obtenir des résultats quantitatifs cohérents avec les microstructures et les propriétés mécaniques précédemment obtenues sur cet alliage. Cette analyse a également montré que l'établissement d'une définition des températures caractéristiques de la transformation martensitique adaptée n'est pas évident. En effet, une partie minoritaire de la transformation martensitique s'opère sur un domaine de température très large et la prise en compte de l'ensemble de ce domaine conduit à un écart  $M_s-M_f$  qui approche les 80°C alors que la grande majorité de la transformation martensitique ne se déroule que sur un intervalle d'environ 40°C. Il est donc préférable pour cette famille d'alliages de chercher à évaluer l'évolution de  $M_{max}$  (déterminée par le minimum en module d'Young) en fonction de la contrainte appliquée. Ainsi, c'est en travaillant avec cette température  $M_{max}$  que nous avons trouvé une corrélation entre les mesures effectuées en DMA et le plateau en contrainte sur les courbes de traction de cet alliage.

Les essais dynamiques ont aussi mis en évidence l'effet amortissant lié à la transformation martensitique. Une deuxième source d'amortissement a été mise en évidence à plus basse température et est liée à la réorientation réversible de la martensite sous l'effet de la contrainte dynamique. Les effets de ces deux sources d'amortissement sont en fait visibles sur les courbes de traction par une non-superposition des courbes de charge et de décharge lors des essais cycliques, que ce soit pour les matériaux superélastiques (cas du Ti-25Ta-25Nb à température ambiante) ou pour les alliages à mémoire de forme (cas du Ti-25Ta-25Nb à basse température ou du Ti-25Ta-20Nb à température ambiante). Pour certaines contraintes, une troisième source d'amortissement a vraisemblablement été détectée, sans que nous ayons pu réellement en identifier la cause.

Concernant les mécanismes de déformation plastique, l'EBSID a permis de mettre en évidence deux systèmes de maclage : le système  $\{112\}\langle 111\rangle$  rencontré dans les métaux cubiques centrés stables et le système  $\{332\}\langle 113\rangle$  qui est spécifique des alliages cubiques centrés métastables (Chapitre VI). Le critère de Schmid s'est révélé être un outil remarquablement prédictif pour identifier les macles observées par EBSID. Le maclage massif du Ti-25Ta-24Nb a été expliqué par la coexistence des deux systèmes de maclage dans le même alliage, ce qui signifie que la contrainte critique résolue de cisaillement (CRSS) de ces deux systèmes est très proche et du même ordre de grandeur ou inférieure à celle du glissement. Dans ce cas précis, la CRSS du système  $\{112\}\langle 111\rangle$  est légèrement inférieure car il a été observé qu'à facteur de Schmid équivalent, ce système était expérimentalement activé. En généralisant le calcul du facteur de Schmid à toutes les directions de traction possibles, nous avons montré que les deux systèmes de maclage précédemment cités ont des domaines de haut facteur de Schmid complémentaires et qui couvrent quasiment la totalité des orientations possibles pour la direction de traction.

Les essais de traction *in situ* réalisés au MET sur le Ti-25Ta-25Nb n'ont mis en évidence qu'un seul mécanisme de déformation, le glissement. Parmi les raisons pouvant expliquer l'absence de transformation martensitique, nous avons remarqué sur les échantillons *post mortem* que la martensite induite sous contrainte était extrêmement instable et que le faisceau électronique suffit à apporter l'énergie nécessaire pour déclencher la transformation martensitique inverse. Il a été observé que le champ de contraintes local engendré par cette transformation est accommodé par le glissement de dislocations.

De nombreuses caractérisations par microscopie électronique en transmission restent à faire et permettraient de mieux comprendre la transformation  $\beta/\alpha''$  et les trois jours intenses de manipulation au CEMES n'ont pas permis de répondre à toutes les questions. Des observations effectuées avec un faisceau électronique moins intense permettraient sans doute d'éviter la disparition de la martensite pendant l'observation. Il serait aussi extrêmement intéressant de chauffer un alliage à mémoire de forme pour observer *in situ* la transformation martensitique inverse et confirmer l'instabilité de cette phase  $\alpha''$ .

A la fin de cette thèse, les phénomènes mis en jeu lors de la transformation de la phase  $\beta$  en martensite  $\alpha''$  de trempe ne sont pas encore complètement compris. L'influence de la vitesse de refroidissement sur cette transformation doit nécessairement être étudiée plus en profondeur pour pouvoir envisager l'élaboration d'alliages à mémoire de forme ayant une température de retour en forme proche de la température du corps humain. Il semble également utile d'ajouter un élément à nos alliages à mémoire de forme pour éviter la formation de la phase  $\omega_{iso}$  qui inhibe le retour à une microstructure martensitique à température ambiante. D'après la littérature, l'étain ou l'oxygène seraient de bons candidats. Il a également été observé que ces alliages possèdent une ductilité plus élevée que les alliages superélastiques (voir Tableau 1). Il est vraisemblable que la martensite  $\alpha''$  soit sujette au maclage comme la phase  $\beta$ , mais ce sujet s'avère plus complexe tant au niveau théorique qu'au niveau expérimental. Faute de temps, ce sujet n'a pas pu être étudié dans le cadre de cette thèse.

Enfin, la caractérisation mécanique d'alliages pour applications biomédicales passe nécessairement par des essais de fatigue qui sont d'ores et déjà envisagés par l'équipe.

Alliage	Microstructure à l'état recristallisé	Propriétés mécaniques (traction vraie)					Propriétés spéciales	Systèmes de Maillage
		$\sigma_c$ (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	A (%)	$E_{sec}$ (GPa)		
Ti-25Ta-20Nb	$\alpha''$	352	461	668	27	63	Mémoire de forme (205-232°C)	non caractérisé
Ti-25Ta-22Nb	$\alpha''$	303	484	667	23	67	Mémoire de forme (169-193°C)	non caractérisé
Ti-25Ta-23Nb	$\alpha''$ (+ $\beta$ minoritaire)	271	491	623	20	60	Mémoire de forme (125-147°C)	non caractérisé
Ti-25Ta-24Nb	$\beta$ (+ $\alpha''$ minoritaire)	259	496	616	18	53	Superélastique	$\{332\}\langle 113 \rangle$ $\{112\}\langle 111 \rangle$
Ti-25Ta-25Nb	$\beta$	240	497	589	15	48	Superélastique	$\{332\}\langle 113 \rangle$
Ti-25Ta-30Nb	$\beta$ (+ $\beta'$ )	---	450	557	17	61	---	$\{332\}\langle 113 \rangle$

Tableau 1 Microstructure, propriétés mécaniques et mécanismes de déformation des alliages étudiés