



**HAL**  
open science

# Caractérisations mécanique et microstructurale de nouveaux alliages de titane présentant une transformation martensitique pour la réalisation d'endoprothèses vasculaires

Gaëtan Cabon

► **To cite this version:**

Gaëtan Cabon. Caractérisations mécanique et microstructurale de nouveaux alliages de titane présentant une transformation martensitique pour la réalisation d'endoprothèses vasculaires. Matériaux. INSA de Rennes, 2021. Français. NNT : 2021ISAR0029 . tel-04468964

**HAL Id: tel-04468964**

**<https://theses.hal.science/tel-04468964>**

Submitted on 20 Feb 2024

**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 DE DOCTORAT DE

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES  
APPLIQUEES RENNES

ECOLE DOCTORALE N° 596  
*Matière, Molécules, Matériaux*  
Spécialité : *Science des Matériaux*

Par : **Gaëtan CABON**

## **Caractérisations mécanique et microstructurale de nouveaux alliages de titane présentant une transformation martensitique pour la réalisation d'endoprothèses vasculaires**

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 30.11.2021  
Unité de recherche : ISCR UMR 6226  
Thèse N° : 21ISAR 29 / D21 - 29

### **Rapporteurs avant soutenance :**

**Nathalie GEY**  
Chargée de Recherche CNRS HDR, Université de  
Lorraine

**Bernard VIGUIER**  
Professeur des Universités, INP-ENSIACET Toulouse

### **Composition du Jury :**

**Jean-Bernard VOGT**  
Professeur des Universités, Ecole Nationale Supérieure de Chimie  
de Lille / Examineur / Président du jury

**Nathalie GEY**  
Chargée de Recherche CNRS HDR, Université de Lorraine /  
Rapporteur

**Bernard VIGUIER**  
Professeur des Universités, INP-ENSIACET Toulouse / Rapporteur

**Doña GORDIN**  
Maître de Conférences HDR, INSA de Rennes / Co-encadrante de  
thèse

**Philippe CASTANY**  
Maître de Conférences HDR, INSA de Rennes / Co-encadrant de  
thèse

**Thierry GLORANT**  
Professeur des Universités, INSA de Rennes / Directeur de thèse



**Caractérisations mécanique et microstructurale de  
nouveaux alliages de titane présentant une  
transformation martensitique pour la réalisation  
d'endoprothèses vasculaires**

Gaëtan Cabon







# Remerciements

Cette thèse se conclut après trois années passées au sein de l'équipe de Chimie Métallurgie de l'INSA de Rennes, appartenant à l'unité mixte de recherche de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR CNRS 6226). Elle a été menée sous la direction de Thierry Gloriant, que je remercie grandement de m'avoir donné l'opportunité de réaliser ces travaux. Je me souviendrai de ce 26 Janvier 2018, lorsqu'après mon dernier examen à l'INSA, en tant qu'élève-ingénieur, je suis venu au bâtiment 11 pour discuter des sujets de thèse. Evidemment, je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude à Philippe Castany pour son aide lors de mes expériences ainsi que pour son grand sens critique. J'ai énormément appris à ses côtés. Merci pour toutes ces séances au MET ! A Doïna Gordin, je tiens à lui témoigner toute mon amitié. Ces trois années n'auraient pas été les mêmes sans son humeur joviale, très communicative.

Je voudrais remercier Monsieur Jean-Bernard Vogt de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Son regard avisé et ses conseils m'ont été précieux afin d'analyser les fractographies menées. Pour leurs remarques pertinentes et nos discussions, je remercie aussi vivement Madame Nathalie Gey ainsi que Monsieur Bernard Viguié.

Evidemment, une thèse n'est pas un travail que l'on réalise seul, dans son coin... Aussi, je remercie toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont participé à ce travail.

Pour la gestion des tâches administratives, les expériences de chimie, la préparation d'échantillons, les traitements thermiques, le polissage ainsi que pour les différents essais mécaniques, je tiens à souligner l'aide de Nadine Brié, Isabelle Morlais, Sandrine Geffroy et Denis Laillé. Cette thèse aura été l'occasion pour moi de donner des cours de travaux pratiques. Pour leur aide, j'exprime toute ma reconnaissance à mes anciennes professeures, devenues des collègues de laboratoire : Isabelle Thibon, Amélie Fillon et Maryline Cornen. Toutes les trois m'ont donné envie d'étudier la métallurgie. Je retiendrai d'elles leur pédagogie, leur humour ainsi que nos discussions. Egalement, pour leur gentillesse, je remercie Henry Francillette ainsi que Yvan Bedouin.

Pour les expériences menées conjointement, je souhaite remercier les équipes de l'Académie Roumaine de Bucarest ainsi que les équipes de l'INSERM de Lille. Pour de magnifiques cartographies EBSD obtenues, je salue le travail d'Emmanuel Bertrand.

A mes voisins du bureau 027, collègues doctorants et amis, je voudrais remercier Hamza Jabir pour ses conseils lors de mon début de thèse ainsi que Ying Zhou et Etienne Lefrançois. Durant deux années, j'ai ri, discuté et partagé mes opinions, sur des sujets scientifiques ou non, avec Jingjun Gao. Egalement, ces années ont été marquées par la présence d'un autre thésard... et non des moindres ! Merci à Hugo Schaal, pour sa jovialité, son humour, son exubérance, nos discussions et tous nos repas partagés, notamment à La Hublais. C'est un petit rituel des derniers

mois qui a permis de se retrouver entre thésards, avec Thibaud Choquet. Je n'ai alors pu échanger qu'un seul repas à la crêperie avec Tianyu Jia. Son enthousiasme et sa débrouillardise ne font aucun doute. J'espère que ce « rituel » saura trouver écho chez les prochaines générations de thésards du bureau 027 et je leur souhaite, d'ores et déjà, bon courage ! Je tiens aussi à remercier tous les stagiaires qui sont passés au laboratoire, et tout particulièrement ceux avec qui j'ai partagé mon bureau : Adrien Redon, Jorge Salgado et Damien Rubini. Certains sont déjà en thèse. D'autres finissent leurs études de deuxième cycle. Je n'ai aucun doute quant à la réussite de leurs projets !

Enfin, merci à ma famille ! Tout particulièrement, je remercie mes parents, Chantal et Jean-Luc, ainsi que ma grand-mère Solange. Leur aide, leur soutien et leurs valeurs ont été ô combien précieux tout au long de ces années. Aussi, j'espère que ce travail les rendra fiers. Certes, cette thèse fait suite à trois années de mon travail. Je tiens à souligner, néanmoins, le fait qu'elle n'en reflète pas moins le leur ! Je sais la chance que j'ai de les avoir ! Merci aussi à mes amis ainsi qu'à Nicolas de m'avoir encouragé, soutenu, écouté et supporté lors de ces derniers mois très riches en émotions et expériences variées.

# Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b> .....	<b>5</b>
I. Les matériaux pour les applications biomédicales.....	7
II. Les phases rencontrées dans les alliages de référence .....	15
III. Le titane et ses alliages .....	20
IV. Les phases hors équilibre des alliages de titane $\beta$ -métastable .....	30
V. Superélasticité et effet mémoire de forme des alliages de titane $\beta$ -métastable.....	40
VI. Les mécanismes de déformation plastique .....	49
VII. Les alliages de l'étude.....	52
VIII. Conclusion .....	56
Références bibliographiques .....	57
<b>Chapitre II : Méthodes expérimentales</b> .....	<b>71</b>
I. Elaboration et traitements thermomécaniques .....	73
II. Techniques d'analyse et de caractérisation microstructurale.....	77
III. Techniques de caractérisation mécanique .....	84
IV. Préparation des échantillons pour les tests de biocorrosion et de biocompatibilité <i>in vitro</i> ..	89
V. Conclusion.....	91
Références bibliographiques .....	92
<b>Chapitre III : Etude préliminaire des états métallurgiques</b> .....	<b>95</b>
I. Introduction .....	97
II. Caractérisations microstructurale et mécanique des nuances élaborées .....	99
III. Propriétés des états métallurgiques .....	117
IV. Conclusion .....	126
Références bibliographiques .....	128

<b>Chapitre IV : Caractérisation avancée de la nuance Ti-20Zr-10Nb-2Sn .....</b>	<b>131</b>
I. Introduction .....	133
II. Analyse de la séquence de déformation de l'état recristallisé .....	134
III. Evaluation de l'effet mémoire de forme de l'état recristallisé.....	145
IV. Analyses MET .....	151
V. Origine des comportements mécaniques .....	157
VI. Conclusion .....	160
Références bibliographiques .....	162
<b>Chapitre V : Etude comparative de la tenue en fatigue des alliages.....</b>	<b>165</b>
I. Introduction .....	167
II. Les essais de fatigue.....	167
III. Les états superélastiques .....	170
IV. Les états à forte élongation .....	179
V. Conclusion.....	185
Références bibliographiques .....	186
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>189</b>

# Introduction générale

Les connaissances anatomiques en Egypte antique étaient particulièrement développées et des dispositifs médicaux étaient déjà largement utilisés à cette époque. De tels dispositifs interagissent avec le corps humain afin de traiter une pathologie. Ils sont en contact direct avec l'organisme, à plus ou moins long terme. Il peut s'agir d'instruments médicaux ou d'implants qui ont vocation à se substituer à une fonction ou bien à une partie de l'organisme. Implantés dans l'organisme, ces dispositifs subissent de façon continue diverses sollicitations. De fortes contraintes mécaniques sont exercées, par exemple, sur les prothèses dentaires lors de la mastication ou bien sur les prothèses de hanche et de genou lors de la marche. Les implants sont aussi évidemment soumis au milieu corrosif que constitue le corps humain. Le sang et la salive en sont les exemples les plus parlants. Ainsi, les matériaux utilisés lors de la conception de dispositifs médicaux doivent satisfaire à un certain nombre d'exigences. Ces matériaux doivent arborer un comportement mécanique adapté au bon fonctionnement des implants dans l'organisme ainsi qu'une compatibilité biologique. A défaut, l'implant peut alors devenir lui-même la source de pathologies. Notamment, l'ostéopénie peut survenir lorsqu'un phénomène de déviation de contraintes, appelé *stress shielding effect*, apparaît du fait d'une importante différence entre le module d'élasticité du matériau utilisé et celui de l'os cortical (environ 30 GPa). Des allergies ou métalloses peuvent aussi survenir lorsque le matériau et ses produits de dégradation ne s'avèrent pas compatibles avec l'environnement biologique.

La définition d'un biomatériau prend alors tout son sens. Il doit s'agir de matériaux naturels ou artificiels ayant pour but d'être utilisés afin d'interagir avec le corps humain, et ce sans entraîner d'effets adverses sur ce dernier. Du fait de leurs propriétés, les matériaux métalliques sont des candidats de choix pour bon nombre d'applications comme les instruments endodontiques, les implants dentaires, les prothèses de hanche ou encore les implants d'ostéosynthèse ou cardiovasculaires. Parmi les alliages actuellement utilisés, on retrouve les alliages à base de Co-Cr, les aciers inoxydables, les alliages Ni-Ti superélastiques ou à mémoire de forme (Nitinol) ou encore les alliages de titane comme la nuance Ti-6Al-4V.

Les endoprothèses vasculaires, ou stents, sont des implants posés dans une artère au cours d'une angioplastie. Ils ont été utilisés pour la première fois en 1977 par A. Gruentzig et permettent de rétablir le flux sanguin de vaisseaux sténosés. Différentes pathologies telle que la nécrose d'organes, plus suffisamment vascularisés, peuvent ainsi être évitées. Actuellement, deux catégories de stents existent : les stents auto-extensibles en Nitinol et les stents montés sur ballonnet gonflant en alliages de Co-Cr principalement.

Tout d'abord comprimés dans un cathéter, puis libérés dans l'artère, les stents dits « auto-extensibles » utilisent la propriété de superélasticité du Nitinol afin de recouvrer leur diamètre nominal. Ce comportement superélastique est dû à l'apparition d'une transformation martensitique induite sous contrainte et réversible. Concernant les alliages de Co-Cr à forte élongation, ils sont positionnés sur un ballonnet lors de l'angioplastie. Le ballonnet est ensuite gonflé afin que le stent en Co-Cr atteigne le diamètre souhaité. Bien que les propriétés mécaniques des alliages de Ni-Ti et de Co-Cr soient particulièrement adaptées pour ce type d'applications, certaines études montrent le caractère cytotoxique de certains éléments employés comme le nickel et le chrome. Des contacts prolongés avec l'organisme pourraient s'avérer néfastes. De plus, le comportement superélastique du Nitinol est très sensible à la composition de l'alliage : il se doit d'être proche de l'équimolarité. Par ailleurs, cet alliage intermétallique arbore un comportement fragile et sa mise en forme est particulièrement difficile.

Partant de ces constatations, des recherches visant à élaborer des matériaux biocompatibles, tant chimiquement que mécaniquement, sont actuellement menées. Depuis plusieurs années, les alliages de titane  $\beta$ -métastable revêtent un intérêt certain. Pouvant être exclusivement constitués d'éléments biocompatibles, ces alliages de titane présentent des modules d'élasticité relativement faibles et s'usinent aisément. En fonction des éléments choisis, de leurs teneurs et des traitements thermomécaniques employés, des comportements variés peuvent être obtenus. Ils peuvent notamment présenter un effet mémoire de forme ou bien un comportement superélastique, grâce à une transformation martensitique induite sous la contrainte.

Du fait des nombreuses problématiques auxquelles ils peuvent répondre, différents systèmes sont à l'étude. Plusieurs équipes japonaises, américaines et chinoises travaillent sur ces alliages de titane  $\beta$ -métastable. Au laboratoire de Chimie-Métallurgie de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, les systèmes Ti-Ta-Nb, Ti-Nb, Ti-Nb-X, Ti-Mo ont notamment fait l'objet de nombreuses études.

L'objectif de la présente thèse, menée à l'INSA de Rennes, est d'obtenir de nouveaux alliages de titane  $\beta$ -métastable biocompatibles et d'évaluer leurs capacités à être utilisés pour la réalisation d'endoprothèses vasculaires. Cette étude comprend l'optimisation des comportements obtenus ainsi que leurs caractérisations poussées. L'idée est alors d'obtenir des alliages superélastiques à base de titane en vue de concevoir des stents auto-extensibles ainsi que d'autres nuances d'alliages fortement ductiles afin de réaliser des stents montés sur ballonnet gonflant. Ce travail exploratoire est mené en comparatif vis-à-vis des alliages de référence, pour ce type d'applications, que sont les alliages de Ni-Ti et de Co-Cr.

De prime abord, mon travail s'est porté sur l'élaboration de nouvelles nuances Ti-Zr-Nb-Sn. L'influence de la composition a été étudiée et adapter les stratégies thermomécaniques après l'étape de laminage a permis d'influer sur la stabilité de la phase mère  $\beta$  et, *a fortiori*, d'optimiser la déformation recouvrable des alliages. La nuance Ti-8Mo-16Nb a, quant à elle, permis d'obtenir un comportement fortement ductile. Les mécanismes de déformation des alliages ont fait l'objet

d'études poussées. Chacun des alliages présente une réorientation de la martensite autoaccommodante de trempe ou une transformation martensitique. Une fois leurs comportements optimisés, afin de s'approcher des conditions d'utilisation, les alliages Ti-Zr-Nb-Sn superélastiques et le Ti-8Mo-16Nb ont été étudiés en fatigue en comparaison du Ni-Ti et du Co-Cr. Parce que ce sont les applications biomédicales qui sont visées, des tests de biocorrosion en milieu physiologique simulé ont été entrepris sur les alliages élaborés en vue de compléter les études de durabilité. Ils ont été menés par des équipes de l'Institut de Chimie-Physique de l'Académie Roumaine. En outre, des tests de biocompatibilité cellulaire *in vitro* ont été réalisés en collaboration avec la faculté de biologie de l'Université de Bucarest sur le Ti-8Mo-16Nb et le Co-Cr. Egalement, d'autres essais de biocompatibilité sont actuellement menés, sur tous les alliages à l'étude, en collaboration avec l'INSERM de Lille. Le présent travail étant focalisé sur l'optimisation microstructurale et mécanique des alliages, les résultats des tests de biocompatibilité ne seront pas présentés.

La présentation de ce travail de thèse s'articule autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre fait état de la littérature concernant les alliages actuellement utilisés dans le domaine biomédical et tout particulièrement ceux employés pour la réalisation de stents. Une présentation générale des alliages de titane permettra d'aborder l'origine des propriétés de superélasticité et d'effet mémoire de forme des alliages de titane  $\beta$ -métastable et du Ni-Ti.

Dans un second chapitre, les méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail de thèse seront détaillées. Il permet de présenter les moyens d'élaboration du laboratoire ainsi que les techniques de caractérisations microstructurale et mécanique employées. Notamment, sont mis en lumière les procédures inhérentes aux essais de traction cyclique, indispensables afin d'évaluer la nature du comportement des alliages, et les essais menés en dynamique.

S'ensuit une présentation des résultats de caractérisations des alliages à l'étude. L'intérêt des stratégies thermomécaniques employées est abordé. Le chapitre III montrera qu'elles influencent drastiquement la stabilité de la phase mère  $\beta$  et les propriétés et comportements qui en découlent. Une discussion autour des propriétés des alliages sera proposée et les états métallurgiques envisagés afin de mener des études de durabilité seront mis en exergue.

L'étude des comportements singuliers des états obtenus après un traitement conventionnel de mise en solution à partir de la nuance Ti-20Zr-10Nb-2Sn fait l'objet du quatrième chapitre. Des techniques de caractérisation avancée comme la microscopie électronique en transmission ont été utilisées afin de distinguer microstructuralement les états recristallisé et recuit de la nuance Ti-20Zr-10Nb-2Sn. Au vu de la non-réversion de la martensite induite sous contrainte pour l'état recristallisé, des analyses EBSD ont permis de déterminer les variantes se formant prioritairement. Des essais de retour en forme ont pu être menés sur cet état de l'alliage Ti-20Zr-10Nb-2Sn qui présente une transformation martensitique non réversible.

Finalement, le chapitre V s'attelle à comparer les comportements en fatigue des alliages de titane  $\beta$ -métastable superélastiques par rapport au Nitinol et du Ti-8Mo-16Nb vis-à-vis de l'alliage



de Co-Cr. L'évolution de la réponse mécanique des alliages sous sollicitations cycliques sera au cœur de l'étude. Des fractographies ont aussi été réalisées afin de discriminer ou corroborer le comportement obtenu en dynamique.

Une conclusion générale permettra de synthétiser les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse et des perspectives, quant aux études menées, seront émises.

# Chapitre I : Etude bibliographique

<b>I. Les matériaux pour les applications biomédicales .....</b>	<b>7</b>
1. Généralités sur le titane : du minerai aux applications.....	7
2. Les caractéristiques d'un biomatériau.....	8
3. Domaine vasculaire.....	10
a. Cas des stents .....	10
b. Les biomatériaux métalliques sans titane.....	12
c. Les alliages de titane .....	13
<b>II. Les phases rencontrées dans les alliages de référence .....</b>	<b>15</b>
1. Le Nitinol.....	15
a. Diagramme de phases Ni-Ti .....	15
b. L'origine du comportement superélastique du Ni-Ti.....	17
2. Les alliages de Co-Cr.....	18
a. Diagramme de phases Co-Cr .....	18
b. Le Phynox.....	19
<b>III. Le titane et ses alliages .....</b>	<b>20</b>
1. Les phases stables du titane pur.....	21
2. L'influence des éléments d'addition .....	23
3. Classification des alliages de titane.....	25
a. Les alliages $\alpha$ .....	27
b. Les alliages $\alpha+\beta$ .....	28
c. Les alliages $\beta$ .....	29
<b>IV. Les phases hors équilibre des alliages de titane <math>\beta</math>-métastable .....</b>	<b>30</b>
1. Conception d'alliages de titane $\beta$ -métastable.....	30
2. La phase martensitique $\alpha''$ .....	32

3. Les phases $\omega$ .....	35
a. La phase $\omega$ athermique .....	36
b. La phase $\omega$ isotherme .....	37
c. La phase $\omega$ induite sous contrainte .....	39
4. La phase $\beta'$ .....	39
<b>V. Superélasticité et effet mémoire de forme des alliages de titane <math>\beta</math>-métastable.....</b>	<b>40</b>
1. La transformation martensitique .....	40
a. Définition.....	40
b. Notions de variantes et d'autoaccommodation .....	41
c. Aspect thermodynamique.....	42
d. Températures caractéristiques de transformation .....	44
2. Effet superélastique : activation sous contrainte de la transformation martensitique.....	45
3. Effet mémoire de forme.....	47
<b>VI. Les mécanismes de déformation plastique .....</b>	<b>49</b>
1. Le glissement de dislocations .....	49
2. Le maclage .....	51
<b>VII. Les alliages de l'étude .....</b>	<b>52</b>
1. Le système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn.....	52
2. Le système ternaire Ti-Mo-Nb .....	54
<b>VIII. Conclusion .....</b>	<b>56</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>57</b>

# I. Les matériaux pour les applications biomédicales

## 1. Généralités sur le titane : du minerai aux applications

C'est en 1791, en Angleterre sur la côte de Cornouailles, que le révérend et minéralogiste William Gregor découvrit du « sable noir », appelé aujourd'hui ilménite. De ce sable, il réussit à isoler la menachanite, un oxyde impur de titane. Quatre années plus tard, Martin Heinrich Klaproth, professeur de chimie à Berlin, étudia un minerai, le rutile, et conclut qu'il était composé du même métal que la menachanite de W. Gregor. Il nomma ce nouveau métal : le titane [1]. Il fallut toutefois attendre 1825 pour que Berzelius isole ce métal. Le procédé de Kroll, mis au point en 1939, permit l'extraction et la production de titane à une échelle industrielle. Son rendement et sa rentabilité économique font de ce procédé le seul encore employé de nos jours.

Aujourd'hui, le titane est très largement utilisé. La demande est croissante et a doublé en 10 ans avec une consommation mondiale s'élevant à 125 000 tonnes en 2016 (voir Tableau I-1) [2].

Secteur d'activités	Consommation (tonnes)
Aéronautique commerciale	60 000
Applications industrielles	45 000
Applications militaires	12 000
<b>Médical</b>	<b>4 000</b>
Sport et lunetterie	2 500
Automobile	900
Architecture	300
Naval civil	300
<b>Total</b>	<b>125 000</b>

Tableau I-1 : Répartition sectorielle de la consommation mondiale de titane en 2016

Bien que ce matériau soit cher par rapport aux autres métaux, ses propriétés font du titane un choix avantageux pour les applications industrielles depuis la Seconde Guerre Mondiale, notamment dans les domaines de la chimie et de l'énergie. Du point de vue mécanique, sa grande résistance et sa faible densité explique aussi, aisément, l'intérêt qu'il suscite pour le secteur de l'aéronautique, qui en est le plus gros consommateur actuellement. L'émergence de nouveaux segments de consommation peuvent totalement modifier, dans les prochaines années, la répartition donnée en Tableau I-1. Notamment, la voiture à hydrogène, utilisant des piles à combustibles avec du titane, pourrait augmenter la consommation de cet élément dans le secteur automobile [3].

D'autre part, la capacité du titane à se passiver naturellement par la formation d'une couche d'oxyde stable lui confère une forte résistance à la corrosion. Sa biocompatibilité, couplée à ses propriétés mécaniques, fait de lui un candidat approprié pour des applications biomédicales [4]. D'ailleurs, la consommation du secteur médical a été multipliée par cinq en moins de dix ans. Cette consommation sectorielle devrait continuer d'augmenter, selon les prévisions présentées dans l'étude de veille sur le marché du titane 2015-2017 du Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire [2].

Toutefois, bien que réputé biocompatible, trouver un équilibre entre les propriétés d'un implant en alliage de titane et celles du corps humain est une tâche complexe. Le titane possède notamment un module d'élasticité plus élevé que celui de l'os cortical, respectivement de 100 GPa et de 30 GPa. De nombreux alliages de titane ont été réalisés afin de réduire ce module et certains sont désormais sujets à controverse car ils sont faits à partir d'éléments allergènes voire néocrosants. D'autres alliages présentent encore une trop grande disparité de propriétés mécaniques par rapport à celles du corps humain.

C'est en se basant sur ce contexte que sera dressé, dans ce premier chapitre, un état de l'art des biomatériaux et tout particulièrement des biomatériaux métalliques et des alliages de titane utilisés dans le domaine vasculaire. Un rappel sur le titane sera effectué et permettra d'appréhender les notions autour desquelles s'articulera le reste du chapitre. La conception d'alliages de titane  $\beta$ -métastable par une approche énergétique et les phases hors équilibre rencontrées dans ces alliages seront détaillées. Un intérêt tout particulier sera porté sur l'explication des mécanismes de déformation et, plus spécifiquement, sur celle de la transformation martensitique. Les propriétés de superélasticité et d'effet mémoire de forme seront ensuite précisément décrites. Il s'agit des propriétés au cœur de cette thèse et, plus largement, au cœur de l'engouement que suscitent les alliages de titane  $\beta$ -métastable pour les applications biomédicales.

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

Comme le prouvent les nombreuses définitions existantes [5], il ne peut pas y en avoir une unique et absolue pour caractériser les biomatériaux. Toutefois, comme décrits par la Conférence de Chester de la Société Européenne des Biomateriaux en 1986 [6], les biomatériaux sont des matériaux d'origine naturelle ou artificielle qui ont vocation à être utilisés pour créer des dispositifs médicaux destinés à interagir avec le corps humain.

Les dispositifs médicaux sont soumis à une législation afin d'en définir un cadre d'utilisation clair (Code de la Santé Publique, article L5211-1). Ils sont utilisés dans de nombreux domaines tels que l'ophtalmologie, l'odontologie, la stomatologie, la chirurgie orthopédique, la cardiologie... Les biomatériaux peuvent être des matériaux métalliques (acier inoxydable, titane,

*etc.*), des polymères (comme l'hydrogel pour les lentilles), des céramiques (par exemple l'hydroxyapatite), des matériaux d'origine naturelle (corail, collagène, greffes, *etc.*) ou bien des composites qui concilient alors les avantages de plusieurs catégories de matériaux [7, 8]. Ces dispositifs médicaux sont utilisés pour traiter une pathologie en se substituant à une partie du corps ou bien en venant en support d'une fonction endommagée de l'organisme. D. F. Williams dresse une liste des différents matériaux utilisés dans le domaine du biomédical en fonction de l'application visée. Les dispositifs médicaux réalisés à partir de matériaux métalliques comme les alliages de titane sont nombreux [9]. Ci-après, en Figure I-1, sont présentés quelques-uns des dispositifs médicaux qui peuvent être réalisés à partir de matériaux métalliques.

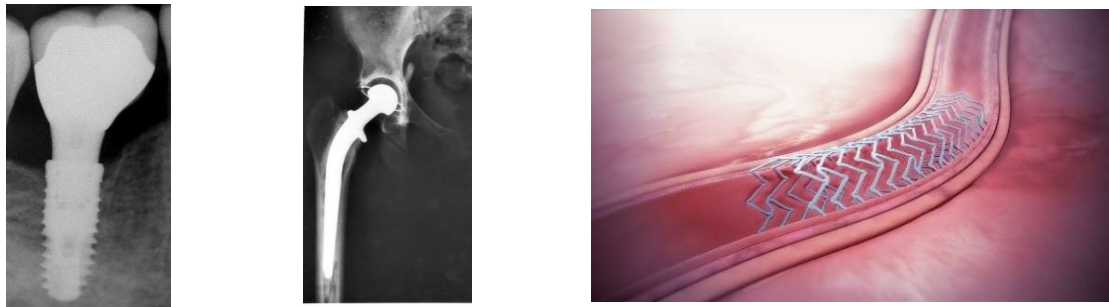


Figure I-1 : Images d'un implant dentaire, d'une prothèse de hanche et d'un stent (de gauche à droite)

Dans le domaine biomédical, et surtout en implantologie, il est un terme qui là encore suscite de nombreux débats : la biocompatibilité [10-12]. Néanmoins, la biocompatibilité peut être définie comme étant l'aptitude d'un matériau à s'insérer ainsi qu'à remplir sa fonction dans le système biologique dans lequel il est appelé à évoluer sans y provoquer d'effets adverses [10]. Autrement dit, les matériaux biocompatibles doivent répondre aux exigences de biointégration et de biofonctionnalité, traduisant respectivement la capacité du matériau à être colonisé par les tissus biologiques et son aptitude à remplir sa fonction.

Les propriétés spécifiques aux biomatériaux diffèrent en fonction de l'implant visé. Toutefois, réaliser un biomatériau et caractériser pleinement sa biocompatibilité revient à s'assurer de sa compatibilité chimique ainsi que celle de son état de surface en contact avec l'organisme et de sa biocompatibilité mécanique.

Il est primordial pour un biomatériau qu'il soit biocompatible chimiquement avec le milieu hôte, c'est-à-dire qu'il n'entraîne pas de réponse néfaste : allergie, nécrose ou métallose. Par son contact direct avec les tissus biologiques, un biomatériau doit être conçu uniquement à partir d'éléments biocompatibles chimiquement, et donc non-toxiques pour notre corps. L'organisme, et notamment le sang, est un milieu corrosif pour tout matériau métallique à son contact prolongé [8]. Par leur action indirecte sur le corps, il faut s'assurer de la non-toxicité des produits de dégradation de ces matériaux [9]. Les stents, une fois posés dans une artère, peuvent par exemple

induire de tels produits de dégradation. Evaluer la tenue à la corrosion des implants, quantifier et qualifier leur relargage ionique en conditions d'utilisation est donc nécessaire.

Le contrôle de la rugosité ainsi que des traitements de surface permettent d'améliorer l'adhésion et la prolifération cellulaire à la surface de l'implant ainsi que de limiter les inflammations post-opératoires [11, 12]. Améliorer son état de surface est un facteur permettant d'améliorer l'intégration d'un dispositif médical dans l'organisme. Dans ce but, des traitements d'oxydation et de nitruration sont notamment employés.

La biocompatibilité mécanique, qui passe par l'adéquation des propriétés mécaniques de l'implant avec celles du corps humain, permet d'assurer la fonctionnalité du dispositif médical. L'exemple le plus souvent utilisé pour comprendre cette notion est celui des prothèses de hanche, directement en contact avec l'os cortical du fémur. Il faut s'assurer que l'implant, en plus d'avoir une bonne résistance mécanique, un état de surface adapté, une bonne résistance à la corrosion et à l'usure, ait un module d'élasticité proche de celui de l'os cortical. Autrement, le phénomène de *stress shielding* peut apparaître. L'organisme est un système soumis en permanence à des contraintes et y implanter un dispositif médical revient donc à modifier, plus ou moins fortement, cette répartition de contraintes. Du fait d'une trop grande disparité de module d'élasticité, une déviation importante des contraintes au niveau de l'implant peut survenir et l'os fémoral, qui n'est alors plus suffisamment contraint, se déminéralise. Cette déminéralisation osseuse peut conduire à l'ostéopénie, l'une des premières étapes de l'ostéoporose. Il est possible d'abaisser le module d'élasticité des matériaux métalliques en adaptant les éléments d'addition ou bien en contrôlant leur porosité. La tenue en fatigue est aussi un point essentiel pour tout dispositif médical, et ce notamment pour les stents.

### **3. Domaine vasculaire**

#### **a. Cas des stents**

Appelé aussi endoprothèses vasculaires, extenseurs vasculaires ou plus familièrement ressorts, du fait de leur forme maillée et tubulaire, les stents ont été utilisés pour la première fois en 1977 au cours d'une angioplastie coronaire par Andreas Gruentzig [13]. Les stents sont majoritairement posés au cours d'une angioplastie coronaire (se référant aux artères du cœur disposées en couronne autour du myocarde). D'autres angioplasties se pratiquent aussi sur les artères rénales, des jambes ou la carotide.

L'angioplastie avec pose de stent est une technique mini-invasive par introduction, sous radioscopie, dans l'artère radiale ou fémorale, d'un cathéter contenant un stent acheminé par un

guide au niveau de la zone sujette à pathologie [13-16]. Là, le stent est alors relâché. Cette méthode permet donc de rétablir le flux sanguin des artères obstruées par un dépôt de graisse ou un thrombus (caillot de sang), ayant conduit à une sténose ou plus spécifiquement à une thrombose. En fonction du degré de rétrécissement de la lumière artérielle, l'angine de poitrine ou l'infarctus du myocarde sont à craindre. Dans le premier cas, le cœur n'est plus suffisamment irrigué et cela conduit à des douleurs caractéristiques. Dans l'autre cas, l'arrêt de la vascularisation induit la nécrose de l'organe. Leur traitement est un véritable enjeu en cardiologie [17], notamment du fait de la soudaineté des signes pathologiques. Les stents connaissent de perpétuelles évolutions afin d'être toujours plus efficaces et d'éviter les risques post-opératoires [17]. Depuis plusieurs années, ces dispositifs médicaux se distinguent en trois familles :

- les stents nus composés d'un maillage métallique ;
- les stents actifs composés majoritairement d'un maillage métallique revêtu le plus souvent d'un polymère ;
- les stents biodégradables.

Les stents nus sont les premiers à avoir été utilisés. Ils offrent la possibilité dans la majorité des cas de traiter efficacement ces pathologies. Toutefois, le maillage métallique en contact direct avec la tunique interne (zone la plus interne d'une artère) est une zone privilégiée quant à la resténose artérielle par rétraction cicatricielle [13, 18]. Pour pallier cette resténose, un traitement médicamenteux post-opératoire est alors administré par voie orale aux patients. Parallèlement, des études ont montré l'efficacité de l'administration locale de médicaments [19-21]. L'idée avec les stents actifs est que la couche de polymère, qui recouvre le stent métallique, encapsule et libère de façon contrôlée la substance médicamenteuse. Les infections post-opératoires [22, 23] et les resténoses [17, 24] sont alors drastiquement réduites. Pour traiter cette resténose, il est à noter que d'autres projets sont étudiés et voient le jour comme les stents en polymères biodégradables, disparaissant au bout de plusieurs années.

Ce manuscrit a pour objet d'étudier les biomatériaux métalliques utilisés pour les applications médicales, et plus particulièrement pour les stents. Les deux catégories de stents en maillage métallique sont les stents à ballonnet et les stents auto-extensibles, présentés en Figure I-2. Actuellement, les matériaux métalliques utilisés pour ces types de stents sont l'acier inoxydable, les alliages Co-Cr ainsi que les alliages de titane.



Figure I-2 : Images d'un stent à ballonnet (à gauche) et d'un stent auto-extensible (à droite)



## **b. Les biomatériaux métalliques sans titane**

Un stent à ballonnet est un stent monté sur un ballon allongé, petit et gonflable. Acheminé par un cathéter-guide au niveau de la zone à déboucher, le stent sur ce ballonnet est relâché et ce dernier est gonflé jusqu'à ce que le stent désobstrue l'artère. Les matériaux utilisés pour cette catégorie de dispositifs sont majoritairement l'acier inoxydable et les alliages Co-Cr [13].

Avant d'être utilisés pour le domaine vasculaire, ces matériaux ont été largement utilisés dans les domaines dentaire et orthopédique [8, 25]. Ce fort attrait pour les aciers et les alliages Co-Cr utilisés pour la réalisation de dispositifs médicaux vient de leur excellente tenue à la corrosion grâce à la formation d'une couche de passivation les rendant bioinertes. La dureté des aciers martensitiques a fait d'eux des matériaux de choix pour la réalisation d'implants dentaires et d'instruments médicaux. Les aciers austénitiques ont de bonnes propriétés mécaniques pour réaliser des implants et offrent la possibilité d'influer sur leurs capacités de mise en forme et de résistance à la corrosion en adaptant, respectivement, leur teneur en nickel et en chrome [8]. Les alliages Co-Cr et notamment le vitallium (Co-Cr-Mo) ont été très utilisés pour les implants dentaires grâce à leur résistance à la corrosion supérieure à celle des aciers. Ils offrent aussi une bonne résistance en fatigue face aux fortes sollicitations mécaniques exercées lors de la mastication. L'ajout de tungstène et de nickel permet également de faciliter la mise en forme de ces alliages [8]. Toutefois, le relargage d'ions métalliques ne peut être évité [26]. De nombreuses études ont ainsi mis en évidence le pouvoir allergène du nickel [27-29], la cytotoxicité et le caractère aneugène des ions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  [30-33] et particulièrement des ions  $\text{Cr}^{6+}$  [34, 35]. Une réaction d'encapsulation peut aussi survenir avec ces matériaux [27], isolant par une couche fibreuse le matériau du reste des tissus biologiques. Cette couche à l'interface implant-os n'a alors aucune tenue mécanique. Ces matériaux font donc l'objet de nombreuses recherches pour essayer d'améliorer, chimiquement et mécaniquement, leur biocompatibilité. Par exemple, la nitruration des aciers austénitiques sans Ni [37] ou bien le dépôt de couches minces sur les implants en acier [38] ou en Co-Cr [39] sont au cœur des discussions.

De la même manière, pour le domaine vasculaire, ces matériaux sont initialement apparus comme des choix adéquats pour la réalisation de stents. L'acier inoxydable montre un bon équilibre entre résistance mécanique et élongation lui permettant d'être mis en forme facilement et surtout de résister à l'expansion du ballonnet dans l'artère ainsi qu'à son recul élastique. Ce recul élastique provient des forces compressives du vaisseau sanguin exercées sur l'implant. Les alliages Co-Cr offrent aussi d'excellentes propriétés mécaniques pour de telles applications. Notamment, leur module d'élasticité est élevé et la force radiale du stent est optimale. Cela permet au stent de résister aux forces compressives de l'artère [40]. En outre, il est possible de réaliser des stents plus fins et donc moins invasifs, facilitant la cicatrisation. Leur résistance à l'usure est aussi un critère important quant à leur utilité. Malgré ces bonnes propriétés mécaniques, les problèmes de biocompatibilité de ces matériaux, précédemment énoncés, n'ont pas pour autant disparu. Une

étude montre même que la couche de passivation créée se détériore une fois l'endoprothèse implantée [40]. Cela vient des sinuosités de vaisseaux sanguins et des contraintes exercées à la fois par la paroi artérielle et le flux sanguin. D'autres études ont montré que le relargage des ions métalliques de nickel et chrome dans la paroi de l'artère favorise non seulement des réactions inflammatoires mais aussi la resténose [41]. Des stents en acier ou Co-Cr, sur lesquels est déposée une couche mince biocompatible inhibant ce relargage, sont à l'étude [38, 39]. Utiliser des implants métalliques avec des éléments biocompatibles est donc primordial. De plus, l'utilisation de tels stents à ballonnet suscite des interrogations car ces implants ont, aujourd'hui, une conformabilité plus faible que les stents auto-extensibles. Leur capacité à s'adapter à l'anatomie est donc moindre et le risque de resténose liée à la pose de l'implant et aux lésions résultantes est important. Ces stents sont relativement peu flexibles, ce qui limite les zones artérielles sur lesquelles la pose est possible. En conséquence, il est recommandé de les implanter au niveau de segments artériels droits, sans courbure ni angulation [13].

Les alliages de titane permettent de fabriquer des stents auto-extensibles et surtout de pallier le manque de conformabilité et de flexibilité des stents à ballonnet actuels.

### c. Les alliages de titane

Comme pour les aciers et les alliages Co-Cr, l'intérêt des alliages de titane est tout d'abord venu de leurs propriétés mécaniques particulièrement adaptées pour les applications biomédicales. En plus de leur bonne résistance mécanique, leur module d'élasticité plus faible que celui de l'acier inoxydable et des alliages Co-Cr (entre 200 et 240 GPa) tend à se rapprocher de celui de l'os [8, 42], permettant d'inhiber le phénomène de *stress shielding*. Le titane a aussi comme avantage d'avoir une bonne résistance à la corrosion. Sa couche de passivation en  $TiO_2$  le rend inerte vis-à-vis du milieu physiologique, ce qui lui permet de présenter une excellente biocompatibilité chimique [42, 43]. Et *a contrario* des aciers et du Co-Cr, le relargage d'ions de Ti n'altère en rien la biocompatibilité d'un implant [33, 44]. Les avantages indéniables du titane expliquent l'engouement qu'il suscite dans le domaine médical et ses alliages ont connu de fortes évolutions depuis 1950, comme le confirme le Tableau I-2 ci-après.

L'ajout d'aluminium et de vanadium au titane a notamment permis de mettre au point le Ti-6Al-4V (biphasé  $\alpha+\beta$ ). Du fait de ses propriétés mécaniques, il est encore fortement employé aujourd'hui en implantologie. Un problème est alors apparu avec cet alliage et les alliages de Ti en général. Cela ne venait pas de leurs propriétés mécaniques, qui peuvent d'ailleurs être adaptées aux besoins de l'application tant le titane est sensible aux éléments qu'on lui rajoute [8]. C'est la biocompatibilité de ces éléments d'addition qui a commencé à poser problème. Dans le cas du Ti-6Al-4V, il est apparu que les ions  $Al^{3+}$  sont nocifs et susceptibles d'engendrer des troubles

neurologiques comme la maladie d'Alzheimer [45, 46]. Au contact prolongé du milieu biologique, un oxyde de vanadium peut se créer, le  $V_2O_5$ , reconnu comme cancérigène [47].

Material	Standard	Modulus (GPa)	Tensile strength (Mpa)	Alloy type
<i>First generation biomaterials (1950-1990)</i>				
Commercially pure Ti (Cp grade 1-4)	ASTM 1341	100	240-550	$\alpha$
Ti-6Al-4V ELI wrought	ASTM F136	110	860-965	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-4V ELI Standard grade	ASTM F1472	112	895-930	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-7Nb Wrought	ASTM F1295	110	900-1050	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-2.5Fe	-	110	1020	$\alpha + \beta$
<i>Second generation biomaterials (1990-till date)</i>				
Ti-13Nb-13Zr Wrought	ASTM F1713	79-84	973-1037	Metastable $\beta$
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)	ASTM F1813	74-85	1060-1100	$\beta$
Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNZT)	-	55	596	$\beta$
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	-	65	911	$\beta$
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0.40 (TNZTO)	-	66	1010	$\beta$
Ti-15Mo-5Zr-3Al	-	82	-	$\beta$
Ti-Mo	ASTM F2066	-	-	$\beta$

Tableau I-2 : Evolution des alliages de titane avec leurs propriétés associées (module d'élasticité, résistance mécanique et catégorie de l'alliage suivant sa microstructure)

Le Nitinol (alliage Ni-Ti), du fait de ses propriétés mécaniques exceptionnelles [48-50], est lui aussi très utilisé dans le domaine biomédical. Sa capacité à recouvrer sa forme à température du corps humain permet d'exercer une force constante, essentielle pour les agrafes orthopédiques ou les arcs orthodontiques [8, 42, 43]. Egalement, son importante déformation réversible trouve bon nombre d'utilisations comme avec les limes endodontiques, les cathéters ou les stents [13, 43, 51]. Ces stents sont alors auto-extensibles. Contrairement aux stents à ballonnet en acier ou en Co-Cr, ils ont pour avantages d'être hautement flexibles et de résister aux déformations auxquelles sont soumises les artères lors des mouvements corporels ainsi qu'à leurs sinuosités. Ces stents résistent aussi aux forces compressives exercées par l'artère et offrent une couverture pariétale homogène, assurant une bonne conformabilité. Comparés aux stents à ballonnet, les stents auto-extensibles en Ni-Ti ont un recul élastique plus faible une fois posés et sont moins thrombogènes [52]. Malgré ses avantages, le Nitinol est sujet à controverse car le nickel est fortement allergène [53, 54]. Sa toxicité quant à un usage sur le long terme fait aussi débat [55]. Le nombre de cas de dermatoses liés au nickel est d'ailleurs en augmentation [56, 57]. Par ailleurs, les alliages Ni-Ti sont peu ductiles et leur mise en forme est difficile [51, 58, 59].

Dans une perspective d'amélioration continue des dispositifs médicaux, les alliages de titane  $\beta$ -métastable sont très étudiés. Ils permettent de combiner de bonnes propriétés mécaniques, une mise en forme aisée et une biocompatibilité chimique améliorée. Allier le titane à des éléments réputés biocompatibles, comme le niobium, le tantale, le zirconium, est donc tout leur intérêt [27, 42, 60]. Ils améliorent la tenue en corrosion de l'alliage et diminuent significativement la quantité

d'ions métalliques que peuvent relarguer les alliages  $\alpha+\beta$  [8, 44]. De plus, ils en abaissent le module d'Young, le rapprochant encore davantage de celui de l'os cortical.

En fonction des éléments d'addition et surtout de leur teneur en éléments  $\beta$ -gènes, ces alliages peuvent présenter une transformation martensitique sous contrainte. Comme pour le Nitinol, cette transformation leur confère des propriétés superélastiques. Cela les rend intéressants pour de multiples applications comme les stents, palliant ainsi les soucis de toxicité des matériaux actuellement utilisés. De nombreux systèmes ont été étudiés comme les Ti-Mo [61-63], Ti-Zr [64, 65], Ti-Nb [66], Ti-Ta [67], Ti-Ta-Nb [68, 69], Ti-Zr-Nb [70, 71], Ti-Zr-Mo-Sn [72-74], Ti-Nb-Ta-Zr [75, 76] ou encore les alliages base Ti-Hf [77]. L'influence d'éléments interstitiels comme l'oxygène et l'azote sur des alliages base Ti-Nb a aussi été étudiée [78]. Toutes ces études montrent l'intérêt porté aux alliages de titane  $\beta$ -métastable [79-86].

## II. Les phases rencontrées dans les alliages de référence

### 1. Le Nitinol

Découvert en 1959 par W. J. Buehler [87], le Nitinol (pour « *Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory* ») ou Ni-Ti avait vocation, comme son nom l'indique, à être utilisé pour des applications bien éloignées du domaine biomédical. Notamment, sa faible densité et sa nature amagnétique font du Ni-Ti un matériau particulièrement adapté pour le secteur de l'aéronautique. Par la suite, ses propriétés exceptionnelles de superélasticité et de mémoire de forme en ont fait un matériau de choix pour la conception d'instruments chirurgicaux ou implants médicaux. Ces propriétés sont dues à une transformation martensitique entre la phase mère B2 et la phase fille B19'. Les stents auto-extensibles sont actuellement réalisés en Ni-Ti superélastique [14].

#### a. Diagramme de phases Ni-Ti

Les propriétés de superélasticité et de mémoire de forme du Nitinol sont fortement dépendantes de sa composition ainsi que de l'histoire métallurgique de l'alliage. Pour qu'un alliage Ni-Ti arbore un comportement superélastique, une microstructure initialement austénitique B2 est nécessaire. L'obtention d'une telle microstructure passe notamment par une composition adaptée, proche de l'équimolarité. La température de transformation  $M_s$  (pour « *Martensite start* »), qui correspond à la température en deçà de laquelle la phase B19' se forme, est drastiquement dépendante de toute modification de composition comme le montre la Figure I-3.

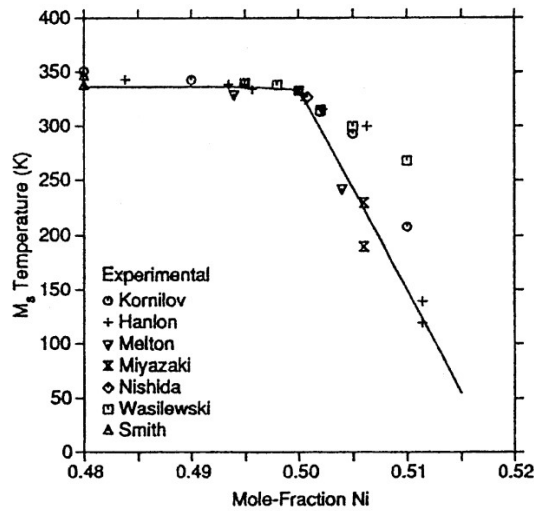


Figure I-3 : Evolution de la température  $M_s$  en fonction de la teneur en Ni (les symboles utilisés font référence aux données rapportées dans la littérature par différents auteurs)

De nombreux intermétalliques peuvent précipiter en fonction des traitements thermomécaniques employés (voir Figure I-4). Ces derniers peuvent influencer les propriétés de l'alliage, et notamment avoir un rôle prédominant sur la superélasticité de l'alliage. Comme rapporté par Otsuka *et al.* [88], la formation de précipités  $Ti_3Ni_4$  entraîne une distorsion locale de la maille cristalline. Les champs de contraintes internes engendrés localement peuvent favoriser le comportement superélastique de l'alliage, en facilitant l'apparition d'une phase intermédiaire R.

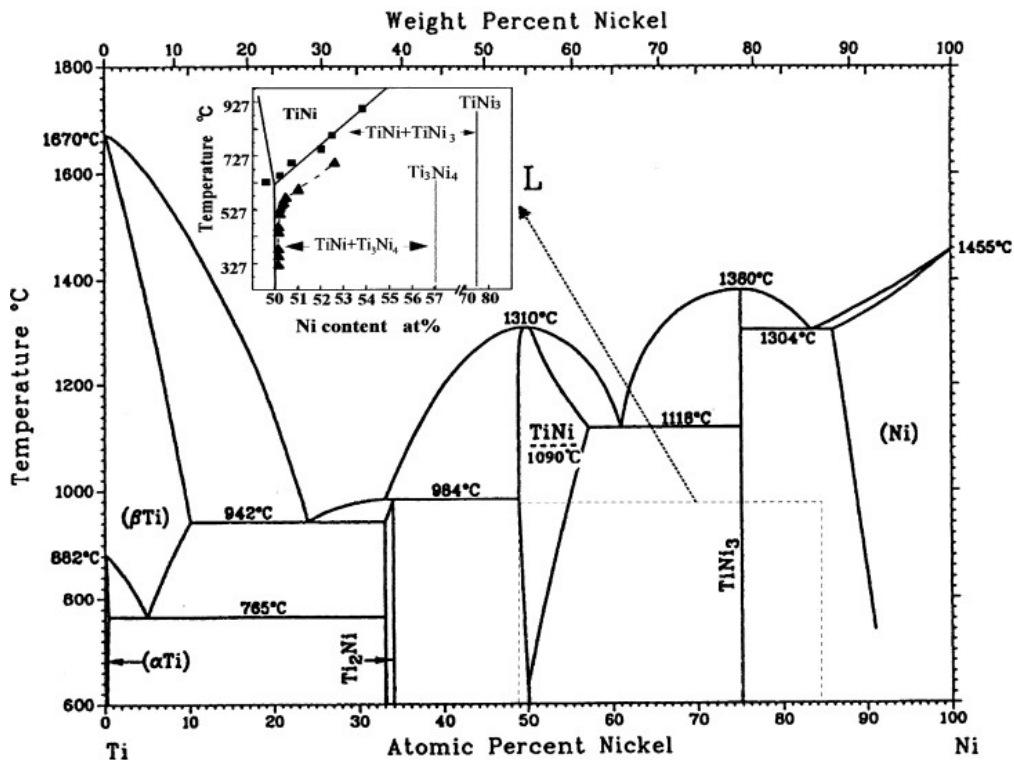


Figure I-4 : Diagramme d'équilibre Ni-Ti [88]

## b. L'origine du comportement superélastique du Ni-Ti

Comme décrit en amont, la superélasticité du Nitinol est due à une transformation de phase induite sous contrainte. Lorsqu'elle est stable à température ambiante, la phase mère B2 se transforme en phase fille B19' sous l'application d'une contrainte.

La phase B2 a une structure cubique centrée ordonnée (groupe d'espace n°221,  $Pm\bar{3}m$ ), comme le montre la Figure I-5a. Son paramètre de maille  $a_{B2}$  est d'environ 3,015 Å. Cette phase se présente sous forme de grains équiaxes, généralement submicrométriques. La phase B19', qui se présente sous forme d'aiguilles, a une structure monoclinique (groupe d'espace n°11,  $P2_1/3$ ), comme montré Figure I-5b. Ses paramètres de maille sont :  $a_{B19'} = 2,889$  Å,  $b_{B19'} = 4,120$  Å et  $c_{B19'} = 4,622$  Å avec  $\beta = 96,8^\circ$ . Bien que leurs positions puissent varier en fonction de la composition de l'alliage, les atomes de titane sont en (0, 0, 0) et en (0,16, 0,5, 0,57) et les atomes de nickel sont en positions (0,62, 0, 0,46) et (0, 54, 0,5, 0,1) [88].

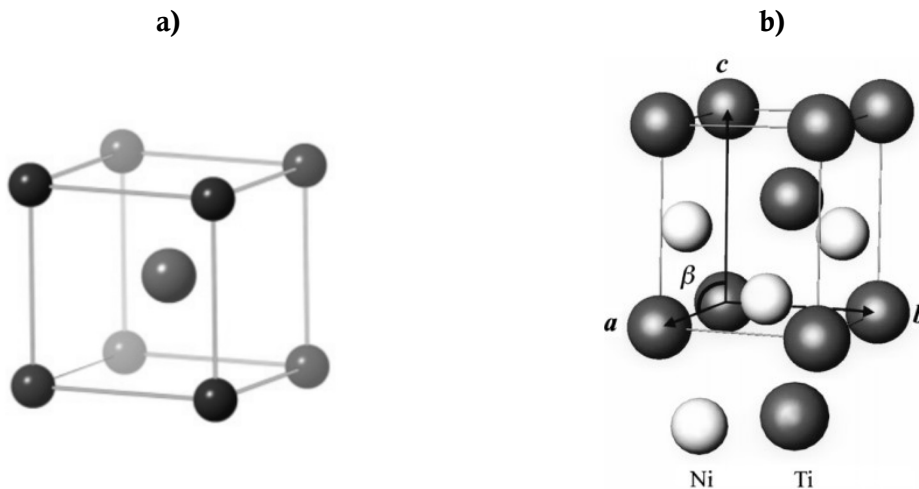


Figure I-5 : a) Structure de la phase B2 (les atomes de titane sont en (0, 0, 0) et l'atome de nickel occupe la position (1/2, 1/2, 1/2)) [89] et b) structure de la phase B19' [88]

La Figure I-6 met en évidence la déformation de la maille austénitique à l'origine de l'obtention de la maille de la phase B19'. Ainsi, en Figure I-6a, la répétition de quatre mailles B2 permet de définir une maille tétragonale, présentée en traits épais noirs. Elle correspond à la maille tétragonale en pointillés en Figure I-6b. Lors de la transformation, les vecteurs  $[\bar{1}00]_{B2}$ ,  $[0\bar{1}\bar{1}]_{B2}$  et  $[0\bar{1}\bar{1}]_{B2}$  deviennent respectivement les vecteurs a, b et c de la martensite B19'. Un cisaillement homogène  $(011)_{B2} \langle 100 \rangle_{B2}$  permet alors d'augmenter l'angle  $\beta$  de  $90^\circ$  à  $96,8^\circ$ . Cela permet d'obtenir la maille monoclinique présentée en Figure I-6b, correspondant ainsi à la structure de la phase martensitique B19'.

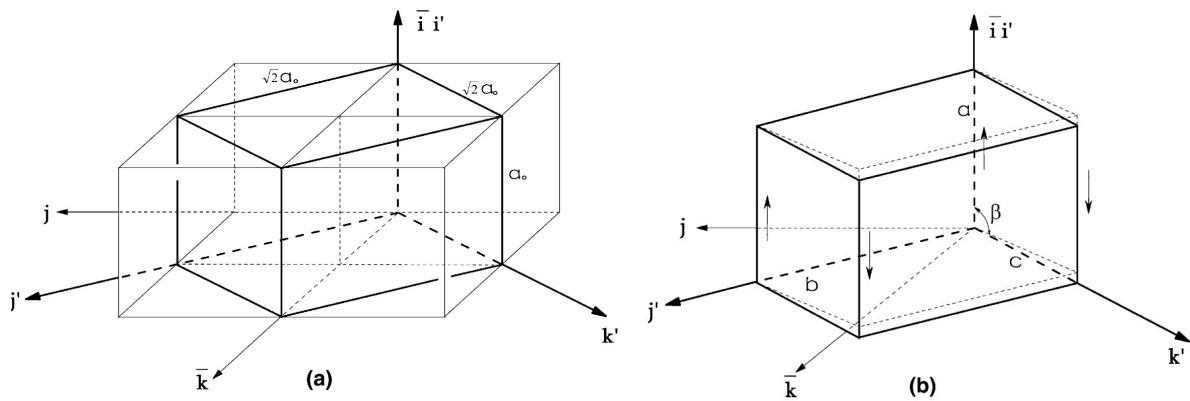


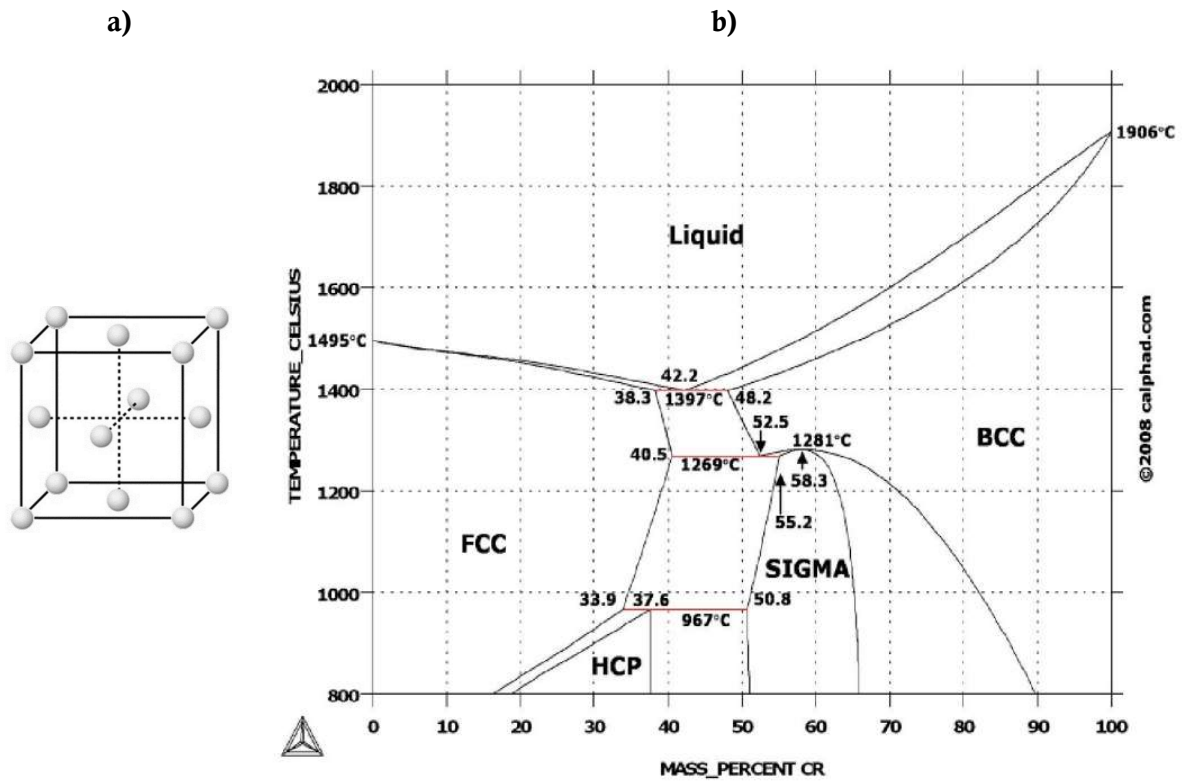
Figure I-6 : Transformation martensitique entre a) la phase B2 de structure cubique centrée ordonnée et b) la phase B19' de structure monoclinique (le repère  $i, j, k$  est associé à la phase austénitique et le repère  $i', j', k'$  est associé à la phase martensitique) [88]

D'autres phases peuvent se former dans les alliages de Ni-Ti au cours de la transformation martensitique. Selon les traitements thermomécaniques subis, ces phases intermédiaires peuvent être plus stables thermodynamiquement que la phase B19'. Il est possible de citer la phase R (groupe d'espace n°147,  $P\bar{3}$ ) ou encore la phase B19 (groupe d'espace n°51,  $Pm\bar{m}a$ ) [89].

## 2. Les alliages de Co-Cr

### a. Diagramme de phases Co-Cr

Les alliages à base cobalt sont très répandus dans le domaine biomédical. Le cobalt est en effet reconnu pour ses propriétés de résistance à l'usure ainsi qu'à la corrosion [90]. Le cobalt pur possède deux structures cristallines. L'austénite  $\gamma$  a une structure cubique à faces centrées (groupe d'espace n°225,  $Fm\bar{3}m$ ) pour une température supérieure à 417 °C (voir Figure I-7a). Son paramètre de maille est d'environ 3,59 Å. A plus basse température, la martensite  $\epsilon$ , de structure hexagonale compacte (groupe d'espace n°194,  $P6_3/mmc$ ), est stable. Ses paramètres de maille sont :  $a_\epsilon = 2,53$  Å et  $c_\epsilon = 4,13$  Å. L'ajout de chrome permet d'augmenter la résistance à la corrosion du matériau. Sa résistance à l'usure est également améliorée. C'est dans cette optique que des alliages Co-Cr ont été élaborés. Le diagramme d'équilibre correspondant est présenté en Figure I-7b.



### b. Le Phynox

L'un des alliages utilisés pour la réalisation de stents vasculaires est le Phynox, appelé aussi Elgiloy ou Conichrome. Il a été élaboré en 1949 par l'Elgin Watch Company [92]. Il s'agit d'un superalliage austénitique à base cobalt dont la composition est présentée en Figure I-8 et il sera étudié dans le cadre de cette thèse.

Eléments	Co	Cr	Ni	Mo	Mn	C	Fe
% massique	39-41	19-21	15-16	6-8	1,5-2	< 0,15	reste

Figure I-8 : Composition chimique du Phynox (en pourcentage massique) [93]

Les propriétés des alliages de Co-Cr sont indubitablement dépendantes des éléments d'addition. Le molybdène est souvent rajouté comme élément durcissant. C'est notamment pour cela que le Co-Cr-Mo est utilisé pour des applications orthopédiques [8]. Le nickel peut être rajouté afin d'améliorer la ductilité de l'alliage et réduire la température de transformation martensitique. De plus, le nickel et le fer sont des éléments permettant de pallier l'effet stabilisateur du chrome,



tungstène et molybdène sur la phase martensitique hexagonale compacte. En effet, le nickel et le fer stabilisent la phase austénitique  $\gamma$  à température ambiante. Le manganèse améliore les propriétés mécaniques de l'alliage. Une microstructure majoritairement constituée de grains équiaxes  $\gamma$  est à privilégier afin d'augmenter la malléabilité et la ductilité de l'alliage [90].

Le Phynox présente des propriétés qui lui permettent d'être utilisé pour bon nombre d'applications. Notamment, il est amagnétique et possède un module d'Young de près de 210 GPa. Suivant les traitements thermomécaniques subis, il peut présenter une résistance mécanique très élevée (2500 MPa). *A contrario*, une mise en solution adaptée permet, après une opération de laminage par exemple, de restaurer et d'affiner une microstructure entièrement austénitique. Le Phynox peut alors présenter une ductilité importante avec un allongement à la rupture supérieur à 40%. Cela s'avère particulièrement intéressant pour la réalisation d'endoprothèses vasculaires montées sur ballonnet gonflant.

### III. Le titane et ses alliages

Le titane pur est un métal de la colonne IVB de la classification périodique des éléments. Sa température de fusion est de 1670 °C. Une transition allotropique s'opère à 882 °C. La phase  $\alpha$  est stable à température ambiante alors que la phase stable à haute température est la phase  $\beta$ . La Figure I-9 montre leur structure [94].

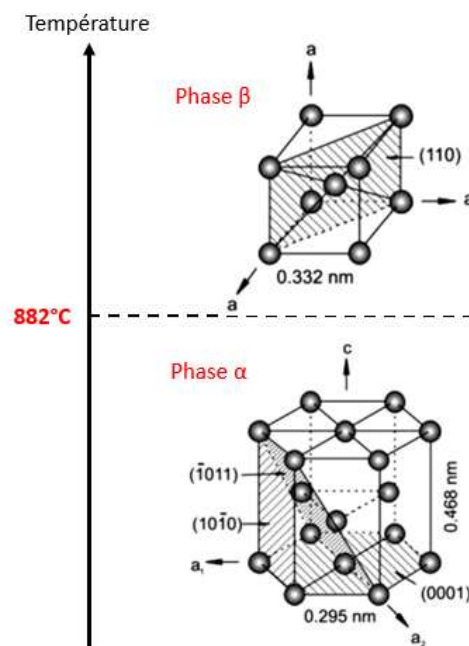


Figure I-9 : Structure cristallographique des variétés allotropiques du titane pur : la phase  $\alpha$  (hexagonale compacte) et la phase  $\beta$  (cubique centrée)

## 1. Les phases stables du titane pur

La phase  $\alpha$  a une structure cristallographique hexagonale compacte (groupe d'espace n°194,  $P6_3/mmc$ ). A température ambiante, ses paramètres de maille sont les suivants [95] :

$$a_\alpha = 0,295 \text{ nm}, c_\alpha = 0,468 \text{ nm} \text{ et } \frac{c_\alpha}{a_\alpha} = 1,587$$

Le rapport  $c_\alpha/a_\alpha$  est inférieur au rapport théorique d'une structure hexagonale compacte idéale ( $\sqrt{8/3} = 1,633$ ). Ce rapport théorique correspond au cas d'un parfait empilement de sphères dures. Les quatre types de plans à forte densité atomique d'une structure hexagonale sont mis en évidence sur la Figure I-10. Il s'agit du plan basal (0001), des plans prismatiques  $\{10\bar{1}0\}$ , des plans pyramidaux de première espèce  $\{10\bar{1}1\}$  et de deuxième espèce  $\{11\bar{2}2\}$  [96].

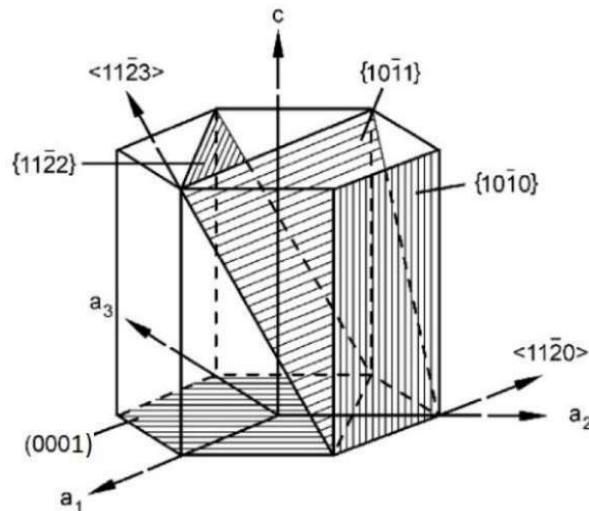


Figure I-10 : Directions et plans de glissement dans une maille hexagonale

Ici, les plans prismatiques sont alors les plans les plus denses au détriment du plan basal (0001). Cela permet l'existence de plusieurs plans de glissements principaux et de maclage. Cette démultiplication de plans de glissement principaux a son importance lors de la déformation plastique du titane  $\alpha$ . Il possède ainsi une ductilité plus importante que d'autres métaux à structure hexagonale comme le zinc dont le plan de glissement principal est le plan basal [97].

La phase  $\beta$  du titane pur, stable à haute température, a une structure cristallographique cubique centrée (groupe d'espace n°229,  $Im\bar{3}m$ ) avec un paramètre de maille :

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

Cette phase  $\beta$  du titane possède les mêmes systèmes de glissement que ceux traditionnellement observés dans les métaux à structure cubique centrée :  $\{110\}_\beta \langle 111 \rangle_\beta$ ,  $\{112\}_\beta \langle 111 \rangle_\beta$ ,  $\{123\}_\beta \langle 111 \rangle_\beta$  [96].

La transition allotropique  $\alpha/\beta$  du titane pur s'effectue à la température de 882 °C, appelée « transus  $\beta$  ». Le mécanisme proposé par Burgers pour le zirconium [98] a plus tard été confirmé par Newkirk [99]. Ce mécanisme de transformation est considéré comme étant martensitique. Il met en effet en jeu un mouvement corrélé d'atomes sur des distances inférieures aux distances interatomiques, et ce sans diffusion. Le passage d'une structure cubique centrée à une structure hexagonale compacte se fait par un glissement parallèle aux plans  $\{112\}_\beta$  suivant les directions  $\langle 111 \rangle_\beta$ . Les atomes situés dans les plans  $\{011\}_\beta$  adjacents se déplacent alors sur une distance  $1/6 \langle 01\bar{1} \rangle_\beta$ . Cela induit une réduction de l'angle entre les directions  $\langle 111 \rangle_\beta$ , passant de 70,32° à 60°, comme montré sur la Figure I-11. Un cristal cubique centré peut ainsi conduire à la formation de 12 variantes. Les relations d'orientation entre les phases  $\beta$  et  $\alpha$  sont les suivantes :

$$\{110\}_\beta // (0001)_\alpha \text{ et } \langle 111 \rangle_\beta // \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$$

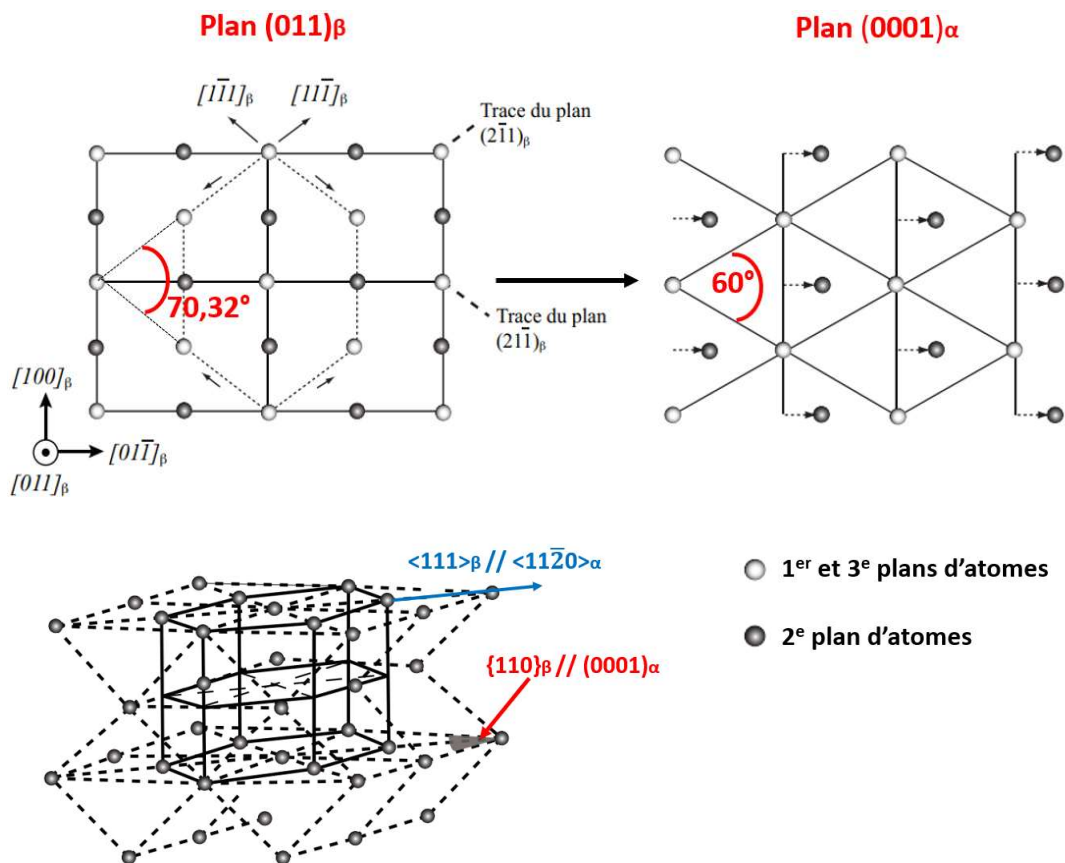


Figure I-11 : Illustration du mécanisme de Burgers et correspondance entre les réseaux de la phase  $\beta$  et de la phase  $\alpha$  du titane pur [98, 100]

## 2. L'influence des éléments d'addition

Du fait de sa légèreté ( $4,506 \text{ g.cm}^{-3}$ ), de sa résistance à la corrosion et de ses propriétés mécaniques, le titane non allié est très utilisé dans l'industrie chimique et l'aéronautique. Ses alliages quant à eux permettent d'adapter ses propriétés à des applications diverses : turbines ou corps d'avions, piles à combustible à hydrogène, prothèses et instruments médicaux.

En tant que métal de transition, le titane peut facilement former des solutions solides avec de nombreux éléments d'addition en insertion ou en substitution. Ces éléments modifient donc les domaines de stabilité des phases  $\beta$  et  $\alpha$  en agissant sur la température de transformation allotropique du titane. Les éléments d'addition sont alors classés selon leur influence sur cette stabilité. On distingue les éléments alphas, bêtas et neutres [96, 101] (voir Tableau I-3).

- **Les éléments alphas :**

Ils sont très solubles dans le titane  $\alpha$ , stabilisent cette phase, et augmentent la valeur du transus  $\beta$ . Les principaux éléments alphas sont Al, O, N, B, C. Comme décrit dans le Tableau I-3, la plupart d'entre eux vont occuper les sites interstitiels de la maille du fait de leur faible rayon atomique.

Le bore augmente le module d'élasticité alors que l'azote, l'oxygène et le carbone augmentent la résistance mécanique de l'alliage ce qui s'accompagne d'une perte en ductilité [102, 103]. L'aluminium, en revanche, a un rayon atomique plus important et formera une solution solide de substitution provoquant un durcissement de la phase  $\alpha$ . Des précipitations locales fragilisantes de phase  $\alpha_2$  ( $\text{Ti}_3\text{Al}$ ) peuvent toutefois survenir au-delà de 8% massique d'aluminium [97].

- **Les éléments bêtas :**

Ils abaissent la valeur du transus  $\beta$  et élargissent le domaine de stabilité de la phase  $\beta$ . On distingue ces éléments en deux groupes :

- **Les éléments bêtas isomorphes** sont miscibles en toutes proportions dans la phase  $\beta$  du fait de leur structure cubique centrée. Il s'agit des éléments de substitution Mo, V, Nb, Ta. Le niobium, en plus d'améliorer la résistance mécanique de l'alliage et de réduire son module d'Young, peut ajuster la stoechiométrie de la couche d'oxyde  $\text{TiO}_2$ . La résistance à la corrosion du matériau en est augmentée [84]. Le tantale augmente aussi cette tendance à la passivation et le molybdène est utilisé pour améliorer la

résistance mécanique, la ductilité et la tenue en fluage de l'alliage à moyenne température [102].

- Les **éléments bétagènes eutectoïdes**, de structure généralement différente que la phase  $\beta$ , sont partiellement miscibles avec cette phase et peuvent favoriser la précipitation de composés intermétalliques. Les éléments d'insertion sont H et ceux de substitution sont Mn, Fe, Cr, W, Ni, Cu, Co, Au, Ag, et Si. Il faut veiller à la teneur de ces éléments dans l'alliage. En pratique, on se limitera, par exemple, à 1% en masse de silicium pour éviter une trop grande chute de ductilité bien que cet élément améliore la tenue au fluage de l'alliage par précipitation de siliciure.

Le pouvoir bétagène des éléments d'addition peut être quantifié en prenant comme référence le molybdène selon la relation empirique suivante [104] :

$$Mo_{eq}(\% m) = [Mo] + \frac{[Ta]}{5} + \frac{[Nb]}{3,6} + \frac{[W]}{2,5} + \frac{[V]}{1,5} + 1,25([Cr] + [Ni]) + 1,7([Mn] + [Co]) + 2,5[Fe]$$

La constante placée devant les pourcentages pondéraux [X] des éléments présents dans l'alliage représente le rapport entre le pouvoir bétagène d'un élément par rapport à celui de l'élément de référence, ici le molybdène. Par exemple, selon cette relation, 1% en masse de tantale aura théoriquement une action cinq fois moindre que 1% en masse de molybdène.

- **Les éléments neutres :**

Zr, Sn, Ga ou encore Hf sont des éléments de substitution qui présentent un pouvoir alphagène ou bétagène faible. Seuls, ils n'ont que peu d'incidence sur le transus  $\beta$ . Cette dénomination d'éléments « neutres » n'est cependant valable que s'ils sont présents dans l'alliage en faible proportion. En effet, ils jouent un rôle prépondérant dans les cinétiques de transformation de systèmes qui présentent déjà, notamment, un élément d'addition bétagène. C'est le cas pour le zirconium et l'étain dont l'influence sur le système Ti-Nb a fortement été étudiée [70, 79]. De plus, ces deux éléments améliorent le compromis résistance-ductilité de l'alliage.

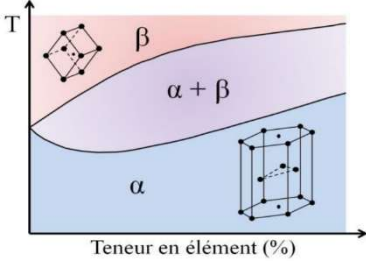
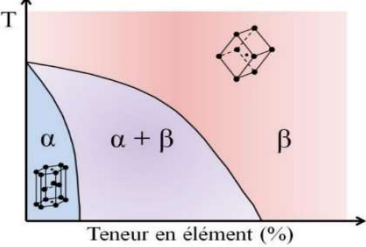
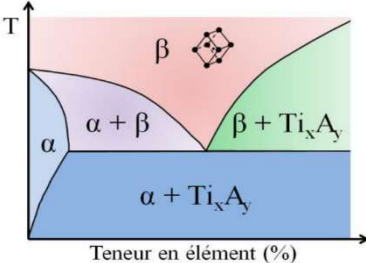
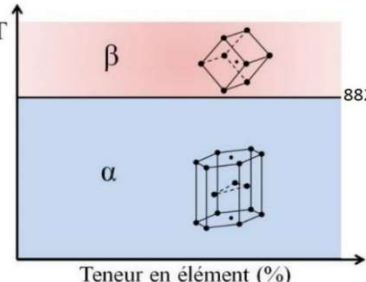
Caractère	Diagramme	Insertion	Substitution
Alphagène		O, N, B, C	Al
Bétagène	<i>Isomorphe</i> 		Mo, V, Nb, Ta
	<i>Eutectoïde</i> 	H	Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, Co, W, Ag, Au, Si
Neutre			Sn, Zr, Hf, Ga

Tableau I-3 : Classification des éléments d'addition et de leur influence sur le diagramme de phases Ti-A, où A représente un ou plusieurs élément(s) d'addition de même caractère

### 3. Classification des alliages de titane

La teneur en éléments d'addition bétagènes ou alphagènes et les traitements thermomécaniques subis influencent la microstructure des alliages de titane à température ambiante. Leurs propriétés mécaniques ainsi que leur mise en forme en sont fortement affectées [105] (voir Figure I-12).

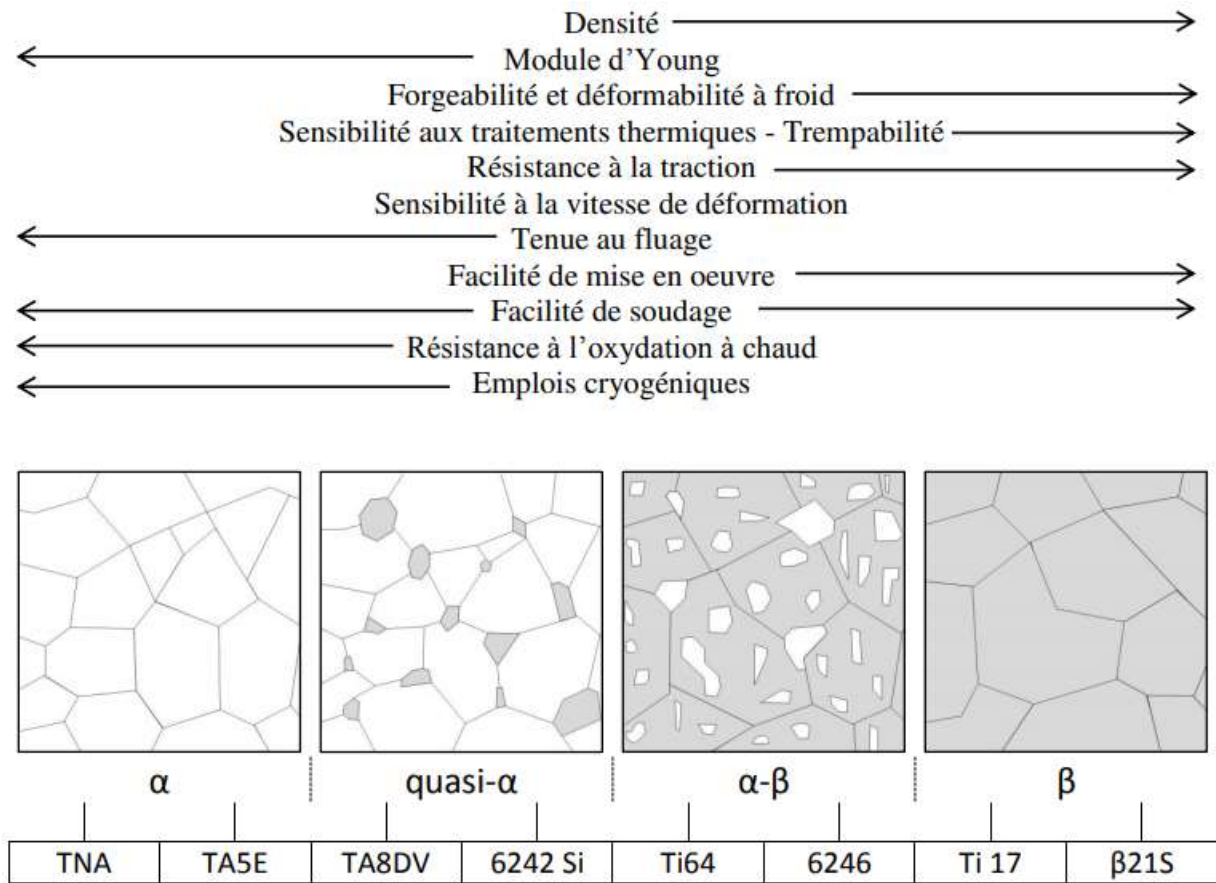


Figure I-12 : Propriétés des alliages de titane en fonction de leur microstructure [1]

Par convention, les alliages de titane sont classés en trois grandes catégories, présentées sur le diagramme pseudobinaire en Figure I-13. On distingue les alliages  $\alpha$ , les alliages  $\beta$  et les alliages biphasés  $\alpha+\beta$  dans lesquels coexistent à température ambiante les deux phases.

Les conditions de refroidissement influent fortement sur la microstructure finale. Avec une forte teneur en éléments bétagènes, les alliages  $\beta$  peuvent être stables et présenter une microstructure  $\beta$  à température ambiante après avoir subi un refroidissement lent. Leur microstructure est dite d'équilibre. La cinétique de refroidissement aura, cependant, un impact d'autant plus important sur la microstructure des alliages  $\beta$  que la teneur en éléments bétagènes est faible. Dans le cas des alliages de titane  $\beta$ -métastable, des phases hors équilibre peuvent apparaître si cette cinétique est trop faible. Une trempe est alors nécessaire pour maintenir la phase  $\beta$  à température ambiante et éviter qu'apparaissent les phases  $\alpha'$ ,  $\beta'$  et  $\omega$  [105].

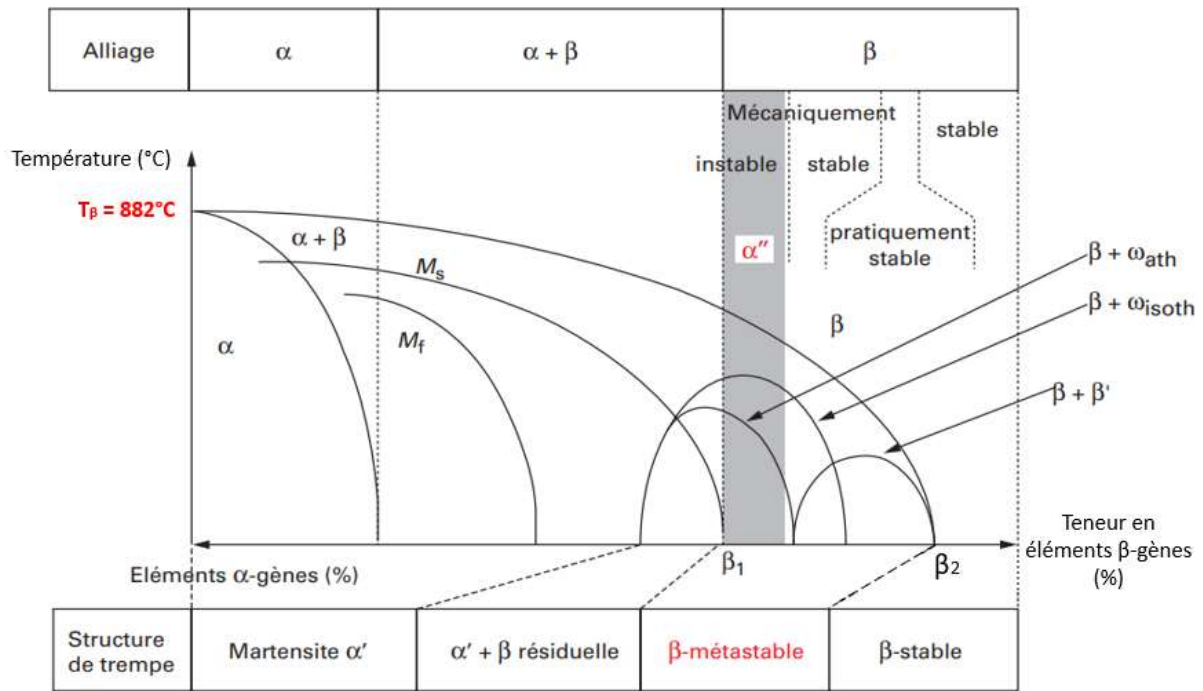


Figure I-13 : Diagramme pseudobinaire regroupant les microstructures d'équilibre ou de trempe obtenues dans les alliages de titane [4]

### a. Les alliages $\alpha$

Cette catégorie fait référence aux alliages contenant une forte teneur en éléments alphasgènes et dont la microstructure est majoritairement constituée de phase  $\alpha$  à température ambiante. Lors d'un refroidissement depuis le domaine  $\beta$ , la nucléation de la phase  $\alpha$  commence aux joints de grains  $\beta$  [106].

Pour des alliages dont la composition est fortement alphasgène, la phase  $\beta$  n'est pas retenue par trempe à température ambiante. Si le refroidissement est suffisamment rapide, la croissance de phase  $\alpha$  se fait sous forme d'aiguilles fines de martensite  $\alpha'$ , de structure identique à la phase  $\alpha$  et de même composition que la phase mère  $\beta$  de haute température [107]. L'épaisseur des aiguilles de phase  $\alpha$  est d'autant plus importante que la cinétique de refroidissement est lente et cela peut conduire à une microstructure  $\alpha$  en lamelles grossières de type *Widmanstätten*. Après un recuit dans le domaine  $\alpha$ , une microstructure en grains équiaxes  $\alpha$  ou en plaquettes  $\alpha$  peut aussi être obtenue selon, respectivement, la plus ou moins forte teneur en éléments alphasgènes de l'alliage.

Les alliages qui contiennent, en plus de ces éléments alphasgènes, une faible proportion d'éléments bétagènes (de 1 à 2%) sont dits « pseudo- $\alpha$  ». Lors du refroidissement, la croissance de phase  $\alpha$  se fait sous forme de lattes ou plaquettes et une faible quantité de phase  $\beta$  sous forme



métastable peut être retenue (jusqu'à 10% de la microstructure finale) dans cette structure  $\beta$ -transformée [42].

Du fait de leur structure pratiquement monophasée, ces alliages offrent de bonnes propriétés. Ils sont particulièrement adaptés au fluage jusqu'à 550 °C, métallurgiquement stables sous contraintes à chaud et tenaces jusqu'aux températures cryogéniques. Ils sont légers et offrent une bonne soudabilité. Leurs propriétés mécaniques peuvent être améliorées par un contrôle de la taille des grains et de la texture. Toutefois, leurs principales limitations proviennent de leur faible teneur en éléments d'addition qui les rendent peu sensibles aux traitements thermiques. Notamment, leur teneur en éléments alphasènes est limitée par la formation d'intermétalliques qui peuvent, comme le  $Ti_3Al$ , détériorer la ductilité et la tenue en corrosion de l'alliage [108, 109].

### **b. Les alliages $\alpha+\beta$**

Cette catégorie d'alliages représente la majorité des alliages de titane industriels. Très utilisé dans les domaines de l'aéronautique et du biomédical [110], le Ti-6Al-4V est de loin l'alliage biphasé  $\alpha+\beta$  le plus connu. Ces alliages présentent une teneur suffisante en éléments bêtagènes et alphasènes pour retenir un large domaine  $\alpha+\beta$ . Très sensibles aux variations de composition, aux traitements thermomécaniques ainsi qu'aux conditions de refroidissement [42], les alliages  $\alpha+\beta$  offrent une grande diversité microstructurale à température ambiante. Cela rend possible le contrôle de leurs propriétés.

Lors d'un refroidissement lent, la phase  $\beta$  peut se décomposer partiellement selon un processus de germination-croissance. La phase  $\alpha$  germe alors de façon hétérogène aux joints de grains puis croît à l'intérieur des grains  $\beta$  sous forme de lattes dont la largeur est directement dépendante de la vitesse de refroidissement.

Selon sa teneur en éléments bêtagènes, au cours d'une trempe, la phase  $\beta$  peut subir diverses transformations martensitiques et se décomposer partiellement en phase  $\alpha$ ,  $\alpha'$  (en plaquettes ou aiguilles) ou  $\alpha''$  (en aiguilles). La martensite  $\alpha''$  a une structure orthorhombique et ne doit donc pas être confondue avec la martensite  $\alpha'$ . Selon les traitements thermiques réalisés, de la phase  $\beta$ -métastable peut être maintenue à température ambiante. Elle peut contenir la phase  $\omega$  qui peut alors servir de sites préférentiels à la nucléation de la phase  $\alpha$  lors d'un recuit [111].

Les alliages  $\alpha+\beta$  présentent des avantages comme une bonne ductilité, de hautes résistances après conformation à froid notamment et une bonne usinabilité. Ils sont aussi plus résistants mécaniquement que les alliages d'aluminium et ils présentent une bonne résistance à l'oxydation ainsi qu'une stabilité sous contrainte à chaud jusqu'à 500 °C. Leur trempabilité et leur soudabilité limitent toutefois leurs usages [97].

### c. Les alliages $\beta$

Cette catégorie comprend tous les alliages de titane qui ont une microstructure majoritairement  $\beta$ . Il s'agit des alliages ayant une teneur en éléments d'addition  $\beta$ gènes supérieure à celle symbolisée par le point  $\beta_1$  sur le diagramme pseudobinaire présenté en Figure I-13. On distingue alors les alliages  $\beta$ -stable et les alliages  $\beta$ -métastable [104].

Les **alliages  $\beta$ -stable** ont des compositions très fortement  $\beta$ gènes. Leur teneur se situe au-delà du point  $\beta_2$  sur le diagramme pseudobinaire. Autrement dit, elle est supérieure à 20%Mo<sub>eq</sub>. Cette forte teneur en éléments  $\beta$ gènes confère à l'alliage une grande stabilité thermodynamique. Quels que soient les traitements thermiques effectués ou les conditions de refroidissement imposées, la microstructure est 100%  $\beta$  à température ambiante. Cette très grande stabilité limite drastiquement leurs champs d'applications [97].

Les **alliages  $\beta$ -métastable** sont moins chargés en éléments  $\beta$ gènes. Leur teneur se situe entre les points  $\beta_1$  et  $\beta_2$  du diagramme et est, en pratique, aux alentours de 10%Mo<sub>eq</sub>. Cette teneur diminue le transus  $\beta$  et élargit le domaine de cette phase. Après un traitement de mise en solution et une trempe depuis le domaine  $\beta$ , il est possible d'obtenir à température ambiante une microstructure constituée à 100% de grains  $\beta$  équiaxes. Toutefois, après un refroidissement lent, l'alliage à l'équilibre thermodynamique est biphasé  $\beta$  et  $\alpha$ . Ces alliages sont extrêmement sensibles à toutes variations de composition, de traitements thermomécaniques et de conditions de refroidissement. De nombreuses phases hors équilibre peuvent alors apparaître comme la martensite  $\alpha''$ , ou les phases  $\omega$  athermique et isotherme et la phase  $\beta'$ . Ces phases induisent des changements microstructuraux à température ambiante et autorisent une multitude de propriétés et, *a fortiori*, de nombreuses applications. Il est possible d'adapter les propriétés de ces alliages pour qu'ils coïncident avec les besoins des secteurs automobile, aérospatial ou encore biomédical. Notamment, ils possèdent un faible module d'élasticité, une résistance mécanique supérieure à celle du titane pur, une bonne ductilité et une mise en forme facilitée.

Ces alliages de titane  $\beta$ -métastable se subdivisent en deux catégories : les alliages mécaniquement stables et les alliages mécaniquement instables (voir Figure I-13). Cette distinction vient de l'aptitude ou non de l'alliage à subir, sous une contrainte mécanique extérieure, une transformation de phase. Cette transformation martensitique induite sous contrainte peut engendrer des propriétés au cœur d'applications variées. La superélasticité et l'effet TRIP-TWIP (pour *T*ransformation *I*nduced *P*lasticity et *T*winning *I*nduced *P*lasticity) sont ainsi au cœur de cette thèse, qui fait suite aux études menées au laboratoire sur ces propriétés des alliages  $\beta$ -métastable mécaniquement instables [58, 67, 69, 73, 77-78, 85, 86].

## IV. Les phases hors équilibre des alliages de titane $\beta$ -métastable

Au vu des éléments chimiques considérés comme étant biocompatibles [27], une grande diversité d'alliages de titane pour des applications biomédicales existe. Une approche énergétique a alors été développée par Morinaga *et al.* afin de prédire les propriétés d'un alliage à partir de sa composition [112]. Cette approche théorique peut s'avérer utile pour réaliser des alliages  $\beta$ -métastable dont les microstructures peuvent être variées.

En fonction des traitements thermomécaniques appliqués et des conditions de refroidissement imposées, ces alliages peuvent être constitués, à température ambiante, de phases hors équilibre provenant de la décomposition de la phase  $\beta$  de haute température : la phase  $\alpha''$ , les phases  $\omega$  et la phase  $\beta'$ . De ces phases découle tout l'intérêt porté aux alliages de titane  $\beta$ -métastable mécaniquement instables. Elles influent sur leurs comportements et propriétés mécaniques comme la superélasticité, l'effet mémoire de forme, l'effet TRIP-TWIP ainsi que la résistance mécanique, la ductilité et le module d'élasticité.

### 1. Conception d'alliages de titane $\beta$ -métastable

Les configurations électroniques des atomes, leurs états d'énergie et les liaisons interatomiques ne sont pas modifiés par des traitements thermiques ou mécaniques. Partant de ce postulat, Morinaga *et al.* ont mis au point un modèle énergétique afin de prédire la microstructure et les propriétés mécaniques des alliages de titane. Cette approche est basée sur le calcul des structures électroniques et des énergies de liaison entre le titane et un élément d'addition M. Deux paramètres ont ainsi été établis pour chacun de ces éléments de transition M potentiels :

- Md (pour *Mean d-orbital energy level* en eV) est le niveau d'énergie de l'orbitale d de la couche externe de l'élément M allié au titane et est fonction de l'électronégativité et du rayon de l'atome considéré ;
- Bo (pour *Bonding Order*) évalue la force de la liaison covalente Ti-M.

Pour un alliage, les paramètres moyens  $\overline{Md}$  et  $\overline{Bo}$  se calculent selon une loi des mélanges :

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

$\chi_i$  correspond à la fraction molaire de l'élément i avec  $(Bo)_i$  et  $(Md)_i$  les paramètres associés à ce même élément i.

Cette approche a permis de réaliser un premier diagramme  $\overline{Bo} - \overline{Md}$  dans le cas d'alliages binaires Ti-M (voir Figure I-14). Les vecteurs partent du point associé au titane pur et illustrent ensuite l'effet d'un élément d'addition M sur l'évolution des valeurs  $\overline{Bo}$  et  $\overline{Md}$  de l'alliage Ti-M.

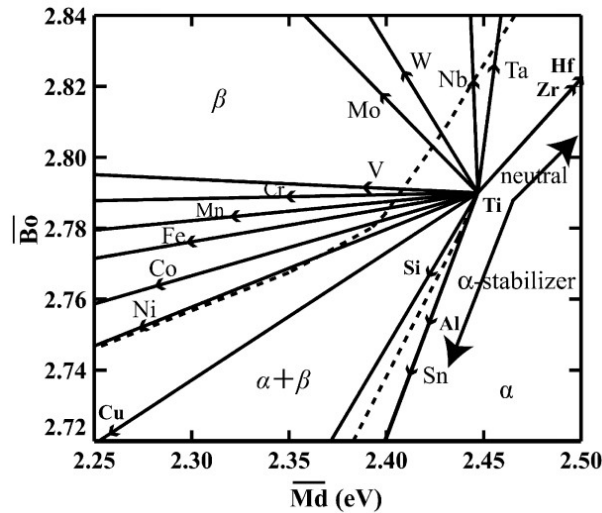


Figure I-14 : Influence des éléments d'addition M potentiels sur l'évolution des paramètres  $\overline{Bo}$  et  $\overline{Md}$  dans le cas d'alliages Ti( $\beta$ )-M

Des études menées par Abdel-Hady *et al.* sur des alliages ternaires et quaternaires ont permis de faire évoluer ce diagramme [113, 114]. Les domaines des phases  $\beta$ ,  $\alpha$  et  $\alpha+\beta$  ont été étendus et il prend en compte les modes de déformation : transformation martensitique, maclage ou glissement (voir Figure I-15). Les lignes  $M_s$  et  $M_f$  donnent des renseignements sur les microstructures des alliages trempés. On remarque aussi que la phase  $\beta$  est d'autant plus stable lorsque  $\overline{Bo}$  augmente et que  $\overline{Md}$  diminue. Cette méthode associe stabilité des phases et propriétés mécaniques de l'alliage. Par exemple, le module d'élasticité (indiqué entre parenthèses sur la Figure I-15) est d'autant plus faible que  $\overline{Bo}$  et  $\overline{Md}$  sont élevés [115].

Réaliser des implants à bas module d'élasticité devient alors possible par la formulation de l'alliage. Dans cette optique, L. You et X. Song ont réalisé six alliages du système ternaire Ti-Nb-Zr [116] et P. Laheurte *et al.* ont élaboré des nuances du système quaternaire Ti-Nb-Ta-Zr [117]. La conception d'alliages  $\beta$ -métastable fait donc l'objet de nombreuses études et cette approche énergétique s'avère très utile pour mettre au point des alliages TRIP-TWIP notamment [118]. Quatre familles d'alliages  $\beta$ -métastable au comportement TRIP-TWIP ont été mises en évidence [119] : les Ti-Mo, Ti-Nb, Ti-Cr/V et les alliages haute entropie Ti-HEA (pour *High Entropy Alloy*). Ces derniers se distinguent des autres familles d'alliages TRIP-TWIP par leurs paramètres  $\overline{Bo}$  et  $\overline{Md}$  très élevés. Toujours en se basant sur cette approche, S. Sadeghpour *et al.* ont créé le Ti-3Al-

5Mo-7V-3Cr [120]. Le Ti-8.5Cr-1.5Sn mis au point par C. Brozek *et al.* montre également un allongement à la rupture élevé, supérieur à 35% [121], caractéristique de ce type d'alliages.

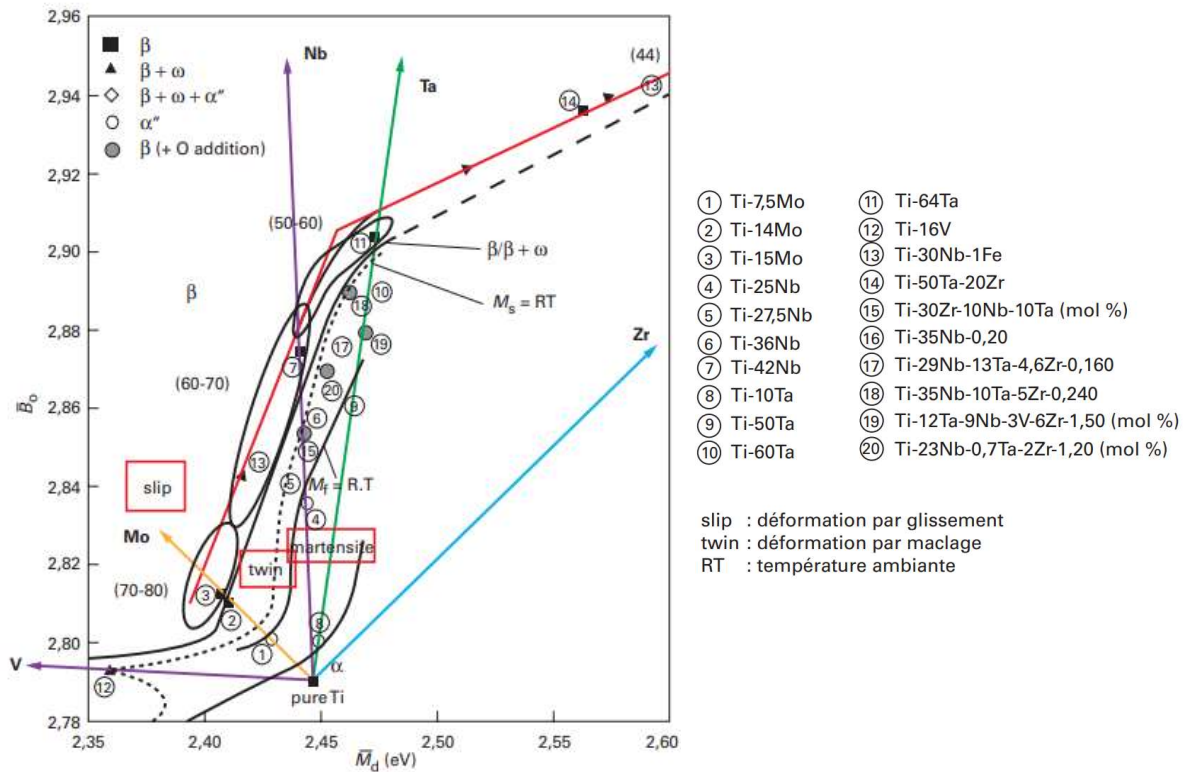


Figure I-15 : Diagramme  $\overline{B_0} - \overline{M_d}$  indiquant les microstructures de trempe et les mécanismes de déformation d'un alliage en fonction des éléments d'addition rajoutés [4]

Comme le prouve la Figure I-15, les microstructures de trempe rencontrées dans les alliages formulés à partir de ce modèle sont très diverses. Les propriétés qui en découlent peuvent alors s'éloigner de celles prédites par l'approche énergétique. Certains auteurs notent des différences entre le modèle et l'expérience, notamment pour des systèmes multi-éléments [117]. C'est le cas pour certains alliages de titane  $\beta$ -métastable dans lesquels les phases hors équilibre  $\alpha''$ ,  $\omega$  ou  $\beta'$  peuvent être observées.

## 2. La phase martensitique $\alpha''$

Cette phase a été observée pour la première fois par Bagaryatskii *et al.* en 1958 [122]. Lors d'une trempe, si la teneur en éléments  $\beta$ -tagènes est légèrement inférieure à celle nécessaire pour maintenir la phase  $\beta$  à température ambiante, la phase  $\alpha''$  peut se former par décomposition de la phase  $\beta$ . Elle peut aussi être obtenue sous une contrainte externe appliquée dans les alliages de

titane  $\beta$ -métastable mécaniquement instables. La transformation martensitique est alors dite induite sous contrainte. On parle de transformation SIM, pour *Stress Induced Martensite*.

Possédant une structure intermédiaire entre les phases  $\beta$  et  $\alpha$ , cette phase  $\alpha''$  cristallise selon une structure orthorhombique C-centrée (groupe d'espace n°63, Cmc<sub>2</sub>m). La position des atomes dans la maille orthorhombique est la suivante [123] :

$$\left(0 \quad y \quad \frac{1}{4}\right) \quad ; \quad \left(\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} + y \quad \frac{1}{4}\right) \quad ; \quad \left(0 \quad \bar{y} \quad \frac{3}{4}\right) \quad ; \quad \left(\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} - y \quad \frac{3}{4}\right)$$

$y$  est un paramètre de position atomique qui dépend de la teneur en éléments bétagènes dans l'alliage. Selon la composition, ces paramètres de maille varient de ceux d'une structure cubique centrée ( $y = \frac{1}{4}$  ;  $\frac{b}{a} = \sqrt{2}$  ;  $\frac{c}{a} = \sqrt{2}$ ) à ceux d'une structure hexagonale compacte ( $y = \frac{1}{6}$  ;  $\frac{b}{a} = \sqrt{3}$  ;  $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ ) (voir Figure I-16) [124].

La relation d'orientation entre la phase  $\alpha''$  orthorhombique et la phase  $\beta$  cubique centrée est établie comme suit [66, 125] :

$$(110)_{\beta} // (001)_{\alpha''} \text{ et } [11\bar{1}]_{\beta} // [110]_{\alpha''}$$

Les six variantes de martensite  $\alpha''$  qui découlent de cette relation d'orientation sont présentées en Tableau I-4 [126] :

<b>Variante</b>	<b><math>[100]_{\alpha''}</math></b>	<b><math>[010]_{\alpha''}</math></b>	<b><math>[001]_{\alpha''}</math></b>
V1	$[100]_{\beta}$	$[011]_{\beta}$	$[0\bar{1}1]_{\beta}$
V2	$[100]_{\beta}$	$[0\bar{1}1]_{\beta}$	$[01\bar{1}]_{\beta}$
V3	$[010]_{\beta}$	$[101]_{\beta}$	$[10\bar{1}]_{\beta}$
V4	$[010]_{\beta}$	$[10\bar{1}]_{\beta}$	$[\bar{1}0\bar{1}]_{\beta}$
V5	$[001]_{\beta}$	$[110]_{\beta}$	$[\bar{1}10]_{\beta}$
V6	$[001]_{\beta}$	$[\bar{1}10]_{\beta}$	$[\bar{1}\bar{1}0]_{\beta}$

Tableau I-4 : Les six variantes de correspondance entre les mailles des phases  $\alpha''$  et  $\beta$

La Figure I-16 présente schématiquement la relation d'orientation entre les phases  $\beta$ ,  $\alpha''$  et  $\alpha'$ . La Figure I-16a comprend quatre mailles de phase  $\beta$  (en gris clair) de paramètre de maille  $a_0$  formant ainsi une maille tétragonale à faces centrées (en noir) où  $b_0 = c_0 = \sqrt{2}a_0$ .

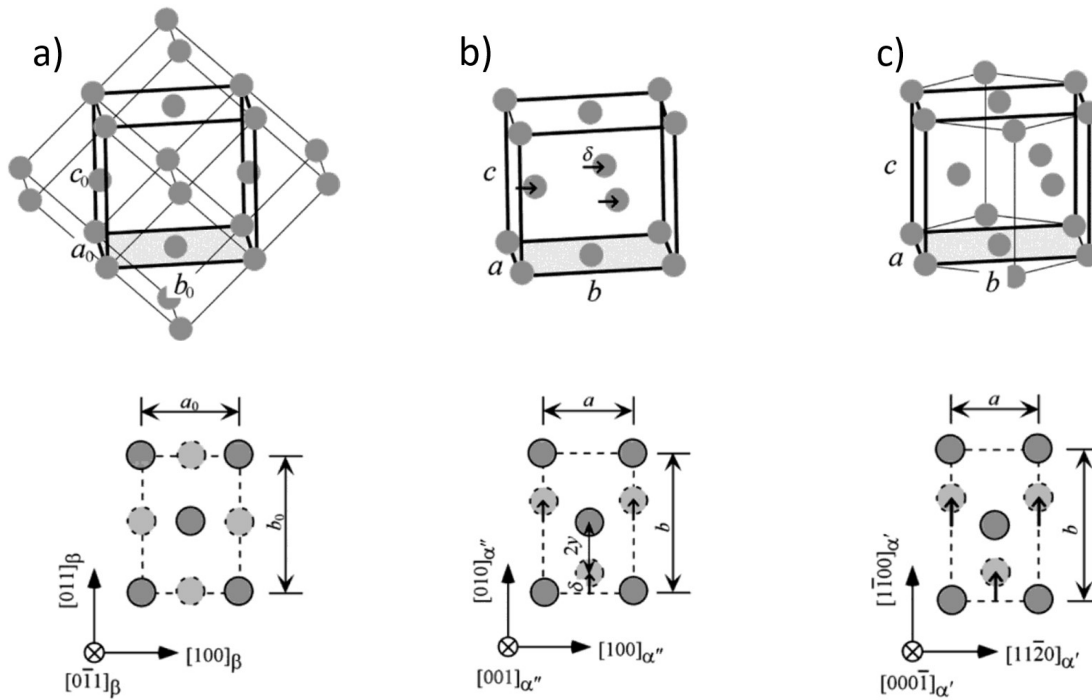


Figure I-16 : Structures cristallographiques et correspondances des réseaux des phases a)  $\beta$ , b)  $\alpha''$  et c)  $\alpha'$

Par une transformation displacive d'atomes, cette maille permet d'obtenir la maille orthorhombique de la Figure I-16b ( $a < c < b$ ). La maille hexagonale de la martensite  $\alpha'$ , en Figure I-16c, peut être vue comme une maille orthorhombique où  $b = \sqrt{3}a$ . Sa structure est identique à celle de la phase  $\alpha$  d'équilibre mais sa composition est celle de la phase mère  $\beta$ . Cette phase  $\alpha'$  se forme après trempe depuis le domaine  $\beta$  dans les alliages  $\alpha$  et  $\alpha+\beta$ . Elle apparaît selon un mécanisme purement displacif dans des alliages ayant une teneur en éléments bêtagènes inférieure à 5% $Mo_{eq}$ . Cette phase ne précipite pas dans le cas d'alliages  $\beta$ -stable ou  $\beta$ -métastable car sa température de début de transformation martensitique  $M_s$  est située en deçà de la température ambiante. Ses conditions de formation diffèrent donc de celles de la phase martensitique  $\alpha''$ .

De nombreux systèmes base Ti ont été étudiés comme les Ti-Mo, Ti-Ta, Ti-Zr ou Ti-Nb [66-69, 72, 73, 77-80, 124-126]. H. Y. Kim et S. Miyazaki rapportent ainsi que les microstructures à température ambiante d'alliages binaires Ti-Nb, trempés depuis le domaine  $\beta$ , comportent la phase martensitique  $\alpha'$  pour des teneurs en Nb inférieures à 7% atomique. Au-delà, la phase  $\alpha''$  apparaît. Ils montrent la non dépendance des paramètres de maille a, b et c de la phase  $\alpha'$  quand la teneur en éléments bêtagènes augmente (voir Figure I-17a). *A contrario*, cette teneur en Nb influe sur les paramètres de maille de la phase  $\alpha''$ .

Lorsqu'elle est formée à l'issue d'une trempe, la martensite  $\alpha''$  présente une structure aciculaire qui traverse les ex-grains  $\beta$ , comme le montre la Figure I-17b et c. Les 6 variantes se forment de façon équiprobable et s'alternent pour minimiser la déformation macroscopique et réduire l'apparition de contraintes internes. La martensite ainsi formée est dite autoaccommodante.

Dans le cas de martensite induite sous contrainte, les aiguilles sont orientées dans des directions privilégiées et les variantes formées sont celles permettant d'accommoder la déformation et les contraintes subies.

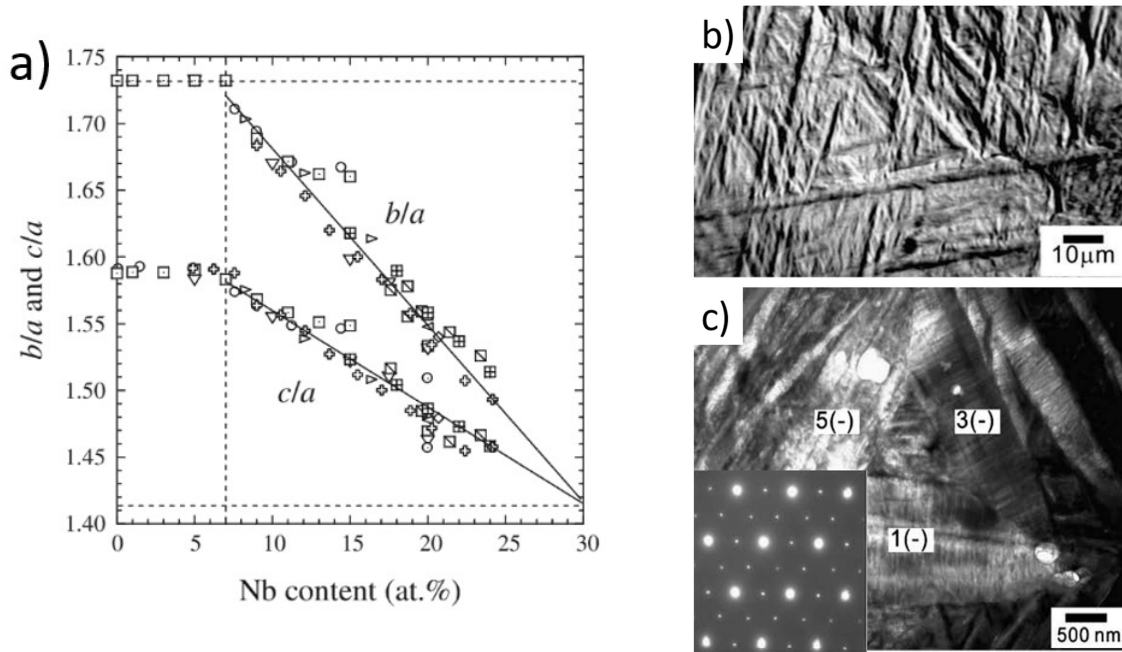


Figure I-17 : a) Influence de l'ajout de Nb sur la microstructure d'alliages de Ti-Nb trempés avec une non dépendance des paramètres de maille d' $\alpha'$  (jusqu'à 7% at de Nb) et un changement des paramètres de la phase  $\alpha''$  en fonction de la teneur en Nb (à partir de 7% at de Nb) [124], b) micrographie optique d'un alliage Ti-20Nb (% at) trempé montrant la structure aciculaire de la phase martensitique  $\alpha''$ , c) image MET en champ clair de la microstructure de ce même alliage avec trois variantes de martensite visibles notées 1(-), 3(-) et 5(-) et cliché de diffraction associé selon un axe de zone  $\langle 110 \rangle_{\alpha''}$  [126]

### 3. Les phases $\omega$

En 1954, Frost *et al.* ont observé pour la première fois la phase  $\omega$  dans l'alliage Ti-8Cr [127]. Depuis, de nombreuses études ont montré que la phase  $\omega$  est une phase d'équilibre à haute pression qui est observable avec les éléments de la colonne IVB de la classification périodique comme le Ti, Zr ou Hf [128]. Dans les alliages ayant pour base ces éléments, elle s'observe sous forme métastable. Dans le cas des alliages de titane  $\beta$ -métastable, et selon l'origine de formation de cette phase hors équilibre, on en différencie trois types : la phase  $\omega$  athermique ( $\omega_{\text{ath}}$ ) obtenue par trempé depuis le domaine  $\beta$ , la phase  $\omega$  isotherme ( $\omega_{\text{iso}}$ ) qui apparaît après un vieillissement et la phase  $\omega$  induite sous contrainte ( $\omega_s$ ) obtenue lors d'un choc ou d'une déformation.



**a. La phase  $\omega$  athermique**

Dans certains alliages de titane  $\beta$ -métastable, la trempe depuis le domaine  $\beta$  s'accompagne de la formation de phase  $\omega$  athermique. Cette phase possède une structure hexagonale simple (groupe d'espace n°191, P6/mmm) avec trois atomes dont les positions sont (0, 0, 0), (1/3, 2/3, 1/2) et (2/3, 1/3, 1/2) [129]. De même composition que la phase  $\beta$ , elle se présente sous forme de précipités nanométriques uniformément répartis dans la matrice mère [130, 131]. Ses paramètres de maille sont liés à ceux de la phase  $\beta$  dont elle est issue comme suit :

$$a_\omega = \sqrt{2}a_\beta \quad ; \quad c_\omega = \frac{\sqrt{3}}{2}a_\beta \quad ; \quad \frac{c_\omega}{a_\omega} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} = 0,612$$

De Fontaine *et al.* ont proposé un mécanisme de formation de la phase  $\omega_{ath}$  consistant, comme présenté en Figure I-18, en un effondrement de plans  $\{111\}_\beta$ . Ces deux phases sont liées par la relation d'orientation suivante :

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

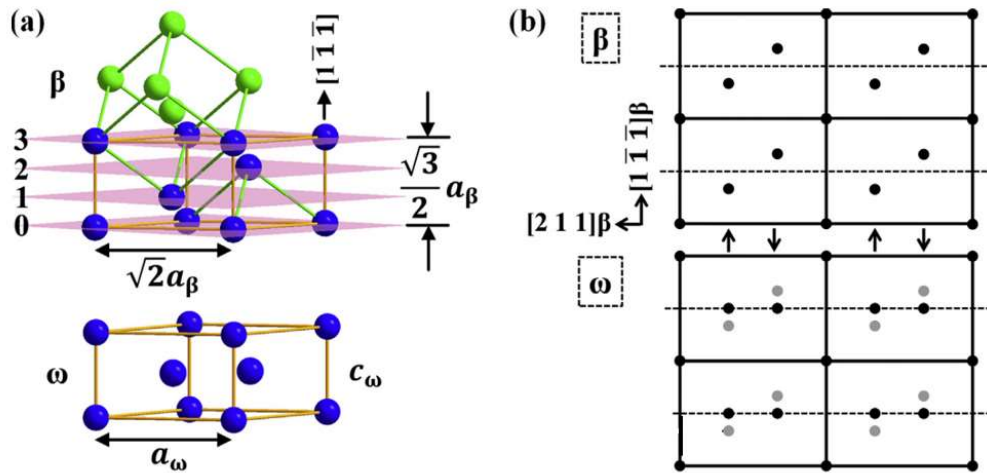


Figure I-18 : a) Correspondance des réseaux des phases  $\beta$  et  $\omega$  avec la représentation de la famille de plans  $\{111\}_\beta$  et b) mécanisme de formation de la phase  $\omega_{ath}$  par effondrement de certains plans  $\{111\}_\beta$  [132]

Comme le montre la Figure I-18, il s'agit d'un mécanisme purement displacif, mettant en jeu une translation de certains atomes [133-135]. Aucun cisaillement n'intervient et la déformation du réseau n'est pas homogène. Bien que réversible, la transformation de  $\beta$  vers  $\omega$  n'est donc pas martensitique. De plus, comme l'indique la relation d'orientation, quatre variantes de correspondance entre les mailles des phases  $\beta$  et  $\omega$  existent (voir Figure I-19a, b, c, et d) [124]. La microscopie électronique en transmission avec le traitement des clichés de diffraction permet de mettre en évidence les précipités nanométriques de cette phase  $\omega_{ath}$  (voir Figure I-19e et f).

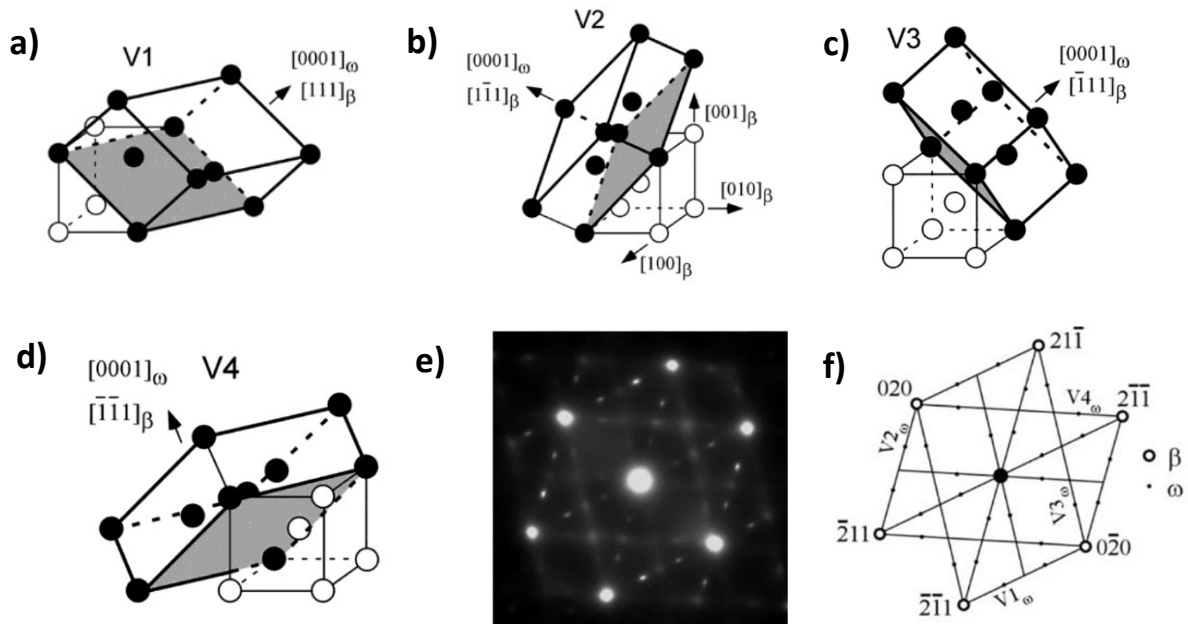


Figure I-19 : Correspondance des réseaux des phases  $\beta$  et  $\omega$  selon les quatre variantes existantes a) V1, b) V2, c) V3, d) V4, e) cliché de diffraction selon l'axe de zone  $[102]_{\beta}$  de l'alliage  $\beta$ -métastable trempé Ti-18Zr-14Nb (% at) et f) indexation associée au cliché de diffraction et identification des variantes de la phase  $\omega_{ath}$  [124]

## b. La phase $\omega$ isotherme

La phase  $\omega_{iso}$  se forme dans certains alliages de titane  $\beta$ -métastable à l'issue d'un vieillissement s'effectuant typiquement entre 200 °C et 500 °C [67]. Bien que la phase  $\omega_{iso}$  possède la même structure cristallographique que la phase  $\omega_{ath}$ , des études ont montré que la croissance de cette phase isotherme est gouvernée par une cinétique de nature diffusionnelle [134, 136]. Les précipités formés sont de taille généralement plus importante (jusqu'à quelques centaines de nanomètres) que les nanoprecipités  $\omega_{ath}$  (quelques dizaines d'angström). Ils présentent une forme cuboïdale ou bien ellipsoïdale (voir Figure I-20a) [137].

Cohérente avec la matrice environnante, mais de composition différente du fait d'un rejet d'éléments bétagènes vers cette matrice  $\beta$ , la phase  $\omega_{iso}$  fait l'objet de nombreuses études [138-140]. La déplétion engendrée a pour conséquence de modifier les propriétés de l'alliage, en abaissant notamment la température de début de transformation martensitique  $M_s$  [141, 142]. Les précipités  $\omega_{iso}$ , pauvres en éléments bétagènes, sont des sites privilégiés pour la nucléation de la phase  $\alpha$  (voir Figure I-20b et c). Au niveau de ces sites précurseurs, la phase  $\alpha$  germe, non plus aux joints de grains, mais de façon homogène sous forme de nanoprecipités cohérents avec la matrice  $\beta$ . Cette microstructure nanostructurée entraîne un durcissement structural de l'alliage par apparition d'un champ de contraintes internes, s'accompagnant d'une perte de ductilité [139].

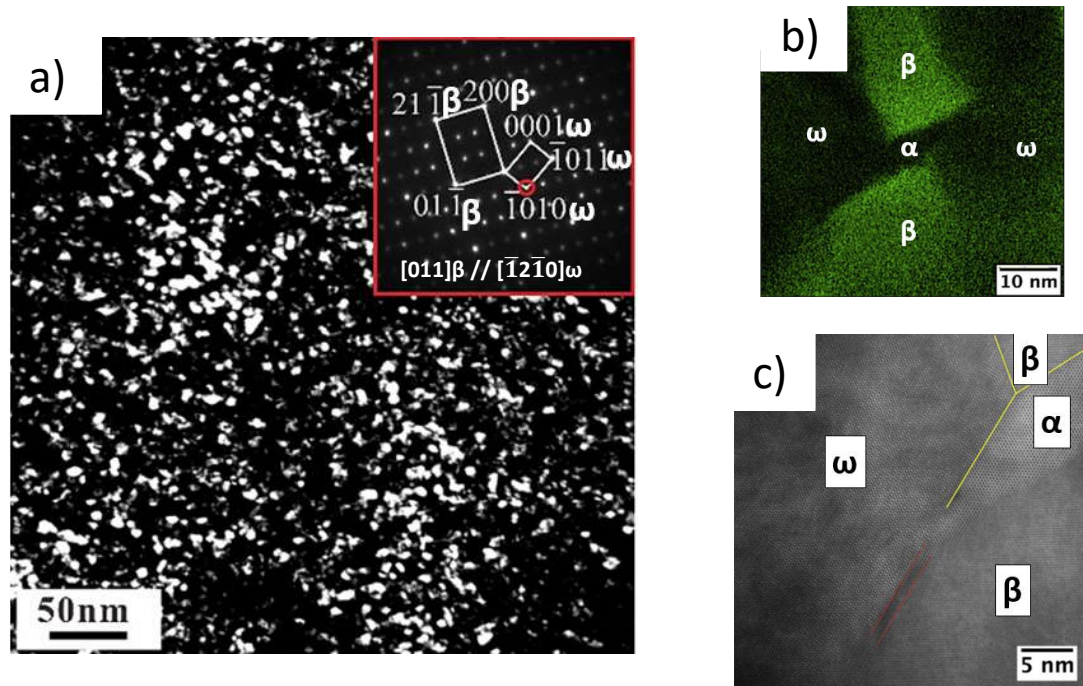


Figure I-20 : a) Image MET en champ sombre et cliché de diffraction associé mettant en évidence des précipités ellipsoïdaux de la phase  $\omega$  isotherme dans un alliage de Ti-12V-2Fe-1Al (% massique) trempé puis recuit à 300 °C pendant 1 h [137], b) image MET-HAADF couplée à une analyse XEDS montrant le rejet de vanadium depuis les phases  $\omega$  isotherme et  $\alpha$  vers la matrice  $\beta$  dans le Ti-20V (% massique) [138] et c) image MET-HAADF montrant la germination de la phase  $\alpha$  au niveau de la phase  $\omega$  isotherme dans cet alliage Ti-20V

Différentes méthodes de traitements thermiques, basées sur la précipitation de la phase  $\omega_{iso}$ , ont été mises au point notamment pour améliorer la superélasticité d'alliages de titane. Par exemple, des traitements *flash* consécutifs à un laminage sévère ont l'avantage de diminuer la taille des grains  $\beta$  et de permettre une précipitation dense de phase  $\omega$ . Selon la loi de Hall-Petch, cela contribue à limiter la formation des dislocations et la contrainte critique à partir de laquelle le glissement de dislocations s'active est augmentée [143]. De façon analogue, des recuits courts à des températures relativement faibles ont aussi été réalisés [144].

Une méthode d'obtention d'alliages superélastiques, à partir d'alliages au comportement mémoire de forme après trempe (microstructure  $\alpha'$ ), est aussi basée sur cette précipitation de phase. Lors d'un recuit à une température supérieure à  $A_f$  (température de fin de transformation de  $\alpha'$  vers  $\beta$ ), l'obtention de la phase  $\beta$  s'accompagne d'une précipitation fine de phase  $\omega_{iso}$ . Cela empêche alors l'apparition de la phase martensitique lors du refroidissement. Cette méthode rend la phase  $\beta$  très métastable à température ambiante et améliore la superélasticité [78, 145].

### c. La phase $\omega$ induite sous contrainte

Les alliages de titane  $\beta$ -métastable mécaniquement instables peuvent subir à température ambiante des transformations de phases par application d'une contrainte. La phase  $\beta$  se transforme ainsi en  $\alpha'$  lors d'une transformation SIM et une phase  $\omega$ , notée  $\omega_s$ , peut aussi apparaître lors d'une déformation ou d'un choc [146-150]. Morphologiquement, elle diffère des autres phases  $\omega$  et se présente sous forme de plaquettes allongées ou de lattes (voir Figure I-21a). Elle est toutefois rarement observée et son origine n'est parfois liée qu'à la préparation de l'échantillon [151].

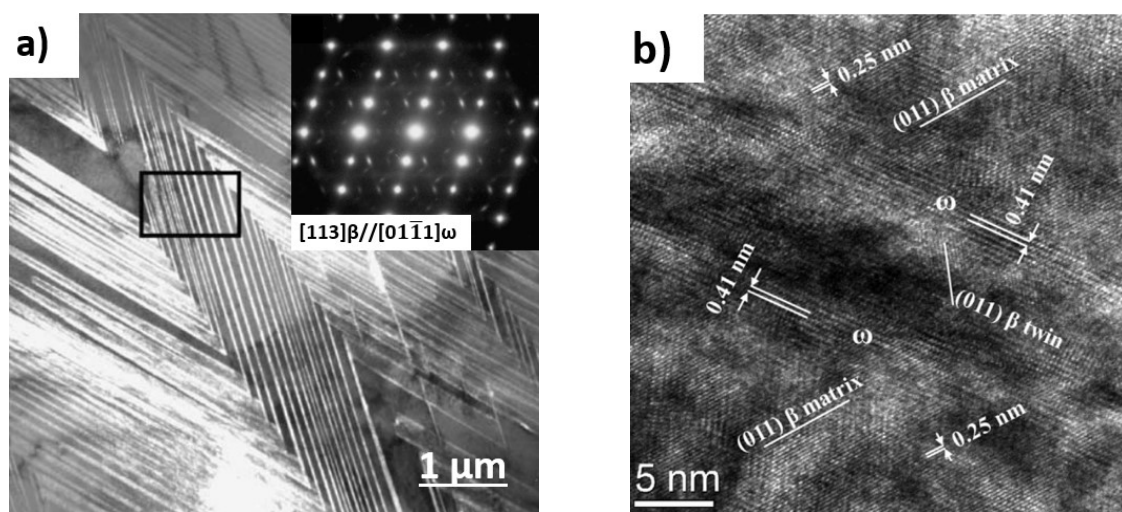


Figure I-21 : a) Image MET en champ sombre d'un alliage Ti-30Nb-3Pd (% massique) montrant la morphologie sous forme de lattes de la phase  $\omega$  induite sous contrainte et cliché de diffraction associé [151] et b) image HRMET d'une macle  $(211)_{\beta} [\bar{1}11]_{\beta}$  dans l'alliage Ti-36Nb-1,4Ta-2,8Zr-0,3O (% massique) après traction montrant des précipités de cette phase  $\omega$  alignés selon les parois de macle [132]

## 4. La phase $\beta'$

Comme le montre le diagramme pseudobinaire en Figure I-13, la phase  $\beta'$  peut être obtenue par revenu dans les alliages de titane dont la teneur en éléments  $\beta$ -gènes est trop élevée pour permettre la formation de la phase  $\omega_{\text{iso}}$ . La formation de cette phase  $\beta'$  peut aussi être favorisée par l'ajout d'éléments comme l'aluminium, l'étain ou l'oxygène [152].

Pour ce type d'alliages, un maintien isotherme entre 200  $^{\circ}\text{C}$  et 500  $^{\circ}\text{C}$  conduit à une décomposition spinodale de la phase  $\beta$  en phase  $\beta$  et  $\beta'$ . Par définition, ces phases sont de compositions différentes mais de structure cristallographique identique. La phase  $\beta'$  forme des précipités cohérents avec la matrice  $\beta$ . Ces précipités peuvent être sphériques ou cubiques dans les

alliages Ti-Nb et Ti-V-Zr ou en plaquettes dans les Ti-Cr [153]. Par analogie avec la phase  $\omega_{\text{iso}}$ , les précipités  $\beta'$  sont pauvres en éléments bétagènes et constituent des précurseurs de la germination de la phase  $\alpha$  lors d'un revenu dans le domaine  $\alpha+\beta$  [130].

## **V. Superélasticité et effet mémoire de forme des alliages de titane $\beta$ -métastable**

Un matériau métallique classique, comme l'acier ou l'aluminium, soumis à une contrainte mécanique supérieure à sa limite d'élasticité se déforme de manière permanente. C'est le comportement habituellement observé dans les matériaux solides. Certains alliages peuvent cependant échapper à ce comportement élasto-plastique conventionnel. A la suite d'une déformation, ils peuvent récupérer partiellement ou totalement leur forme d'origine par simple montée en température. Il s'agit des alliages à mémoire de forme et cette capacité particulière est nommée l'effet mémoire de forme. Une transformation displacive réversible peut également se produire sous contrainte et, dans ce cas, il est possible d'observer un recouvrement de la forme initiale de l'alliage à la décharge. Cette capacité d'un matériau à se déformer de manière réversible sous une contrainte appliquée est appelée pseudo-élasticité ou superélasticité.

### **1. La transformation martensitique**

#### **a. Définition**

La martensite est un terme qui provient du nom de son inventeur, le métallurgiste Adolf Martens. Historiquement, il désigne l'une des phases, de basse température, rencontrées dans les aciers trempés depuis la phase de haute température (austénite). Cette transformation de l'austénite en martensite est appelée transformation martensitique [154, 155].

Par analogie à la transformation observée dans les aciers, une transformation martensitique désigne, plus largement, un changement de phase particulier à l'état solide. Par convention, l'austénite et la martensite désignent les phases mère et fille. G. Guenin définit cette transformation comme « une transition structurale displacive du premier ordre présentant une déformation homogène du réseau cristallographique, constituée essentiellement par un cisaillement » [156]. Se produisant sans diffusion selon un processus de germination-croissance, la transformation martensitique est le fruit de déplacements corrélés d'atomes se propageant sur des distances

inférieures aux dimensions de la maille (voir Figure I-22) [157]. La martensite hérite de la composition de l'austénite lors du réarrangement d'atomes conduisant à sa structure, alors plus stable. Lors de cette transition du premier ordre, les deux phases coexistent et sont séparées par une interface nette. Cette interface, nommée plan d'accolement ou plan d'habitat, est un plan invariant en orientation et en dimension. La déformation homogène du réseau s'opère par un cisaillement parallèle au plan d'habitat.

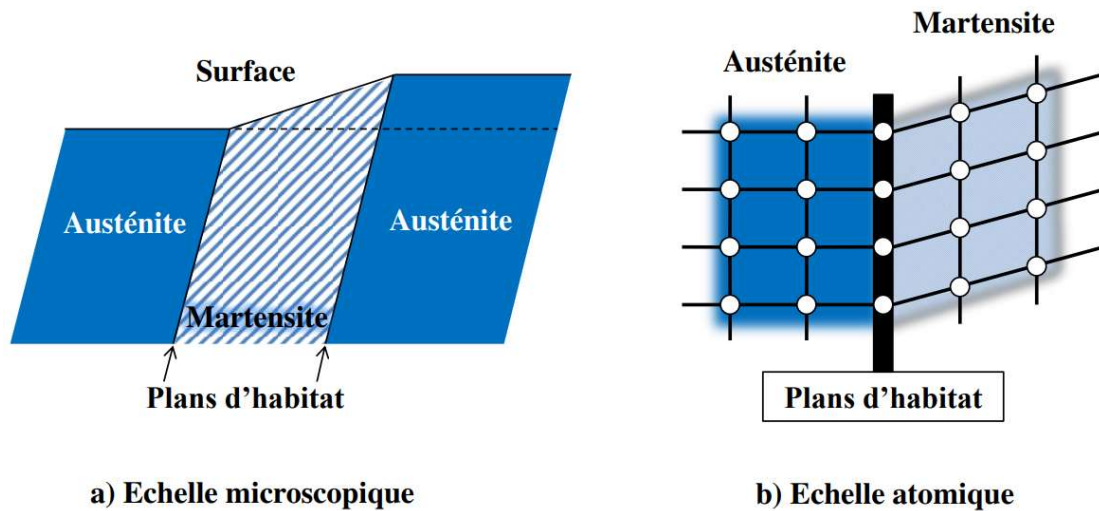


Figure I-22 : Représentations schématiques du plan d'habitat séparant les phases mère et fille lors de la transformation martensitique : a) à l'échelle microscopique et b) à l'échelle atomique

De nombreux alliages possèdent une transformation martensitique comme les bases Cu tels que les Cu-Zn-Al et les Cu-Al-Ni [154], les Fe-C, Fe-Mn-Si, Mn-Cu [156] ou encore les Ti-Ni [48-51]. Dans le Ni-Ti, l'austénite B2 se transforme ainsi localement en martensite B19' et la transformation se propage de façon similaire aux bandes de Lüders [58].

Les alliages de titane  $\beta$ -métastable peuvent eux aussi présenter une telle transformation. Induite thermiquement ou activée sous l'effet d'une contrainte extérieure, la transformation martensitique est à l'origine des propriétés particulières de ces alliages.

### b. Notions de variantes et d'autoaccommodation

Pour un monocristal de phase mère austénitique, plusieurs orientations de cristallites de martensite sont possibles. Ces cristallites sont appelées « variantes » et correspondent à des plans d'habitat et à des cisaillements d'orientations différentes. Ces variantes sont néanmoins équivalentes d'un point de vue cristallographique [156-158].



En l'absence de contrainte, lors du refroidissement, toutes les variantes sont énergétiquement semblables et se forment de manière équiprobable, comme le montre la Figure I-23a. Le changement de forme global et les contraintes internes induits lors de la transformation sont ainsi minimisés. Cette martensite est appelée martensite autoaccommodante ou martensite de trempe.

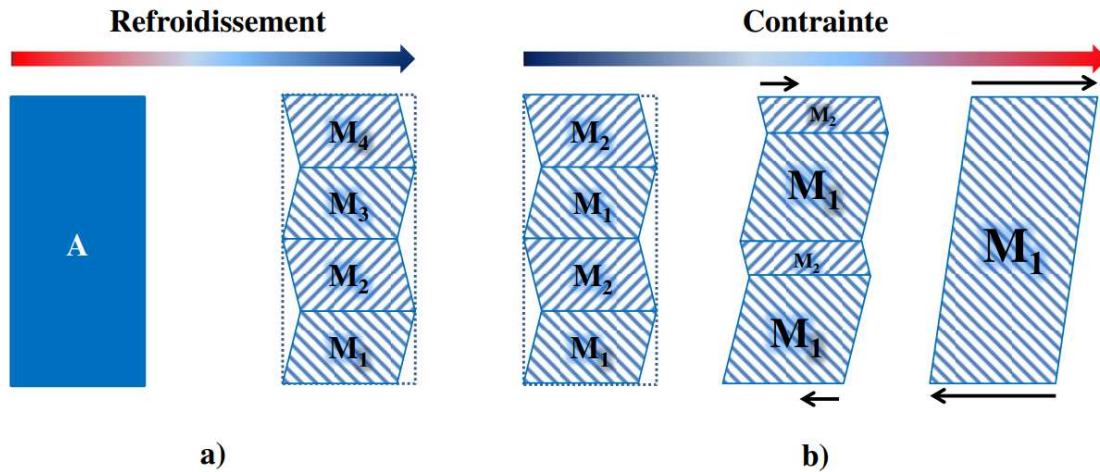


Figure I-23 : Représentations schématisques des mécanismes de déformation lors de la transformation directe :  
 a) d'un monocristal d'austénite A en martensite autoaccommodée sans contrainte appliquée et b) de martensite autoaccommodée en martensite réorientée sous l'effet d'une contrainte exercée

Les interfaces variante-phase mère et variante-variante formées sont très mobiles et cette structure autoaccommodée permet au système de rester libre de contrainte [156]. Lorsqu'une contrainte est appliquée sur une martensite autoaccommodée, les variantes de martensite favorablement orientées vis-à-vis du chargement croissent au détriment des autres variantes (voir Figure I-23b). Ce phénomène s'appelle la réorientation de la martensite autoaccommodée.

Généralement, le degré de symétrie de la structure martensitique est plus faible que celui de la structure austénitique. Ceci explique que plusieurs variantes de martensite peuvent se former à partir d'un monocristal d'austénite. Inversement, la transformation de la martensite, quelle que soit la variante formée, en austénite restaure le grain de phase mère dans son orientation initiale selon un unique chemin. Ce mécanisme est à l'origine de l'effet mémoire de forme.

### c. Aspect thermodynamique

Pour comprendre le mécanisme de la transformation martensitique, il faut prendre en considération son aspect thermodynamique. Toujours dans le cas d'un monocristal, l'énergie libre  $\Delta G_{A \rightarrow M}$  de la transformation de l'austénite A en martensite M est telle que :

$$\Delta G_{A \rightarrow M} = G_A - G_M = H_A - TS_A - H_M + TS_M$$

Avec  $G$  l'énergie libre de  $A$  ou  $M$ ,  $H$  l'enthalpie,  $S$  l'entropie et  $T$  la température. Quand  $G_A = G_M$ , la température d'équilibre est notée  $T_e$ . Dans le cas idéal où ces deux phases sont indépendantes l'une de l'autre, lors d'un refroidissement, la phase martensitique devient la plus stable à  $T_e$  et la transformation martensitique s'effectue alors intégralement (voir Figure I-24) [154].

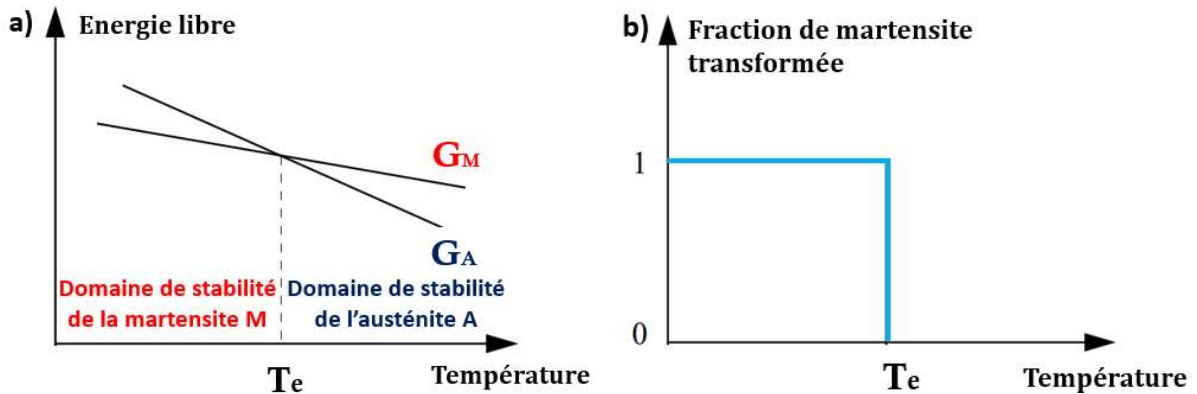


Figure I-24 : a) Evolution des énergies libres des phases mère  $A$  et fille  $M$  en fonction de la température et b) évolution de la fraction volumique de la martensite en fonction de la température (cas idéal de deux phases thermodynamiquement indépendantes)

Toutefois, ce cas idéal est loin de refléter la réalité. La transformation martensitique s'effectue selon un processus de germination-croissance et on ne peut donc pas considérer ces phases comme indépendantes l'une de l'autre. Le plan d'habitat qui les sépare constitue une barrière énergétique qui vient s'ajouter au bilan  $\Delta G_{tot}$ , noté aussi  $\Delta G$ . L'énergie libre de la transformation est alors la somme d'une énergie chimique, l'énergie motrice  $\Delta G_{chim}$ , et d'une énergie non chimique qui tend à s'opposer à la transformation, combinaison d'une énergie élastique  $\Delta G_{élast}$  et d'une énergie dissipative  $\Delta G_{diss}$ . Le bilan énergétique peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$\Delta G = \Delta G_{tot} = \Delta G_{chim} + \Delta G_{élast} + \Delta G_{diss}$$

Partant de ce postulat, la transformation martensitique s'effectue dans un intervalle de températures, par minimisation de l'énergie du système et par recherche d'un état d'équilibre. Lors d'un refroidissement dans cet intervalle, P. Wollants *et al.* expliquent alors qu'un germe de martensite peut apparaître à une extrémité du grain de phase mère de taille  $a$  (ou de tout autre défaut structural) et croître selon le processus suivant (voir Figure I-25) [159, 160]:

- a- Croissance jusqu'à une autre extrémité du grain dans le sens de sa longueur  $r$  telle que  $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} < 0$ , où le joint de grain constitue une barrière quant à la croissance de l'aiguille de martensite ;



- b- Croissance de l'aiguille dans le sens de sa largeur ou épaisseur  $c$  tant que  $\frac{\partial \Delta G}{\partial c} < 0$  ;
- c- Un équilibre énergétique local d'origine thermoélastique est atteint lorsque  $\frac{\partial \Delta G}{\partial c} = 0$  et l'aiguille de martensite ne croît plus. Un refroidissement en deçà de la température de début de transformation martensitique  $M_s$  est nécessaire pour que la transformation martensitique se poursuive et que l'aiguille formée continue sa croissance en largeur. D'autres germes peuvent aussi apparaître et croître jusqu'à  $M_f$ , température de fin de transformation martensitique.

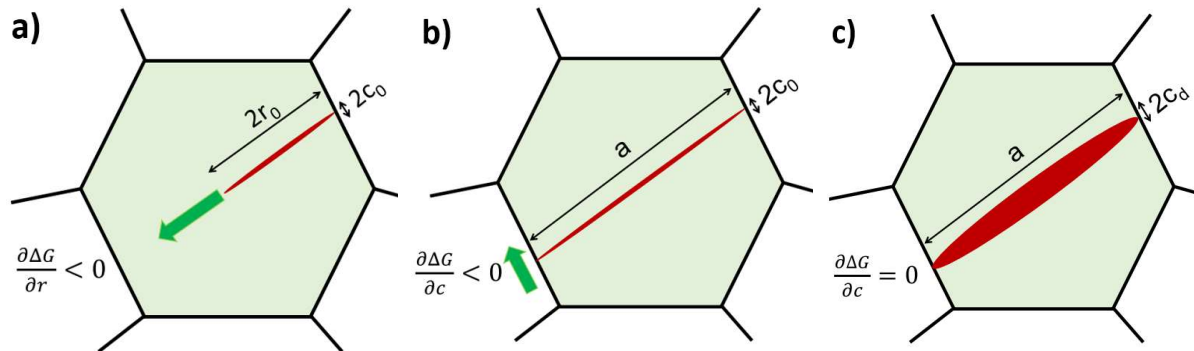


Figure I-25 : Illustration du processus de nucléation-croissance d'une aiguille de martensite (en rouge) dans un grain d'austénite (en vert) : a) nucléation et début de croissance de la martensite, b) croissance de l'aiguille de martensite dans le sens de la longueur  $r$  du grain austénitique et c) croissance selon son épaisseur  $c$  [161]

#### d. Températures caractéristiques de transformation

Comme nous venons de le voir, les températures  $M_s$  (*Martensite start*) et  $M_f$  (*Martensite finish*) sont des températures propres à la transformation martensitique lors d'un refroidissement. Pour caractériser pleinement cette transformation, deux autres températures sont à prendre en considération. Au chauffage, la transformation martensitique inverse se produit et commence à la température  $A_s$  (*Austenite start*) et finit à la température  $A_f$  (*Austenite finish*). Dans ces intervalles de températures, les deux phases coexistent comme le montre la Figure I-26.

Un effet thermoélastique apparaît au cours de la transformation : il y a stockage d'énergie élastique au refroidissement entre  $M_s$  et  $M_f$  qui, au chauffage, est restituée entre  $A_s$  et  $A_f$ . Respectivement,  $M_s$  et  $M_f$  sont différentes de  $A_f$  et  $A_s$  du fait de la dissipation d'énergie lors de la transformation. Cela engendre une hystérésis dont l'aire est liée à l'énergie mécanique mise en jeu par la formation de la martensite et à l'énergie d'interface entre l'austénite et la martensite [162].

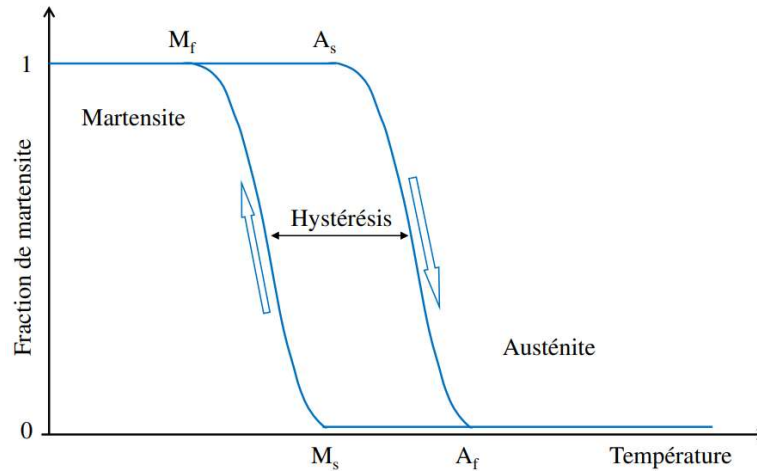


Figure I-26 : Evolution de la fraction de martensite transformée en fonction de la température : les deux phases coexistent pendant la transformation qui ne se produit pas entièrement à  $T_c$ , comme le traite le cas idéal, mais qui s'opère dans les intervalles  $[M_s ; M_f]$  et  $[A_s ; A_f]$

Dans le cas où l'hystérésis est importante ( $A_s - M_s > 100$  °C), l'énergie mécanique mise en jeu est élevée du fait d'une faible mobilité des interfaces. L'avancement de la transformation se fait alors préférentiellement par germination de nouvelles aiguilles de martensite plutôt que par croissance des aiguilles déjà existantes. La transformation inverse est très limitée et se fait par germination de nouveaux grains d'austénite plutôt que par restauration du grain d'origine. Ce type de transformation s'observe notamment dans les aciers.

Lorsque l'hystérésis est faible ( $A_s - M_s < 10$  °C), les interfaces sont très mobiles et la transformation s'opère par croissance ou diminution des aiguilles existantes selon un compromis entre énergie résistive et énergie motrice. La diminution de largeur des aiguilles entraîne la restauration du grain d'austénite dans sa configuration initiale. La transformation est thermoélastique : de type I à faible étalement lorsque  $A_s > M_s$  ou de type II à fort étalement quand  $A_s < M_s$ . La superélasticité et l'effet mémoire de forme sont des propriétés rendues possibles grâce à cette transformation martensitique thermoélastique.

## 2. Effet superélastique : activation sous contrainte de la transformation martensitique

Comme expliqué précédemment, la transformation martensitique peut être activée lors d'un cycle thermique. Il est toutefois possible d'activer cette transformation martensitique sous l'effet d'une contrainte mécanique lorsque l'alliage possède une température  $M_s$  plus basse que la température de sollicitation. La superélasticité (ou pseudo-élasticité) est la capacité d'un alliage

initialement austénitique de se déformer sous contrainte en activant une transformation martensitique thermoélastique, qui accommode la déformation par changement de forme du réseau. La grande mobilité des interfaces formées permet une restauration de la microstructure initiale lors du relâchement de la contrainte, ce qui induit une réversibilité de la déformation.

La température de début de transformation martensitique par application d'une contrainte  $\sigma$ , à une température d'utilisation  $T$  telle que  $T > M_s$ , est définie comme  $M_s(\sigma)$ . Plus  $T$  est élevée et plus la contrainte d'activation de la transformation martensitique est importante.

Si  $M_s < T < M_s^\sigma$  (où  $M_s^\sigma = M_s(\sigma)$  lorsque  $\sigma = R_e$ , la limite d'élasticité du matériau), il est possible de transformer l'austénite en martensite sans provoquer de déformation plastique. Dès lors que  $T > M_s^\sigma$ , cette transformation peut avoir lieu dans le domaine plastique du matériau.

Prenons le cas d'un alliage à une température  $T$  constante telle que  $T > A_f$  et sans contrainte initiale appliquée. Lors d'un essai de traction uniaxiale, l'alliage entièrement austénitique passe par différentes étapes présentées en Figure I-27 :

- 1- La contrainte appliquée déforme élastiquement l'austénite.
- 2- La contrainte appliquée atteint ensuite une valeur critique, notée  $\sigma_{SIM}$ . Il s'agit du niveau de contrainte nécessaire pour déstabiliser l'austénite et déclencher la transformation martensitique induite sous contrainte (transformation SIM). Cette transformation induit un allongement de l'alliage à contrainte constante, expliquant l'existence d'un plateau sur la courbe de traction.
- 3- A la fin de ce plateau, le matériau est composé de martensite orientée et éventuellement d'austénite résiduelle qui, si l'effort exercé se poursuit, se déforment élastiquement jusqu'à atteindre un deuxième palier. Ce second plateau correspond à la déformation plastique de l'alliage.
- 4- Si l'essai est interrompu avant que ne s'amorce la déformation plastique, on observe un retour élastique de la martensite.
- 5- La contrainte diminue et la martensite se déstabilise. L'énergie élastique stockée lors de la transformation SIM est relâchée. La transformation inverse se produit, restaurant la microstructure austénitique et permettant le recouvrement de la déformation.
- 6- Le relâchement de la contrainte se termine par le retour élastique de l'austénite.

On observe que les contraintes de transformation SIM et de transformation inverse ne sont pas identiques. Une hystérésis est visible et l'aire associée correspond à l'énergie dissipée au cours du cycle de cette transformation martensitique thermoélastique induite sous contrainte.

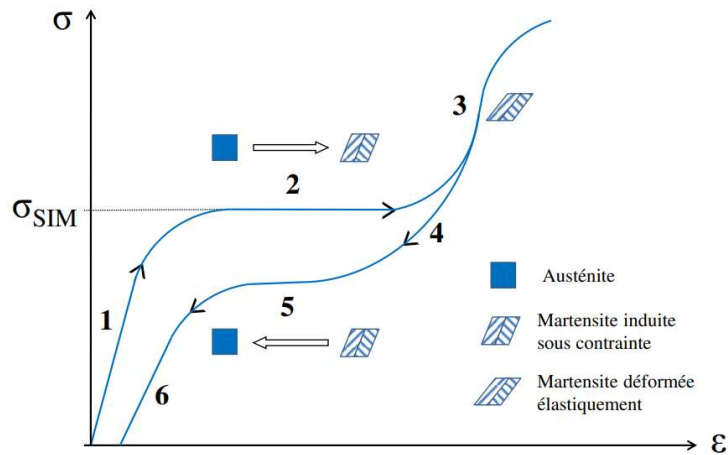


Figure I-27 : Courbe de traction d'un alliage superélastique avec  $T > A_f$  [163]

### 3. Effet mémoire de forme

L'effet mémoire de forme se caractérise par la capacité d'un alliage, initialement martensitique, à recouvrer sa forme d'origine par traitement thermique après déformation. Les comportements superélastique et mémoire de forme se différencient par la température d'utilisation de l'alliage : à  $T > A_f$  un alliage peut montrer une superélasticité intéressante et à  $T < M_f$  l'alliage peut présenter un effet mémoire de forme [164]. Dans tous les cas, un effet mémoire de forme ne pourra être observé que si l'alliage est composé tout ou partie de martensite autoaccommodante après refroidissement en deçà de  $M_s$  ou, idéalement, de  $M_f$ .

Lors d'un essai de traction uniaxiale à température constante telle que  $T < M_f$ , un alliage composé à l'origine de martensite autoaccommodante montrera un effet mémoire de forme simple sens selon un cycle thermomécanique présenté en Figure I-28 :

- 1- La contrainte exercée déforme élastiquement la martensite autoaccommodante.
- 2- Ensuite, la contrainte appliquée devient suffisante pour mettre en mouvement les parois de macles séparant les différentes variantes de martensite de telle sorte que les variantes qui accommodent le mieux la déformation soient favorisées au détriment des autres variantes. La martensite est alors dite réorientée et ce mécanisme se produit à contrainte constante expliquant la présence d'un plateau en contrainte.
- 3- La martensite réorientée se déforme élastiquement (jusqu'à atteindre un second plateau à partir duquel elle se déformera plastiquement si l'effort se poursuit).
- 4- La martensite étant stable à la température d'utilisation  $T$ , le relâchement de la contrainte engendre un faible retour élastique de la martensite et la déformation résiduelle est importante.

- 5- Cette déformation résiduelle peut être recouverte par chauffage au-delà de  $A_f$ , sous contrainte nulle. La martensite orientée se transforme entièrement en austénite, restaurant la microstructure austénitique initiale de haute température et permettant le retour en forme du matériau.
- 6- Lors du refroidissement sous contrainte nulle à  $T < M_f$ , l'austénite se transforme en martensite autoaccommodante qui sera donc obtenue sans changement de forme.

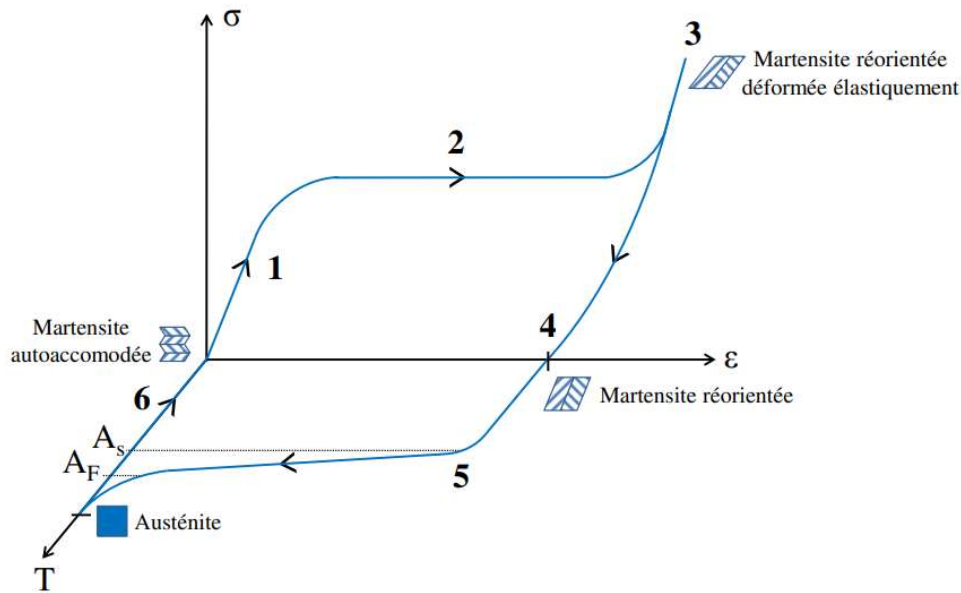


Figure I-28 : Cycle thermomécanique caractéristique d'un alliage à mémoire de forme

Un effet mémoire de forme simple sens est permis grâce au recouvrement, à haute température, de la forme initiale de l'alliage. Après certains traitements thermomécaniques, il est possible de lui conférer une forme à basse température. Une méthode consiste à effectuer plusieurs cycles de transformation, et ce en appliquant une contrainte au chauffage ( $T > A_f$ ) et au refroidissement ( $T < M_f$ ). Après plusieurs cycles, la déformation résiduelle au refroidissement se sature et l'alliage est dit éduqué. Un effet mémoire de forme double sens apparaît : l'alliage possède une forme à haute température et une forme à basse température. La transformation martensitique n'explique alors pas à elle seule ce comportement. L'éducation induit dans l'austénite un grand nombre de défauts comme des dislocations. Un champ de contraintes internes se crée et est ainsi énergétiquement favorable à certaines variantes. Lors du refroidissement, ces variantes de martensite germent et croissent donc préférentiellement, au détriment d'autres variantes, et la forme à basse température est mémorisée [154, 165].

A  $T$  constante telle que  $T < M_f$ , la déformation de la martensite par application d'une contrainte conduit à une réorientation de ses variantes. Or, lors d'un essai de traction cyclique, il est à noter qu'un alliage à microstructure martensitique autoaccommodée présentera un effet

caoutchoutique (ou effet amortissant) à la décharge. Il est dû aux mouvements partiellement réversibles des interfaces inter-variantes en phase martensitique. Le mouvement relatif à ces interfaces entraîne une dissipation d'énergie élastique, ce qui empêche la superposition des courbes de charge et de décharge [166].

## VI. Les mécanismes de déformation plastique

Nous avons décrit précédemment des mécanismes particuliers de déformation intervenant dans les alliages de titane  $\beta$ -métastable tels que la réorientation de la martensite autoaccommodante et la transformation martensitique induite sous contrainte. La transformation martensitique est à l'origine de propriétés remarquables : la superélasticité, l'effet mémoire de forme ou bien l'effet TRIP. Comme tous les matériaux métalliques, les alliages de titane  $\beta$ -métastable peuvent aussi se déformer plastiquement au travers du glissement de dislocations et du maclage. Un effet TWIP, associé à un effet TRIP, peut alors être observé dans certains de ces alliages.

### 1. Le glissement de dislocations

Le glissement de dislocations est un mécanisme conservatif de déformation plastique largement observé dans les matériaux métalliques. Contrairement à la montée, il ne nécessite pas d'apport de matière pour initier et mettre en mouvement des dislocations. Ces défauts linéaires correspondent à une discontinuité au sein de la structure cristalline. Ce déplacement de dislocations se fait selon les directions et plans denses du réseau cristallographique, définissant des systèmes de glissement.

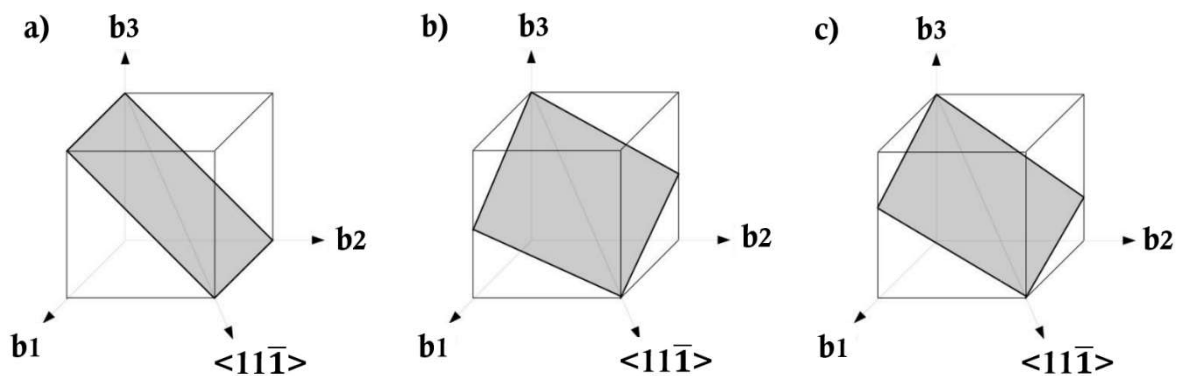


Figure I-29 : Représentations schématiques des plans denses des matériaux à structure cristalline cubique centrée : a) (110), b) (112) et c) (123)

Dans les matériaux à structure cubique centrée comme le Ti  $\beta$ , Mo, Nb ou Fe  $\alpha$ , la direction  $\langle 111 \rangle$  et les plans  $\{110\}$ ,  $\{112\}$  et  $\{123\}$  définissent ces systèmes, présentés en Figure I-29 [167].

Deux grandeurs permettent de qualifier une dislocation : la ligne L sur laquelle s'appuie la surface qui voit se propager la dislocation et le vecteur de Burgers b. Dans le cas de solides cristallins, b est une translation du réseau et la dislocation est qualifiée de parfaite. Une dislocation est entourée d'un champ élastique et, lorsqu'elle se déplace, elle passe de positions de faible énergie à des positions de forte énergie [168]. La structure cristalline et son orientation sont conservées après son passage. Similaire au phénomène de frottement, un échauffement de la matière s'ensuit.

Le glissement s'effectue préférentiellement au-delà d'une température seuil. A basse température, il rentre en compétition avec le maclage dont l'apparition est facilitée notamment pour les structures hexagonales, cubiques à faces centrées et cubiques centrées [169, 170].

Le mouvement des dislocations est un mécanisme de déformation plastique prépondérant dans les alliages de titane  $\beta$ -métastable. Des études menées au laboratoire sur l'alliage Ti-23Nb-0,7Ta-2Zr-1,2O (*Gum Metal*), arborant un allongement à la rupture de près de 15% [75], ont montré que la plasticité de l'alliage est ainsi grandement due au glissement de dislocation (voir Figure I-30). De plus, il est noté que la mobilité des dislocations dans ce *Gum Metal* est relativement similaire à celle des autres métaux à structure cubique centrée [171]. Le vecteur de Burgers  $a/2\langle 111 \rangle$  est identique à toutes les dislocations observées et les plans de glissement ont été déterminés comme étant  $\{110\}$  et  $\{112\}$ .

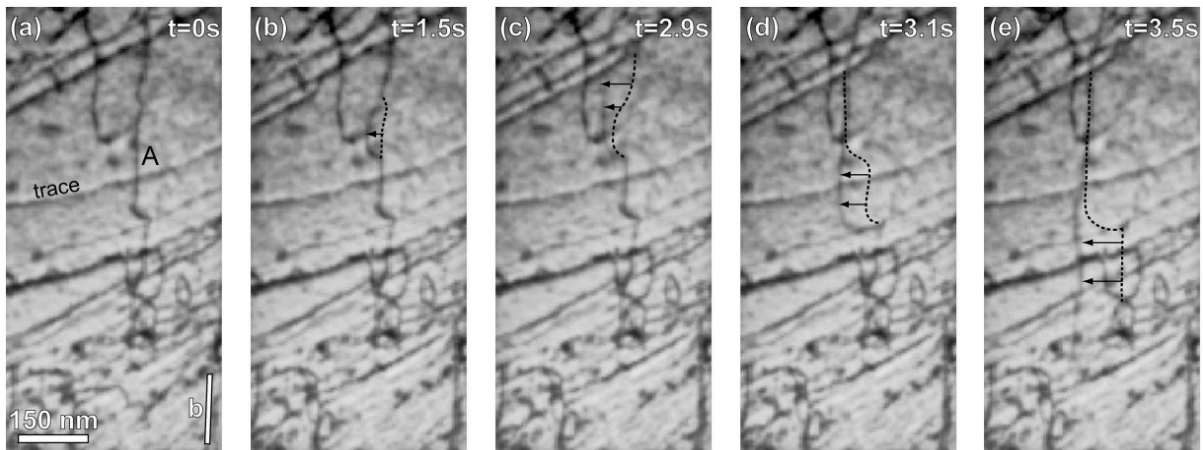


Figure I-30 : Images tirées d'un enregistrement vidéo du glissement d'une dislocation vis lors d'un essai de traction *in situ* au MET (sur chacune de ces images, la position précédente de la dislocation est indiquée par les pointillés ; les flèches noires indiquent la direction de glissement et la direction de traction correspond à la direction verticale des images) [171]

## 2. Le maclage

Contrairement au glissement, le maclage est un mécanisme de déformation plastique polaire. Il s'agit d'un cisaillement homogène du réseau par une dislocation partielle [172]. Ce mécanisme provoque une réorientation du cristal initialement existant (voir Figure I-31). Cristal parent et cristal maclé partagent donc une interface, définie comme la paroi ou le plan de macle  $K_1$ , et ils ont en commun la direction de cisaillement  $\eta_1$ . Cela permet de définir un couple d'invariants  $(K_1, \eta_1)$  qui caractérise le système de maclage activé et qui ne subit pas de distorsion du réseau. Ainsi, comme présenté en Figure I-31, des cisaillements selon  $\eta_1$  et  $-\eta_1$  ne produiront pas le même cristal maclé. Le produit de l'un de ces cisaillements est en effet énergétiquement favorable et s'active préférentiellement au détriment du second. La macle se forme alors dans ce sens. Dans le cas contraire, on parle d'anti-maclage [69].

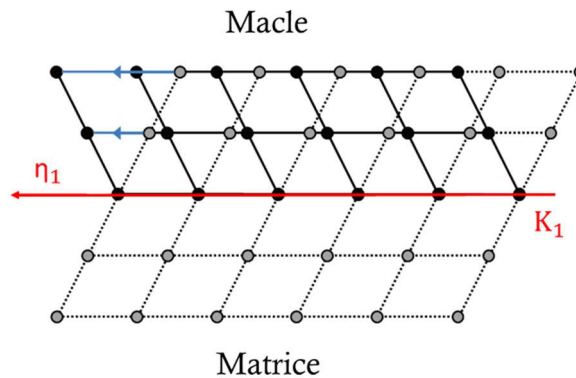


Figure I-31 : Représentation schématique d'une paroi de macle (en rouge) avec la matrice initiale (ronds gris) et la macle (ronds noirs) [173]

Bien que le système de maclage  $\{112\}_\beta \langle 111 \rangle_\beta$  soit celui qui s'active classiquement dans les alliages à structure cubique centrée [172], dans le cas des alliages de titane  $\beta$ -métastable le système de maclage  $\{332\}_\beta \langle 113 \rangle_\beta$  est prédominant [173-177]. Le système  $\{112\}_\beta \langle 111 \rangle_\beta$  qui n'implique qu'un cisaillement est bien plus favorable, énergétiquement parlant, que le système  $\{332\}_\beta \langle 113 \rangle_\beta$ . En effet, la formation de ce système nécessite un cisaillement ainsi qu'un réarrangement atomique [178]. Ce système est inhabituel et ne se trouve que dans cette famille d'alliage.

Sachant que les alliages de titane  $\beta$ -métastable peuvent subir une transformation martensitique induite sous contrainte et réversible, certains auteurs ont évoqué un lien entre cette transformation de phase et la formation du système  $\{332\}_\beta \langle 113 \rangle_\beta$  [179]. Dans le cas de l'alliage Ti-27Nb, P. Castany *et al.* ont notamment montré que la réversion, lors d'un déchargement, d'une macle  $\{130\}_{\alpha'} \langle 310 \rangle_{\alpha'}$  pouvait conduire à la formation de ce système  $\{332\}_\beta \langle 113 \rangle_\beta$  (voir Figure I-32) [180]. Ils montrent également la correspondance de ces systèmes. Cela a aussi été montré dans



le cas de l'alliage Ti-24Nb-4Zr-8Sn [181]. Comme énoncé par Y. Yang *et al.*, la déformation plastique de cet alliage est due au glissement de dislocations mais aussi à la prépondérance du maillage de la martensite induite sous contrainte.

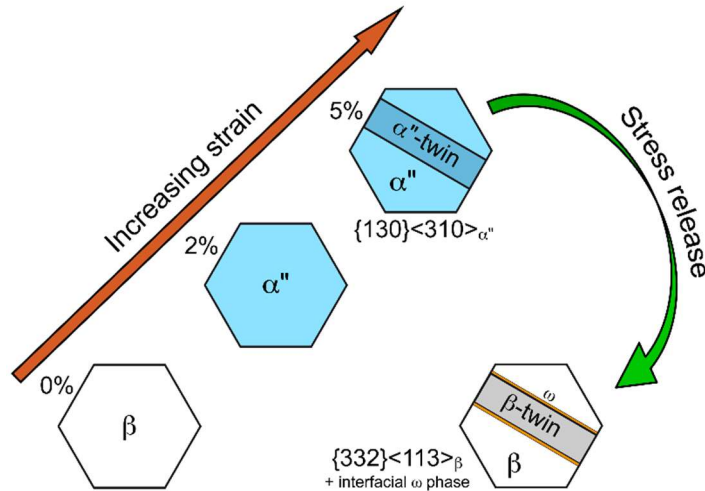


Figure I-32 : Illustration schématique de l'ordre d'apparition des mécanismes de déformation intervenant dans le cas de l'alliage Ti-27Nb

## VII. Les alliages de l'étude

Comme expliqué en amont, deux applications biomédicales distinctes sont visées : les stents auto-extensibles et les stents montés sur ballonnet gonflant. Nous avons précédemment présenté l'intérêt de ces applications afin de traiter des pathologies. Ici, il s'agira d'expliquer le choix et l'intérêt des nuances élaborées et étudiées au laboratoire afin d'envisager de telles applications.

### 1. Le système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn

Pour réaliser des stents auto-extensibles, le matériau envisagé se doit de présenter un comportement superélastique. Toutefois, le Nitinol actuellement utilisé pour la réalisation de ce type de stents est sujet à controverse. Cela vient du fait de la présence de nickel, élément réputé toxique, au sein de la composition de l'alliage. De nombreuses études ont été menées afin d'élaborer de nouvelles compositions d'alliages de titane  $\beta$ -métastable superélastiques, sans nickel, palliant les effets adverses du Nitinol sur l'organisme. La littérature démontre l'intérêt porté aux alliages de titane  $\beta$ -métastable. Les systèmes base Ti-Nb ont fait l'objet de nombreuses

investigations. Il est possible de citer les systèmes Ti-Nb-Al [182], Ti-Nb-Zr [183], Ti-Nb-Ta [184], Ti-Nb-O [185], Ti-Nb-N [186], Ti-Nb-Zr-Sn [187] ou encore le Ti-Nb-Mo [188]. Toutefois, ces alliages montrent des déformations recouvrables maximales relativement faibles en comparaison de celles arborées par les alliages Ni-Ti, généralement supérieures à 8% [58]. En effet, rares sont les alliages base Ti-Nb qui présentent une déformation recouvrable supérieure à 3%.

Plus récemment, des études ont montré le fort intérêt des systèmes base Ti-Zr [72], et ce par rapport aux systèmes base Ti-Nb. Parce qu'il possède un rayon atomique bien supérieur à celui du titane ou encore celui du niobium, il est admis que l'ajout de zirconium constitue un levier quant à l'amélioration de la déformation recouvrable des alliages de titane  $\beta$ -métastable [58, 73]. Egalement, Y. L. Hao *et al.* ont montré, dans le cas d'alliages Ti-Nb-Zr-Sn, que l'ajout de 1% massique de zirconium contribue à abaisser la température de transformation martensitique de plus de 40 °C [189]. Dans ce système quaternaire, il apparaît ainsi que le zirconium permet, en outre, d'éviter la formation de martensite de trempe. Ces auteurs notent aussi l'intérêt de l'étain quant à la stabilisation de la phase mère. S. Cai *et al.* ont également mis en évidence le caractère bétagène de l'étain dans les alliages Ti-Nb-Sn, tout en suggérant que le système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn est un bien meilleur choix pour conserver une superélasticité optimale [79].

Certains auteurs notent ainsi qu'il est possible d'atteindre des déformations recouvrables supérieures à 7%, notamment dans le cas de l'alliage Ti-24Zr-10Nb-2Sn [82]. Au laboratoire, l'alliage Ti-20Zr-12Nb-2Sn a récemment été élaboré [190]. Il présente une microstructure  $\beta$  avant déformation mise en évidence par la Figure I-33a. Une transformation SIM s'opère lorsqu'une contrainte de 520 MPa est appliquée (voir Figure I-33b). Lors du relâchement de la contrainte, l'alliage recouvre une déformation maximale de 4,6%. Bien que cette déformation recouvrable soit bien moindre que celle annoncée dans le cas du Ti-24Zr-10Nb-2Sn par L. L. Pavon *et al.*, l'alliage obtenu par J. J. Gao *et al.* est largement compétitif par rapport aux alliages base Ti-Nb.

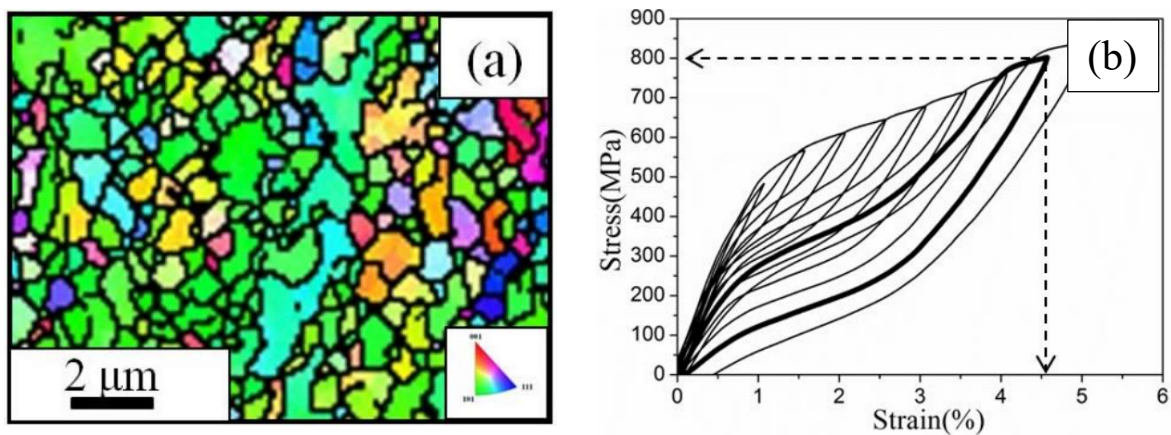


Figure I-33 : Caractérisation de l'alliage Ti-20Zr-12Nb-2Sn : a) cartographie EBSD avec indexation de la phase mère uniquement et b) courbe de traction cyclique de l'alliage (le trait en gras correspond au cycle présentant la déformation recouvrable la plus importante) [190]

Ainsi, l'étude du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn laisse entrevoir la possibilité d'obtenir de nouveaux alliages de titane  $\beta$ -métastable biocompatibles arborant un comportement superélastique intéressant pour des applications d'endoprothèses vasculaires auto-extensibles. C'est dans cette optique que ce système a été étudié dans le cadre de cette thèse.

## 2. Le système ternaire Ti-Mo-Nb

Les matériaux utilisés pour la réalisation de stents montés sur ballonnet gonflant doivent présenter une élongation importante. Afin de pallier la nocivité des alliages en Co-Cr actuellement utilisés, des études ont été menées sur l'élaboration de nouveaux alliages de titane à forte ductilité. Les alliages de titane, comme le Ti-6Al-4V ELI [191], sont cependant bien connus pour présenter une faible élongation. Généralement, les alliages de titane présentent, ainsi, une élongation inférieure à 15% alors que les alliages de Co-Cr sont capables de présenter un allongement supérieur à 40% avant de rompre [192]. L'élaboration de nouvelles nuances d'alliages de titane  $\beta$ -métastable à forte élongation est au cœur de nombreuses recherches.

En se basant sur l'approche énergétique de Morinaga et élaborée uniquement à partir d'éléments biocompatibles comme le molybdène, le niobium ou le zirconium, une nouvelle catégorie d'alliages de titane  $\beta$ -métastable a été développée [118, 119]. Ces alliages ont la particularité de présenter, en fonction de la stabilité de la phase mère, différents mécanismes de déformation. Notamment, ils peuvent présenter un effet TRIP (*TRansformation Induced Plasticity*), du fait de la transformation de la phase  $\beta$  en phase  $\alpha'$ , associé à un effet TWIP (*TWinning Induced Plasticity*) dû à un maclage massif [193]. Ces alliages présentent ainsi une déformation plastique intéressante, permettant d'envisager leur utilisation pour réaliser des stents montés sur ballonnet gonflant.

Différents systèmes ont été mis au point comme le système binaire Ti-Mo. Le molybdène est, en effet, connu pour sa capacité à stabiliser la phase mère et des études ont montré qu'il permettait d'améliorer la résistance mécanique ainsi que la ductilité des alliages de titane [194, 195]. Notamment, l'alliage Ti-12Mo a été élaboré [196]. Comme présenté par B. Qian *et al.*, cet alliage présente une forte élongation comme montré sur la courbe de traction en Figure I-34 [197]. Cette forte déformation est autorisée par une transformation SIM associée à un maclage massif. Les auteurs notent d'ailleurs qu'en fonction de l'orientation des grains par rapport à la direction de sollicitation, de multiples transformations peuvent s'opérer. Pour la première fois, ces auteurs soulignent la formation de macles de type  $\{332\}_{\beta} <113>_{\beta}$  assistée par des macles  $\{130\}_{\alpha'} <310>_{\alpha'}$  (voir Figure I-35) [197].

Dans le système ternaire Ti-Nb-Mo, le niobium apparaît comme un élément permettant d'améliorer la couche de passivation de l'alliage. Le relargage de produits de dégradation est

d'autant plus faible que sa teneur est élevée [198]. La biocompatibilité de ces alliages est donc améliorée. De plus, ils arborent de fortes déformations plastiques avec un allongement à la rupture similaire à celui présenté par le Ti-12Mo [86]. Ce système ternaire, et tout particulièrement la nuance Ti-8Mo-16Nb, a été étudié pour ces raisons dans le cadre de cette thèse.

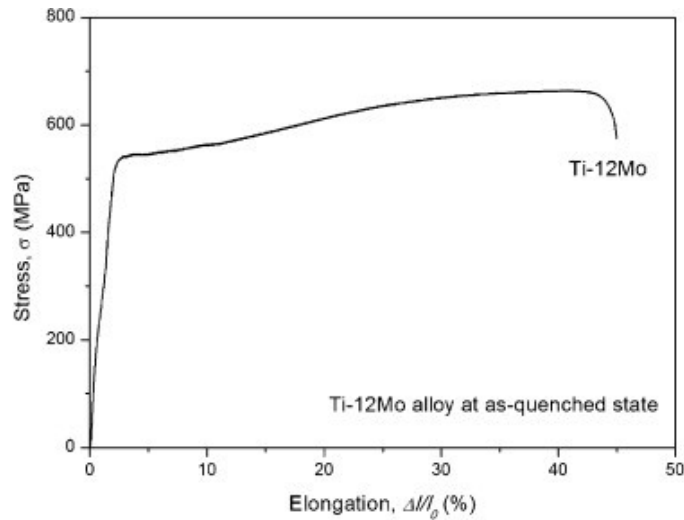


Figure I-34 : Courbe de traction conventionnelle de l'alliage Ti-12Mo

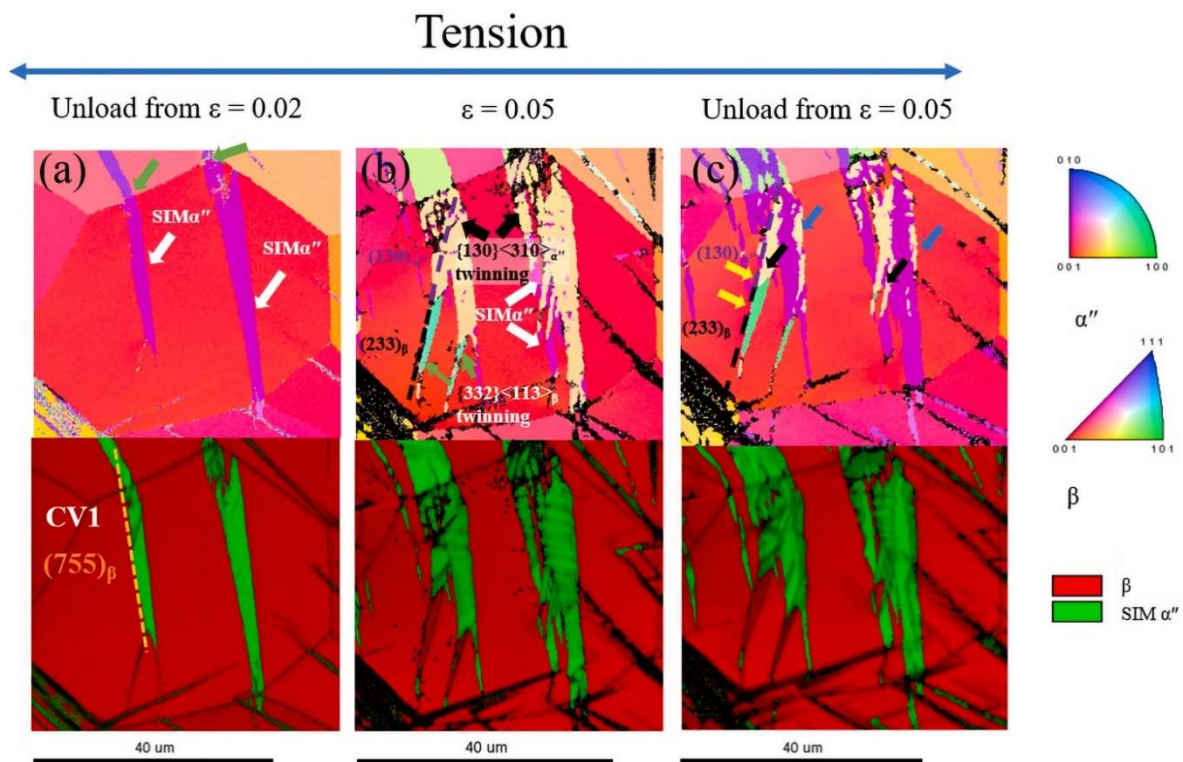


Figure I-35 : Cartographies EBSD en IPF (pour « Inverse Pole Figure ») et IQ (pour « Image Quality ») associées à un unique grain afin d'observer les mécanismes de déformation : a) après un déchargement à partir de 2% de déformation, b) lors d'un maintien à une déformation de 5% et c) après un déchargement à partir de 5% de déformation

## VIII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé un état de l'art concernant les biomatériaux métalliques. Les propriétés exceptionnelles des alliages de titane leur permettent d'être utilisés pour de nombreuses applications biomédicales. L'objectif de cette thèse est d'élaborer et de caractériser de nouveaux alliages de titane afin de pallier les inconvénients des matériaux actuellement utilisés pour la fabrication d'endoprothèses vasculaires. Améliorer la biocompatibilité des matériaux utilisés tout en gardant de bonnes propriétés mécaniques est alors tout l'intérêt des alliages de titane.

En fonction de leur composition et des traitements thermomécaniques appliqués, les microstructures et donc les propriétés des alliages de titane diffèrent. Nous avons discuté des trois catégories d'alliages de titane : les alliages  $\alpha$ , les alliages  $\alpha+\beta$  et les alliages  $\beta$ . Cette dernière catégorie est particulièrement intéressante pour les applications médicales. Lorsque la teneur en éléments bétagènes de l'alliage est choisie de façon adéquate, la phase  $\beta$  peut être métastable. Dans certains cas, des phases hors équilibre peuvent alors apparaître comme les phases  $\omega$ ,  $\beta'$  et  $\alpha''$ . La martensite  $\alpha''$  peut être obtenue, à partir de la phase  $\beta$ , après trempe ou sous contrainte.

Lorsque cette transformation martensitique est induite sous contrainte, la déformation du matériau peut être recouverte par simple relâchement de la charge. Ce retour en forme caractérise la superélasticité de l'alliage. Cette propriété est nécessaire pour réaliser des stents dits auto-extensibles et remplacer le Ni-Ti actuellement employé pour de tels dispositifs. Les nuances issues du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn semblent appropriées pour de telles applications.

Nous avons clos ce chapitre en détaillant les mécanismes de déformation plastique qui sont fréquemment rencontrés dans les alliages de titane  $\beta$ -métastable. Les familles d'alliages Ti-Mo, Ti-Nb et Ti-Mo-Nb sont connus pour présenter une grande ductilité grâce à ces mécanismes de déformation. Ces propriétés d'alliages de titane laissent entrevoir la possibilité de réaliser des stents à ballonnet plus performants que ceux qui existent actuellement en Co-Cr. Dans cette optique, la nuance Ti-8Mo-16Nb est étudiée dans le cadre de ces travaux de thèse.

## Références bibliographiques

1. Y. Combres. Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages. *Techniques de l'ingénieur*. 2016, p. 3.
2. Association Française du Titane. *Etude de veille sur le marché du titane 2015-2017 [Site web]*.
3. Les Echos. *Le marché du titane confirme son redressement [Site web]*. Modifié le 22 mai 2018.
4. P. Laheurte, W. Elmay, F. Prima, T. Gloriant. Titane et alliages – Des matériaux de choix pour les applications biomédicales. *Techniques de l'ingénieur*. 2014.
5. D. Hartmann. *Biomatériaux [Cours en ligne]*. INSA Lyon. 2016.
6. L. Sedel, C. Janot. *Biomatériaux [Rapport du CNRS]*. 2000.
7. INSERM. *Biomatériaux – L'ingénierie tissulaire au secours du corps humain [Site web]*.
8. *Handbook of Materials for Medical Devices*. Etats-Unis : Davis & Associates. 2003.
9. D. F. Williams. On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials*. 2008, vol. 29, p. 2941-2953.
10. D. F. Williams. There is no such thing as a biocompatible material. *Biomaterials*. 2014, vol. 35, p. 10009-10014.
11. Y. Wang. Bioadaptability : an innovative concept for biomaterials. *Journal of Materials Science & Technology*. 2016, vol. 32, p. 801-809.
12. J. Ma, Z. Zhou, M. Gao, B. Yu, D. Xiao, X. Zou, C. Bunker. Biosynthesis of bioadaptive materials: a review on developing materials available for tissue adaptation. *Journal of Materials Science & Technology*. 2016, vol. 32, p. 810-814.
13. Santé Chez Nous. *Angioplastie [Site web]*.
14. B. Darmon, A. Taton. *Dispositifs médicaux utilisés dans le traitement de certaines pathologies vasculaires [Cours en ligne]*.
15. A. Pelletier. *La pose d'un stent : une intervention banale en cardiologie [Site web]*. Créé le 01 janvier 2007, modifié le 03 septembre 2017.
16. A. Pelletier. *Valvulopathies : pose d'une valve aortique sans ouvrir le thorax [Site web]*. Modifié le 26 juin avril 2019.
17. Haute Autorité de Santé. *Angioplastie coronarienne - intérêt et limites des « stents actifs » [Site web]*. Modifié en décembre 2012.
18. Passeport santé. *Vaisseau sanguin – Structure, Pathologies artérielles et sanguines [Site web]*.
19. N. Blanchemain, Y. Karrouit, N. Tabary, M. Bria, C. Neut, H. F. Hildebrand, J. Siepman, B. Martel. Comparative study of vascular prostheses coated with polycyclodextrins for controlled ciprofloxacin release. *Carbohydrate Polymers*. 2012, vol. 90, p. 1695-1703.

20. E. Jean-Baptiste, N. Blanchemain, C. Neut, F. Chai, M. Maton, B. Martel, H. Hildebrand, S. Haulon. Evaluation of the anti-infectious properties of polyester vascular prostheses functionalized with cyclodextrin. *Journal of Infection*. 2014, vol. 68, p. 116-124.
21. M. Taha, F. Chai, N. Blanchemain, C. Neut, M. Goube, M. Maton, B. Martel, H. F. Hildebrand. Evaluation of sorption capacity of antibiotics and antibacterial properties of a cyclodextrin-polymer functionalized hydroxyapatite-coated titanium hip prosthesis. *International Journal of Pharmaceutics*. 2014, vol. 477, p. 380-389.
22. H. F. Hildebrand, N. Blanchemain, G. Mayer, F. Chai, M. Lefebvre, F. Boschin. Surface coatings for biological activation and functionalization of medical devices. *Surface and Coatings Technology*. 2006, vol. 200, p. 6318-6324.
23. N. Blanchemain, T. Laurent, F. Chai, C. Neut, S. Haulon, V. Krump-Konvalinkova, M. Morcellet, B. Martel, J. Kirkpatrick, H. F. Hildebrand. Polyester vascular prostheses coated with a cyclodextrin polymer and activated with antibiotics: Cytotoxicity and microbiological evaluation. *Acta Biomaterialia*. 2008, vol. 4, p. 1725-1733.
24. Science et Avenir. *Cardiologie : stents actifs, nouvelle génération [Site web]*. Modifié le 21 mars 2014.
25. L. H. Pierce, R. J. Goodkind. A status report of possible risks of base metal alloys and their components. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. 1989, vol. 62, p. 234-238.
26. N. Staffolani, F. Damiani, C. Lilli, M. Guerra, N. J. Staffolani, S. Belcastro, P. Locci. Ion release from orthodontic appliances. *Journal of dentistry*. 1999, vol. 27, p. 449-454.
27. S. G. Steinemann. Metal implants and surface reactions. *Injury*. 1996, vol. 27, p. 16-22.
28. L. Blanco-Dalmau. The nickel problem. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. 1982, vol. 48, p. 99-101.
29. H. D. Hussain, S. D. Ajith, P. Goel. Nickel release from stainless steel and nickel titanium archwires – An *in vitro* study. *Journal of Oral Biology Craniofacial Research*. 2016, vol. 6, p. 213-218.
30. N. Espallargas, C. Torres, A. I. Munoz. A metal ion release study of CoCrMo exposed to corrosion and tribocorrosion conditions in simulated body fluids. *Wear*. 2015, vol. 333, p. 669-378.
31. B. Behl, I. Papageorgiou, C. Brown, R. Hall, J. L. Tipper, J. Fisher, E. Ingham. Biological effects of cobalt-chromium nanoparticles and ions on dural fibroblasts and dural epithelial cells. *Biomaterials*. 2013, vol. 34, p. 3547-3558.
32. I. Catelas, A. Petit, D. J. Zukor, J. Antoniou, O. L. Huk. TNF- $\alpha$  secretion and macrophage mortality induced by cobalt and chromium ions *in vitro*-qualitative analysis of apoptosis. *Biomaterials*. 2003, vol. 24, p. 383-391.
33. C. M. Arnholt, J. B. White, J. A. Lowell, M. R. Perkins, W. M. Mihalko, S. M. Kurtz. Postmortem retrieval analysis of metallosis and periprosthetic tissue metal concentrations in total knee arthroplasty. *The Journal of Arthroplasty*. 2020, vol. 35, p. 569-578.
34. M. Figgitt, R. Newson, I. J. Leslie, J. Fisher, E. Ingham, C. P. Case. The genotoxicity of physiological concentrations of chromium (Cr(III) and Cr(VI)) and cobalt (Co(II)) : An *in*



- vitro* study. *Mutation Research / Fundamental and Molecular Mechanisms and Mutagenesis*. 2010, vol. 688, p 53-61.
35. J. T. F. Wise, X. Shi, Z. Zhang. Toxicology of Chromium (VI). *Encyclopedia of Environmental Health*. 2019, p. 1-8.
  36. L. Patnaik, S. R. Maity, S. Kumar. Status of nickel free stainless steel in biomedical field : A review of last 10 years and what else can be done. *Materials Today : Proceedings*. 2020, vol. 26, p. 638-643.
  37. V. Vats, T. Baskaran, S. B. Arya. Tribo-corrosion study of nickel-free, high nitrogen and high manganese austenitic stainless steel. *Tribology International*. 2018, vol. 119, p. 659-666.
  38. H. Liu, C. Pan, S. Zhou, J. Li, N. Huang, L. Dong. Improving hemocompatibility and accelerating endothelialization of vascular stents by a copper-titanium film. *Materials Science and Engineering : C*. 2016, vol. 69, p. 1175-1182.
  39. A. D. Abhyankar, A. S. Thakkar. *In vivo* assessment of stent recoil of biodegradable polymer-coated cobalt-chromium sirolimus-eluting coronary stent system. *Indian Heart Journal*. 2012, vol. 64, p. 541-546.
  40. K. Kapnisis, G. Constantinides, H. Georgiou, D. Cristea, C. Gabor, D. Munteanu, B. Brott, P. Anderson, J. Lemons, A. Anayiotos. Multi-scale mechanical investigation of stainless steel and cobalt-chromium stents. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2014, vol. 40, p. 240-251.
  41. M. A. Pallero, M. Talbert Roden, Y. F. Chen, P. G. Anderson, J. Lemons, B. C. Brott, J. E. Murphy-Ullrich. Stainless steel ions stimulate increased trombospondin-1-dependent TGF-beta activation by vascular smooth muscle cells : implications for in-stent restenosis. *Journal of Vascular Research*. 2010, vol. 47, p. 309-322.
  42. M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, A. K. Gogia. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science*. 2009, vol. 54, p. 397-425.
  43. W. Elmay. *Les alliages de Ti pour le médical [Site web]*.
  44. I. Dimic, I. Cvijovic-Alagic, B. Volker, A. Hohenwarter, R. Pippan, D. Veljovic, M. Rakin, B. Bugarski. Microstructure and metallic ion release of pure titanium and Ti-13Nb-13Zr alloy processed by high pressure torsion. *Materials and Design*. 2016, vol. 91, p. 340-347.
  45. C. Exley, J. D. Birchall. The cellular toxicity of Aluminium. *Journal of theoretical Biology*. 1992, vol. 159, p. 83-98.
  46. M. M. Hatamleh, X. Wu, A. Alnazzawi, J. Watson, D. Watts. Surface characteristics and biocompatibility of cranioplasty titanium implants following different surface treatments. *Dental Materials*. 2018, vol. 34, p. 676-683.
  47. B. C. Costa, C. K. Tokuhara, L. A. Rocha, R. C. Oliveira, P. N. Lisboa-Filho, J. C. Pessoa. Vanadium ionic species from degradation of Ti-6Al-4V metallic implants : In vitro cytotoxicity and speciation evaluation. *Materials Science & Engineering C*. 2019, vol. 96, p. 730-739.



48. J. Olbricht, A. Yawny, J. L. Pelegrina, A. Dlouhy, G. Eggeler. On the stress-induced formation of R-phase in ultra-fine-grained Ni-rich Nitinol shape memory alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2011, vol. 42, p. 2556-2574.
49. J. Olbricht, A. Yawny, J. L. Pelegrina, G. Eggeler, V. A. Yardley. Characteristics of the stress-induced formation of R-phase in ultrafine-grained Nitinol shape memory wire. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013, vol. 579, p. 249-252.
50. T. W. Duerig, K. Bhattacharya. The Influence of the R-phase on the Superelastic Behavior of NiTi. *Shape Memory and Superelasticity*. 2015, vol. 1, p. 153-161.
51. C. Lebreton. Alliages à mémoire de forme de type nickel titane – Fiches matériaux. *Techniques de l'ingénieur*. 2004.
52. M. Azaouzi, N. Lebaal, A. Makradi, S. Belouettar. Optimization based simulation of self-expanding Nitinol stent. *Materials and Design*. 2013, vol. 50, p. 917-928.
53. T. Schafer, E. Bohler, S. Ruhdorfer, L. Weigl, D. Wessner, B. Filipiak, H. E. Wichmann, J. Ring. Epidemiology of contact allergy in adults. *Allergy*. 2001, vol. 56, p. 1192-1196.
54. R. Ion, C. Luculescu, A. Cimpean, P. Marx, D. M. Gordin, T. Gloriant. Nitride coating enhances endothelialization on biomedical NiTi shape memory alloy. *Materials Science and Engineering: C*. 2016, vol. 62, p. 686-691.
55. T. Hanawa. Metal ion release from metal implants. *Materials Science and Engineering C*. 2004, vol. 24, p. 745-752.
56. C. A. Baumann, B. D. Crist. Nickel allergy to orthopaedic implants: A review and case series. *Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma*. 2020, vol. 11, p. S596-S603.
57. J. P. Thyssen, T. Menne. Metal allergy – A review on exposures, penetration, genetics, prevalence, and clinical implications. *Chemical Research in Toxicology*. 2010, vol. 23, p. 309-318.
58. L. Heraud. Thèse de Doctorat. *Nouveaux alliages de titane superélastiques pour la fabrication de limes endodontiques : du matériau au prototype*. Sciences des Matériaux. Rennes : Institut National des Sciences Appliquées. 2016.
59. V. Delobelle, G. Chagnon, D. Favier, T. Alonso. Study of electropulse heat treatment of cold worked NiTi wire: From uniform to localised tensile behaviour. *Journal of Materials Processing Technology*. 2016, vol. 227, p. 244-250.
60. E. Eisenbarth, D. Velten, M. Muller, R. Thull, J. Breme. Biocompatibility of beta-stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials*. 2004, vol. 25, p. 5705-5713.
61. W. D. Zhang, Y. Liu, H. Wu, M. Song, T. Y. Zhang, X. D. Lan, T. H. Yao. Elastic modulus of phases in Ti-Mo alloys. *Materials Characterization*. 2015, vol. 106, p. 302-307.
62. Y. L. Zhou, D. M. Luo. Corrosion behaviour of Ti-Mo alloys cold rolled and heat treated. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, vol. 509, p. 6267-6272.
63. C. H. Wang, M. Liu, P. F. Hu, J. C. Peng, J. A. Wang, Z. M. Ren, G. H. Cao. The effects of alpha'' and omega phases on the superelasticity and shape memory effect of binary Ti-Mo alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, vol. 720, p. 488-496.

64. D. R. N. Correa, F. B. Vicente, T. A. G. Donato, V. E. Arana-Chavez, M. A. R. Buzalaf, C. R. Grandini. The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility of Ti-Zr system alloy for dental applications. *Materials Science and Engineering C*. 2014, vol. 34, p. 354-359.
65. Y. Li, Y. Cui, F. Zhang, H. Xu. Shape memory behavior in Ti-Zr alloys. *Scripta Materialia*. 2011, vol. 64, p. 584-587.
66. H. Y. Kim, Y. Ikehara, J. I. Kim, H. Hosoda, S. Miyasaki. Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys. *Acta Materialia*. 2006, vol. 54, p. 2419-2429.
67. I. Thibon. Thèse de Doctorat. *Etude physico-métallurgique d'une nouvelle famille d'alliages de titane-tantale pour prothèses implantées dans le corps humain*. Métallurgie. Rennes : Institut National des Sciences Appliquées. 1998.
68. A. H. Hussein, M. A. H. Gepreel, M. K. Gouda, A. M. Hefnawy, S. H. Kandil. Biocompatibility of new Ti-Nb-Ta base alloys. *Materials Science and Engineering C*. 2016, vol. 61, p. 574-578.
69. E. Bertrand. Thèse de Doctorat. *Elaboration et caractérisation d'alliages biocompatibles Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques et à mémoire de forme*. Science des Matériaux. Rennes : Institut National des Sciences Appliquées. 2011.
70. Y. Cui, Y. Li, K. Luo, H. Xu. Microstructure and shape memory effect of Ti-20Zr-10Nb alloy. *Materials Science and Engineering A*. 2010, vol. 527, p. 652-656.
71. W. Qu, X. Sun, B. Yuan, C. Xiong, F. Zhang, Y. Li, B. Sun. Microstructures and phase transformations of Ti-30Zr-xNb (x = 5, 7, 9, 13 at %) shape memory alloys. *Materials Characterization*. 2016, vol. 122, p. 1-5.
72. M. F. Ijaz, H. Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyasaki. Superelastic properties of biomedical (Ti-Zr)-Mo-Sn alloys. *Materials Science and Engineering: C*. 2015, vol. 48, p. 11-20.
73. J. J. Gao, I. Thibon, D. Laille, P. Castany, T. Gloriant. Influence of texture and transformation strain on the superelastic performance of a new Ti-20Zr-3Mo-3Sn alloy. *Materials Science & Engineering A*. 2019, vol. 762, p. 138075.
74. J. Fu, H. Y. Kim, S. Miyasaki. Effect of annealing temperature on microstructure and superelastic properties of a Ti-18Zr-4.5Nb-3Sn-2Mo alloy. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2017, vol. 65, p. 716-723.
75. M. Besse. Thèse de Doctorat. *Elaboration et caractérisation d'alliages de type Gum metals en vue d'adapter leurs propriétés superélastiques aux applications biomédicales*. Sciences des Matériaux. Rennes : Institut des Sciences Appliquées. 2010.
76. P. Castany. Habilitation à Diriger des Recherches. *Mécanismes de déformation des alliages de titane superélastiques*. Science des Matériaux. Rennes : Institut National des Sciences Appliquées. 2017.
77. M. F. Ijaz, D. Laille, L. Heraud, D. M. Gordin, P. Castany, T. Gloriant. Design of a novel superelastic Ti-23Hf-3Mo-4Sn biomedical alloy combining low modulus, high strength and large recovery strain. *Materials Letters*. 2016, vol. 177, p. 39-41.

78. A. Ramarolahy. Thèse de Doctorat. *Etude de la transformation martensitique et des propriétés superélastiques d'alliages de titane du système Ti-Nb-X (X=O, N, Si)*. Sciences des Matériaux. Rennes : Institut National des Sciences Appliquées. 2012.
79. S. Cai, L. Wang, J. E. Schaffer, J. Gao, Y. Ren. Influence of Sn on martensitic beta Ti alloy. *Materials Science and Engineering A*. 2019, vol. 743, p. 764-772.
80. S. Li, T. Nam. Superelasticity and tensile strength of Ti-Zr-Nb-Sn alloys with high Zr content for biomedical applications. *Intermetallics*. 2019, vol. 112, p. 106545.
81. Y. L. Hao, S. J. Li, F. Prima, R. Yang. Controlling reversible martensitic transformation in titanium alloys with high strength and low elastic modulus. *Scripta Materialia*. 2012, vol. 67, p. 487-490.
82. L. L. Pavon, H. Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyasaki. Effect of Nb content and heat treatment temperature on superelastic properties of Ti-24Zr-(8-12)Nb-2Sn. *Scripta Materialia*. 2015, vol. 95, p. 46-49.
83. T. Yao, K. Du, H. Wang, L. Qi, S. He, Y. Hao, R. Yang, H. Ye. Reversible twin boundary migration between alpha'' martensites in a Ti-Nb-Zr-Sn alloy. *Materials Science and Engineering A*. 2017, vol. 688, p. 169-173.
84. L. H. De Almeida, I. N. Bastos, I. D. Santos, A. J. B. Dutra, C. A. Nunes, S. B. Gabriel. Corrosion resistance of aged Ti-Mo-Nb alloys for biomedical applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, vol. 615, p. 666-669.
85. P. Neascu, D. M. Gordin, V. Mitran, T. Gloriant, M. Costache, A. Cimpean. In vitro performance assessment of new beta Ti-Mo-Nb alloy compositions. *Materials Science and Engineering: C*. 2015, vol. 47, p. 105-113.
86. D. M. Gordin, F. Sun, D. Laille, F. Prima, T. Gloriant. How a new strain transformable titanium-based biomedical alloy can be designed for balloon expandable stents. *Materialia*. 2020, vol. 10, p. 100638.
87. W. J. Buehler, J. V. Gilfrich, R. C. Wiley. Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi. *Journal of Applied Physics*. 1963, vol. 34, p. 1475.
88. K. Otsuka, X. Ren. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*. 2005, vol. 50, p. 511-678.
89. G. Liu, H. Liu, X. Feng, S. Redfern. High-pressure phase transitions of nitinol NiTi to a semiconductor with an unusual topological structure. *Physical review*. 2018, vol. 97, p. 140104.
90. R. Cosimati. Thèse de doctorat. *Evolution microstructurale et propriétés mécaniques d'un alliage Co-Ni-Cr*. Ecole Polytechnique de Lausanne. 2016.
91. A. Abdelhafid. Thèse de doctorat. *Elaboration et caractérisation des dépôts chimiques du Nickel sur les alliages dentaires non précieux Cobalt-Chrome et Nickel-Chrome*. Sciences Médicales. Université d'Oran. 2016.
92. Y. Yamada, T. Kuwabara. *Materials for springs*. Berlin, Allemagne : Springer, 2007.

93. Arcelor Mittal. *Phynox – Alliage à hautes limites élastiques [Site web]*. 2007.
94. D. Banerjee, J.C. Williams. Perspectives on titanium Science and Technology. *Acta Materialia*. 2013, vol. 61, p. 844-879.
95. R. Boyer, G. Welsh, E. W. Collings. *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*. Etats-Unis : ASM International, 1994.
96. G. Lutjering, J. C. Williams. *Titanium*. Seconde Edition. Berlin, Allemagne : Springer, 2007.
97. Y. Combres. Traitements thermiques des alliages de titane. *Techniques de l'ingénieur*. 2013.
98. W. G. Burgers. On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium. *Physica*. 1934, vol. 1, p. 561-586.
99. J. B. Newkirk, A. H. Geisler. Crystallographic aspects of the beta to alpha transformation in titanium. *Acta Metallurgica*. 1953, vol. 1, p. 370-374.
100. A. Settefrati. Thèse de Doctorat. *Etude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de alpha dans les alliages de titane bêta-métastable*. Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie. Université de Lorraine. 2012.
101. E. Aeby-Gautier. *Les alliages de titane [Cours en ligne]*. Ecole des Mines de Nancy.
102. Y. Combres. Propriétés du titane et de ses alliages. *Techniques de l'ingénieur*. 2010.
103. F. Dartigues. Thèse de Doctorat. *La précipitation à la solidification du monoborure de titane dans l'alliage de titane (Ti-6Al-4V) peut-elle modifier sa microstructure et son comportement mécanique ?* Physico-Chimie de la matière condensée. Bordeaux : Université de Bordeaux 1. 2004.
104. P. J. Bania. Beta titanium alloys and their role in the titanium industry. *Journal of The Minerals, Metals and Materials Society*. 1994, vol. 46, p. 16-19.
105. H. Margolin, J. C. Williams, J. C. Chesnutt, G. Lutjering. *A review of the fracture and fatigue behaviour of titanium alloys*. Titanium '80 Science & Technology, Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference on Titanium. 1980, p. 169-216.
106. T. Furuhashi, S. Takagi, H. Watanabe, T. Maki. Crystallography of Grain Boundary  $\alpha$  Precipitates in  $\beta$  Titanium Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1996, vol. 27, p. 1635-1646.
107. A. Ojha, H. Sehitoglu. Critical stress for the bcc-hcp martensite nucleation in Ti-6.25at.%Ta and Ti-6.25at.%Nb alloys. *Computational Materials Science*. 2016, vol. 111, p. 157-162.
108. M. J. Donachie. *Titanium : A Technical Guide*. Seconde Edition. Etats-Unis : ASM International, 2000.
109. B. De Gelas, M. Armand, L. Seraphin, R. Tricot. Titane et alliages de titane. *Techniques de l'ingénieur*. 1976.
110. M. Kaur, K. Singh. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. *Materials Science and Engineering C*. 2019, vol. 102, p. 844-862.

111. Y. Ohmori, T. Ogo, K. Nakai, S. Kobayashi. Effects of omega-phase precipitation on  $\beta$  to  $\alpha$  and  $\alpha''$  transformations in a metastable beta titanium alloy. *Materials Science and Engineering A*. 2001, vol. 312, p. 182-188.
112. M. Morinaga, N. Yukawa, T. Maya, K. Sone, H. Adachi. *Theoretical design of titanium alloys*. Sixth World Conference on Titanium. Cannes, France, 1988, June 6–9.
113. M. Abdel-Hady, K. Hinoshita, M. Morinaga. General approach to phase stability and elastic properties of beta-type Ti-alloys using electronic parameters. *Scripta Materialia*. 2006, vol. 55, p. 477-480.
114. M. Abdel-Hady, H. Fuwa, K. Hinoshita, H. Kimura, Y. Shinzato, M. Morinaga. Phase stability change with Zr content in beta-type Ti-Nb alloys. *Scripta Materialia*. 2007, vol. 57, p. 1000-1003.
115. D. Kuroda, M. Niiomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro. Design and mechanical properties of new beta type titanium alloys for implant materials. *Materials Science and Engineering A*. 1998, vol. 243, p. 244-249.
116. L. You, X. Song. A study of low Young's modulus Ti-Nb-Zr alloys using d electrons alloy theory. *Scripta Materialia*. 2012, vol. 67, p. 57-60.
117. P. Laheurte, F. Prima, A. Eberhardt, T. Gloriant, M. Wary, E. Patoor. Mechanical properties of low modulus  $\beta$  titanium alloys designed from the electronic approach. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2010, vol. 3, p. 565-573.
118. L. Rei, W. Xiao, C. Ma, R. Zheng, L. Zhou. Development of a high strength and high ductility near  $\beta$ -Ti alloy with twinning induced plasticity effect. *Scripta Materialia*. 2018, vol. 156, p. 47-50.
119. P. Castany, T. Gloriant, F. Sun, F. Prima. Design of strain-transformable titanium alloys. *Comptes Rendus Physique*. 2018, vol. 19, p. 710-720.
120. S. Sadeghpour, S. M. Addasi, M. Morakabati, A. Kisko, L. P. Karjalainen, D. A. Porter. A new multi-element beta titanium alloy with a high yield strength exhibiting transformation and twinning induced plasticity effects. *Scripta Materialia*. 2018, vol. 145, p. 104-108.
121. C. Brozek, F. Sun, P. Vermaut, Y. Millet, A. Lenain, D. Embury, P. J. Jacques, F. Prima. A  $\beta$ -titanium alloy with high strain-hardening rate : Design and mechanical properties. *Scripta Materialia*. 2016, vol. 114, p. 60-64.
122. Y. A. Bagaryatskii, G. I. Nosovaet, V. Tagunovat. Laws of formation of metastable phase in titanium alloys. *Doklady Akad Nauk S. S. S. R.* 1958, vol. 122, p. 593.
123. J. P. Morniroli, M. Gantois. Etude des conditions de formation de la phase omega dans les alliages de titane-niobium et titane-molybdène. *Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie*. 1973, vol. 70, p. 831-842.
124. H. Y. Kim, S. Miyazaki. *Ni-free Ti-based Shape Memory alloys*. Royaume-Uni : Butterworth-Heinemann, 2018.
125. H. Y. Kim, S. Miyazaki. Martensitic transformation and superelastic properties of Ti-Nb base alloys. *Materials Transactions*. 2015, vol. 56, p. 625-634.

126. Y. W. Chai, H. Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki. Self-accomodation in Ti-Nb shape memory alloys. *Acta Materialia*. 2009, vol. 57, p. 4054-4064.
127. P. D. Frost, W. M. Parris, L. L. Hirsch, J. R. Doing, C. M. Schwartz. This isothermal transformation of titanium– chromium alloys. *Transactions of the American Society for Metals (ASM)*. 1954, vol. 46, p. 231-256.
128. S. Banerjee, R. Tewari, G. K. Dey. Omega phase transformation-morphologies and mechanisms. *International Journal of Materials Research*. 2006, vol. 97, p. 963-977.
129. T. W. Duerig, G. T. Terlinde, J. C. Williams. *The  $\omega$ -phase reaction in titanium alloy*. Titanium'80. Kyoto, Japon, 1980, p. 1299-1308.
130. F. Prima. Thèse de Doctorat. *Etude métallurgique d'un nouvel alliage de titane  $\beta$ -métastable*. Métallurgie. Rennes : Institut National des Sciences Appliquées. 2000.
131. D. De Fontaine, N. Paton, J. Williams. The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions. *Acta Metallurgica*. 1971, vol. 19, p. 1153-1162.
132. M. J. Lai, C. C. Tasan, J. Zhang, B. Grabowski, L. F. Huang, D. Raabe. Origin of shear induced  $\beta$  to  $\omega$  transition in Ti-Nb-based alloys. *Acta Materialia*. 2015, vol. 92, p. 55-63.
133. P. Cao, F. Tian, Y. Wang. Theoretical investigation of  $\beta$ - $\omega$  phase transformation mechanism in Ti-Mo alloys. *Computational Materials Science*. 2020, vol. 171, p. 109277.
134. B. S. Hickman. The Formation of Omega Phase in Titanium and Zirconium Alloys: A Review. *Journal of Materials Science*. 1969, vol. 4, p. 554-563.
135. J.C. Williams, M. J. Blackburn. The influence of misfit on the morphology and stability of the omega phase in titanium-transition metal alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1969, vol. 245, p. 2352-2355.
136. A. Devaraj, R. E. A. Williams, S. Nag, R. Srinivasan, H. L. Fraser, R. Banerjee. Three-dimensional morphology and composition of omega precipitates in a binary titanium–molybdenum alloy. *Scripta Materialia*. 2009, vol. 61, p. 701-704.
137. W. Wang, X. Zhang, W. Mei, J. Sun. Role of omega phase evolution in plastic deformation of twinning-induced plasticity beta Ti-12V-2Fe-1Al alloy. *Materials and Design*. 2020, vol. 186, p. 108282.
138. Y. Zheng, D. Choudhuri, T. Alam, R. E. A. Williams, R. Banerjee, H. L. Fraser. The role of cuboidal omega precipitates on alpha precipitation in a Ti-20V alloy. *Scripta Materialia*. 2016, vol. 123, p. 81-85.
139. F. Prima, P. Vermaut, G. Texier, D. Ansel, 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, vol. 54, p. 645-648.
140. T. Gloriant, G. Texier, F. Sun, I. Thibon, F. Prima, J. L. Soubeyroux. Characterization of nanophase precipitation in a metastable  $\beta$  titanium-based alloy by electrical resistivity, dilatometry and neutron diffraction. *Scripta Materialia*. 2008, vol. 58, p 271-274.

141. H. Y. Kim, Y. Al-Zain, T. Inamura, H. Hosoda. *Effect of omega phase on shape memory properties of Ti-base alloys*. Conference : 12<sup>th</sup> World Conference on Titanium. Beijing, China, 2011.
142. P. J. S. Buenconsejo, H. Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyasaki. Shape memory behavior of Ti-Ta and its potential as a high-temperature shape memory alloy. *Acta Materialia*. 2009, vol. 57, p. 1068-1077.
143. F. Sun, S. Nowak, T. Gloriant, P. Laheurte, A. Eberhardt, F. Prima. Influence of a short thermal treatment on the superelastic properties of a titanium-based alloys. *Scripta Materialia*. 2010, vol. 63, p. 1053-1056.
144. H. Y. Kim, J. I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki. Effect of thermo-mechanical treatment on mechanical properties and shape memory behaviour of Ti-(26-28) at. %Nb alloys. *Materials Science and Engineering A*. 2006, vol. 438-440, p. 839-843.
145. A. Ramalohary, P. Castany, P. Laheurte, F. Prima, T. Gloriant. Superelastic property induced by low-temperature heating of a shape memory Ti-24Nb-0.5Si biomedical alloy. *Scripta Materialia*. 2014, vol. 88, p. 25-28.
146. A. Cremasco, P. N. Andrade, R. J. Contieri, E. S. N. Lopes, C. Afonso, R. Caram. Correlations between aging heat treatment, omega phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti-Nb alloy. *Materials and Design*. 2011, vol. 32, p. 2387- 2390.
147. S. Hanada, O. Izumi. Deformation behaviour of retained beta phase in beta-eutectoid Ti-Cr alloys. *Journal of Materials Science*. 1986, vol. 21, p. 4131-4139.
148. S. Hanada, O. Izumi. Transmission electron microscopic observations of mechanical twinning in metastable beta titanium alloys. *Metallurgical Transaction A*. 1986, vol. 17, p. 1409-1420.
149. E. Sukedai, M. Shimoda, H. Nishizawa, Y. Nako. Nucleation of beta to omega phase transformation in beta-type Ti-Mo alloys. *Materials Transactions*. 2011, vol. 52, p. 324-330.
150. G. K. Dey, R. Tewari, S. Banerjee, G. Jyoti, S. C. Gupta, K. D. Joshi, S. K. Sikka. Formation of a shock deformation induced omega phase in Zr 20 Nb. *Acta Materialia*. 2004, vol. 52, p. 5243-5254.
151. D. H. Ping, C. Y. Cui, F. X. Yin, Y. Y. Mitarai. TEM investigations on martensite in a Ti-Nb based shape memory alloy. *Scripta Materialia*. 2006, vol. 54, p. 1305-1310.
152. G. H. Narayanan, T. F. Archbold. Decomposition of the metastable beta phase in the all-beta alloy Ti-13V-11Cr3Al. *Metallurgical Transactions*. 1970, vol. 1, p. 2281-2290.
153. J. R. Myers, H. B. Bomberger, F. H. Froes. *Titanium Technology: Present status and Future Trends*. Dayton, USA : Titanium Development Association, 1985.
154. M-P. Baron. Thèse de Doctorat. *Etude du comportement des interfaces austénite/martensite et martensite/martensite de deux alliages à effet mémoire de forme : le CuZnAl et le CuAlBe*. Science des Matériaux. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées. 1998.
155. M. S. Wechsler, M. S. Lieberman, T. A. Read. On the theory of the formation of martensite. *Transactions AIME*. 1953, p. 1503-1515.

156. G. Guenin. Alliages à mémoire de forme. *Techniques de l'ingénieur*. 1996.
157. L. Bataillard. Thèse de Doctorat. *Transformation martensitique multiple dans un alliage à mémoire de forme Ni-Ti*. Science et Ingénierie des Matériaux. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. 1996.
158. E. Patoor, M. Berveiller. *Technologie des alliages à mémoire de forme : Comportement mécanique et mise en œuvre*. Paris : série Matériaux, Hermès, 1994.
159. P. Wollants, J. Roos, L. Delaey. Thermally- and stress-induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics. *Progress in Materials Science*. 1993, vol. 37, p. 227-288.
160. F. Lalire. Thèse de Doctorat. *Etude de la transformation martensitique et de la réversion de l'alliage PuGa 1at%*. Science des Matériaux. Université de Lorraine. 2015.
161. M. Bignon, E. Bertrand, F. Tancret, P. E. J. Rivera-Diaz-Del-Castillo. Modelling martensitic transformation in titanium alloys: The influence of temperature and deformation. *Materialia*. 2019, vol. 7, p. 100382.
162. J. Philibert, A. Vignes, Y. Brechet, P. Combrade. *Métallurgie, du minerai au matériau*. Seconde Edition. Paris, France : Dunod, 2002.
163. I. Chopra. Review of state of art of smart structures and integrated systems. *American Institute of Aeronautics and Astronautics Journal*. 2002, vol. 40, p. 2145-2187.
164. S. Barbarino, E. I. Saavedra Flores, R. M. Ajaj, I. Dayyani, M. I. Friswell. Topical review: a review on shape memory alloys with application to morphing aircraft. *Smart Materials and Structures*. 2014, vol. 23, p. 63001.
165. G. Guenin. Alliages à mémoire de forme. *Techniques de l'ingénieur*. 1986.
166. W. Zaki. Thèse de Doctorat. *Modélisation thermomécanique unifiée des comportements des matériaux à mémoire de forme. Application aux chargements cycliques et à la fatigue*. Science de l'ingénieur. Paris : Ecole Polytechnique X. 2006.
167. M. N. Shiekhelsouk. Thèse de Doctorat. *Modélisation polycristalline et étude expérimentale du comportement mécanique d'aciers Fe-Mn à effet TWIP. Prise en compte du traitement thermique d'élaboration sur le maillage et les contraintes internes*. Mécanique. Université Paul Verlaine de Metz. 2007.
168. G. Saada. Etat métallique – Déformation plastique. *Techniques de l'ingénieur*. 2017.
169. J-H Schmitt, T. Iung. Durcissement des alliages métalliques – Impact de la microstructure sur la déformation plastique. *Techniques de l'ingénieur*. 2016.
170. J. Barralis, G. Maeder. *Précis de Métallurgie, élaboration, structures-propriétés, normalisation*. Paris : Nathan, 2005.
171. P. Castany, M. Besse, T. Gloriant. Dislocation mobility in gum metal  $\beta$ -titanium alloy studied via in situ transmission electron microscopy. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 2011, vol. 84, p. 201-1 – 201-4.



172. J. W. Christian, S. Mahajan. Deformation twinning. *Progress in Materials Science*. 1995, vol. 39, p. 1-157.
173. N. Sakaguchi, M. Niinomi, T. Akahori. Tensile deformation behavior of Ti-Nb-Ta-Zr for biomedical alloys. *Materials Transactions*. 2004, vol. 45, p. 1113-1119.
174. E. Bertrand, P. Castany, I. Peron, T. Gloriant. Twinning system selection in a metastable  $\beta$ -titanium alloy by Schmid factor analysis. *Scripta Materialia*. 2011, vol. 64, p. 1110-1113.
175. X. H. Min, S. Emura, N. Sekido, T. Nishimura, K. Tsuchiya, K. Tsuzaki. Effects of Fe addition on tensile deformation mode and crevice corrosion resistance in Ti-15Mo alloy. *Materials Science and Engineering : A*. 2010, vol. 527, p. 2693-2701.
176. X. Min, X. Chen, S. Emura, K. Tsuchiya. Mechanism of twinning-induced plasticity in  $\beta$ -type Ti-15Mo alloy. *Scripta Materialia*. 2013, vol. 69, p. 393-396.
177. C. H. Wang, A. M. Russell, G. H. Cao. A semi-empirical approach to the prediction of deformation behaviors of  $\beta$ -Ti alloys. *Scripta Materialia*. 2019, vol. 158, p. 62-65.
178. J. W. Christian. *The theory of Transformations in Metals and Alloys*. Royaume-Uni : Pergamon, 2002.
179. M. J. Blackburn, J. A. Feeney. Stress-induced transformations in Ti-Mo alloys. *Journal of the Institute of Metals*. 1971, vol. 99, p. 132.
180. P. Castany, Y. Yang, E. Bertrand, T. Gloriant. Reversion of a Parent  $130\alpha''$  Martensitic Twinning System at the Origin of  $332\beta$  Twins Observed in Metastable beta Titanium Alloys. *Physical Review Letters*. 2016, vol. 117, p. 245501.
181. Y. Yang, P. Castany, Y. L. Hao, T. Gloriant. Plastic deformation via hierarchical nano-sized martensitic twinning in the metastable  $\beta$  Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy. *Acta Materialia*. 2020, vol. 194, p. 27-39.
182. T. Inamura, Y. Fukui, H. Hosoda, K. Wakashima, S. Miyazaki. Relationship between texture and microscopic transformation strain in severely cold-rolled Ti-Nb-Al superelastic alloy. *Materials transactions*. 2004, vol. 45, p. 1083-1089.
183. F. Sun, Y. L. Hao, S. Nowak, T. Gloriant, P. Laheurte, F. Prima. A thermo-mechanical treatment to improve the superelastic performances of biomedical Ti-26Nb and Ti-20Nb-6Zr (at. %) alloys. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2011, vol. 4, p. 1864-1872.
184. H. Y. Kim, T. Sasaki, K. Okutsu, J. I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki. Texture and shape memory behavior of Ti-22Nb-6Ta alloy. *Acta Materialia*. 2006, vol. 54, p. 423-433.
185. A. Ramarolahy, P. Castany, F. Prima, P. Laheurte, I. Péron, T. Gloriant. Microstructure and mechanical behavior of superelastic Ti-24Nb-0,5O and Ti-24Nb-0,5N biomedical alloys. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2012, vol. 9, p. 83-90.
186. P. Castany, A. Ramarolahy, F. Prima, P. Laheurte, C. Curfs, T. Gloriant. In situ synchrotron X-ray diffraction study of the martensitic transformation in superelastic Ti-24Nb-0,5N and Ti-24Nb-0,5O alloys. *Acta Materialia*. 2015, vol. 88, p. 102-111.

187. Y. L. Hao, Z. B. Zhang, S. J. Li, R. Yang. Microstructure and mechanical behavior of a Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy processed by warm swaging and warm rolling. *Acta Materialia*. 2012, vol. 60, p. 2169-2177.
188. M. F. Ijaz, H. Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki. Effect of Sn addition on stress hysteresis and superelastic properties of a Ti-15Nb-3Mo alloy. *Scripta Materialia*. 2014, vol. 72-73, p. 29-32.
189. Y. L. Hao, S. J. Li, S. Y. Sun, R. Yang. Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti-Nb-based alloys. *Materials Science and Engineering A*. 2006, vol. 441, p. 112-118.
190. J. J. Gao. Thèse de Doctorat. *Investigation of the stress-induced martensitic transformation and the plastic deformation mechanisms in new (Ti-Zr)-based superelastic alloys*. Sciences des Matériaux. Rennes : Institut National des Sciences Appliquées. 2020.
191. A. Ajiz, G. Gunawarman, J. Affi. The effects of short-time solution treatment and short-time aging on mechanical properties of Ti-6Al-4V for orthopaedic applications. *International Journal of Advanced Science Engineering and Information Technology*. 2015, vol. 5, p. 329.
192. P. Poncin, C. Millet, J. Chevy, J. L. Proft. *Comparing and optimizing Co-Cr tubing for stent applications*. Materials & Processes for Medical Devices Conference. St. Paul, Minnesota, United States, 2004, August 24-27.
193. F. Sun, J. Y. Zhang, M. Marteleur, T. Gloriant, P. Vermaut, D. Laillé, P. Castany, C. Curfs, P. J. Jacques, F. Prima. Investigation of early stage deformation mechanisms in a metastable  $\beta$  titanium alloy showing combined twinning-induced plasticity and transformation-induced plasticity effects. *Acta Materialia*. 2013, vol. 61, p. 6406-6417.
194. T. Gloriant, G. Texier, F. Prima, D. Laillé, D.M. Gordin, I. Thibon, D. Ansel. Synthesis and phase transformations of beta metastable Ti based alloys containing biocompatible Ta, Mo and Fe betastabilizer elements. *Advanced Engineering Materials*. 2006, vol. 8, p. 961-965.
195. F. Sun, F. Prima, T. Gloriant. High-strength nanostructured Ti-12Mo alloy from ductile metastable beta state precursor. *Materials Science and Engineering: A*. 2010, vol. 527, p. 4262-4269.
196. M. Marteleur, F. Sun, T. Gloriant, P. Vermaut, P. J. Jacques, F. Prima. On the design of new  $\beta$ -metastable titanium alloys with improved work hardening rate thanks to simultaneous TRIP and TWIP effects. *Scripta Materialia*. 2012, vol. 66, p. 749-752.
197. B. Qian, L. Liliensten, J. Zhang, M. Yang, F. Sun, P. Vermaut, F. Prima. On the transformation pathway in TRIP/TWIP Ti-12Mo alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2021, vol. 822, p. 141672.
198. R. Chelariu, G. Bolat, J. Izquierdo, D. Mareci, D.M. Gordin, T. Gloriant, R.M. Souto. Metastable beta Ti-Nb-Mo alloys with improved corrosion resistance in saline solution. *Electrochimica Acta*. 2014, vol. 137, p. 280-289.



# Chapitre II : Méthodes expérimentales

<b>I. Elaboration et traitements thermomécaniques .....</b>	<b>73</b>
1. Four à induction en semi-lévitacion magnétique.....	73
2. Traitements thermomécaniques .....	75
a. Traitements thermiques suivis d'une trempe.....	75
b. Laminage et mise en forme .....	77
<b>II. Techniques d'analyse et de caractérisation microstructurale .....</b>	<b>77</b>
1. Analyse thermique par mesure de résistivité électrique .....	77
2. Diffraction des rayons X.....	79
3. Microscopie optique.....	80
4. Microscopie électronique à balayage .....	81
5. Diffraction des électrons rétrodiffusés.....	81
6. Microscopie électronique en transmission.....	83
<b>III. Techniques de caractérisation mécanique.....</b>	<b>84</b>
1. Essais de traction conventionnelle et cyclique .....	84
2. Essais de fatigue.....	86
a. Principe .....	86
b. Essais contrôlés en déformation .....	88
<b>IV. Préparation des échantillons pour les tests de biocorrosion et de biocompatibilité <i>in vitro</i> ...</b>	<b>89</b>
<b>V. Conclusion .....</b>	<b>91</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>92</b>



## I. Elaboration et traitements thermomécaniques

Afin de mener nos études, les alliages de titane ont été élaborés à partir de métaux massifs de haute pureté par fusion en semi-lévitation magnétique. Le Tableau II-1 ci-après présente les métaux utilisés pour la synthèse des différentes nuances.

Nuance	Pureté des éléments				
	Ti	Mo	Nb	Zr	Sn
<b>Ti-Zr-Nb-Sn</b>	T40 - grade 2		99,90%	99,91%	99,99%
<b>Ti-8Mo-16Nb</b>	T40 - grade 2	99,90%	99,90%	99,91%	

Tableau II-1 : Récapitulatif de la pureté des métaux utilisés pour l'élaboration des alliages à l'étude

Afin d'éliminer les impuretés de la surface de ces métaux massifs, ainsi que pour enlever la couche d'oxyde formée, ils sont préalablement nettoyés. Le titane est nettoyé avec une solution, en proportion volumique, de 50% d'acide fluorhydrique (HF) + 50% d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>). Les autres métaux sont nettoyés avec une solution de 20% HF + 40% HNO<sub>3</sub> + 5% d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) + 35% H<sub>2</sub>O.

Il est à noter que les alliages de référence, à savoir le Ni-Ti (Nitinol) et le Co-Cr (Phynox), ont été obtenus sous forme de plaques auprès, respectivement, des sociétés Baoji Seabird Metal Material Co., Ltd et Xi'an Gangyan Special Alloy Co., Ltd. Le Nitinol a été fourni avec une température A<sub>f</sub> inférieure à 10 °C. A partir de ces plaques, les éprouvettes de traction ont été obtenues par usinage mécanique pour le Phynox ou bien par électro-érosion pour le Nitinol. L'alliage de Co-Cr a subi un traitement de mise en solution à 970 °C durant 30 min afin d'affiner sa microstructure et pallier le manque de ductilité de l'alliage après l'étape de laminage.

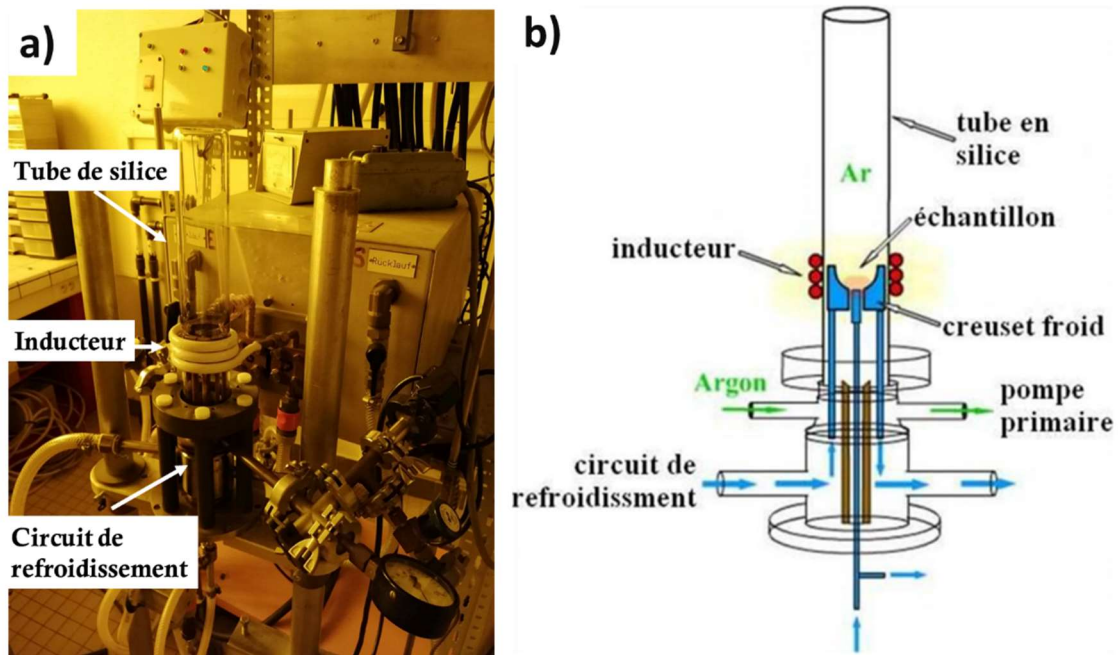
### 1. Four à induction en semi-lévitation magnétique

Une fois les métaux pesés avec une balance de précision 10<sup>-5</sup> g et l'enceinte du four en semi-lévitation magnétique nettoyée, afin d'éviter toute pollution lors de la fusion, les éléments sont disposés au niveau de la tulipe en cuivre du four.

L'élaboration d'alliages de titane nécessite un contrôle précis des paramètres nécessaires au bon déroulement de la fusion. Les éléments de nos alliages sont connus pour avoir une forte affinité

avec les éléments légers comme l'oxygène ou l'azote. Toute oxydation ou nitruration entraînerait la modification de la composition de l'alliage, pensée initialement. Le four se doit d'être hermétique pour éviter toute pollution extérieure. Les éléments sont ainsi isolés de l'atmosphère ambiante par un tube en silice. L'atmosphère du tube est purifiée par trois balayages successifs d'argon. Entre chaque balayage, un vide primaire est effectué. Cela permet, à l'issue des différents balayages, d'obtenir une atmosphère pure d'argon permettant de fondre nos éléments sans risque d'une quelconque pollution.

Le molybdène et le niobium sont des éléments réfractaires du fait de leur point de fusion élevé, respectivement de 2620 °C et de 2478 °C. Un contrôle minutieux de la température du four est nécessaire pour fondre ces éléments de façon homogène, tout en n'excédant pas la température d'évaporation du titane ou celle de l'étain (respectivement de 3287 °C et de 2260 °C). En pratique, lors de la fusion, par mélange, l'étain ne se perd pas par évaporation. Présenté en Figure II-1, le four de fusion en semi-lévitation magnétique est un dispositif particulièrement adapté pour élaborer des alliages dont les éléments ont des points de fusion élevés [1-3].



La tulipe dans laquelle sont déposés les éléments à fondre est un creuset composé de plusieurs secteurs refroidis continuellement par circulation d'eau. Le creuset est entouré par un inducteur induisant la formation d'un champ magnétique haute fréquence ( $U = 220 \text{ V}$ ,  $I = 70 \text{ A}$ ,  $P = 20 \text{ kW}$ ,  $f = 215 \text{ Hz}$ ). Ce champ magnétique, concentré au niveau de l'échantillon, induit des boucles de courant. Des courants de Foucault apparaissent dans l'échantillon provoquant un échauffement de la matière, puis sa mise en fusion. La température à la surface de l'échantillon est

mesurée par un pyromètre optique bichromatique. Les boucles de courant induisent une force de Laplace ( $F = H \wedge I$ ) qui tend à faire léviter l'alliage en fusion par répulsion par rapport au creuset. Un point d'accroche entre l'alliage en fusion et la tulipe perdure toutefois, d'où l'emploi du terme de semi-lévitation. Une lévitation totale, sans point d'accroche avec le creuset, serait possible par ajout d'un second inducteur qui fonctionnerait à plus basse fréquence. Cependant, les courants engendrés par un seul inducteur sont tels qu'ils assurent par convection un brassage électromagnétique suffisant afin d'éviter les inclusions [4]. Les lingots sont portés à fusion trois fois et retournés entre chaque fusion pour assurer leur homogénéité chimique.

## 2. Traitements thermomécaniques

Généralement, après la fusion, la microstructure de l'alliage est à gros grains et n'est pas très homogène d'un point de vue chimique. Des traitements thermomécaniques sont nécessaires afin d'obtenir des échantillons avec une microstructure affinée et homogène. La stratégie thermomécanique classiquement employée afin d'obtenir un comportement superélastique est présentée en Figure II-2.

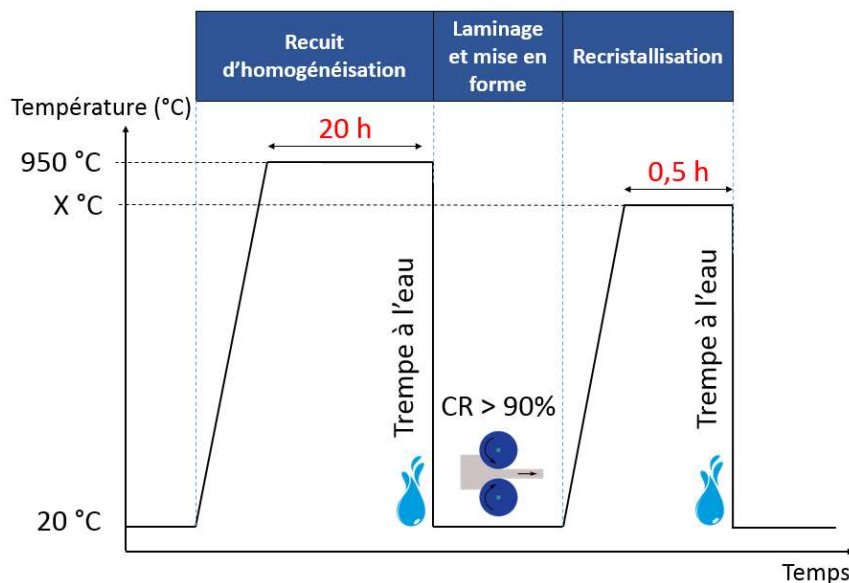


Figure II-2 : Schéma de la stratégie thermomécanique classiquement employée

### a. Traitements thermiques suivis d'une trempe

Les traitements thermiques d'homogénéisation et de recristallisation sont suivis d'une trempe à l'eau pour stabiliser la phase de haute température  $\beta$  à température ambiante. Le



traitement d'homogénéisation est réalisé pour s'assurer de l'homogénéité chimique de l'alliage. D'une durée de 20 h, ce traitement laisse le temps suffisant aux atomes pour interdiffuser à haute température. Le traitement de recristallisation est consécutif au traitement de laminage et de mise en forme. Il est nécessaire pour obtenir une microstructure  $\beta$  affinée. Cela est primordial afin d'obtenir et améliorer les propriétés souhaitées.

Ces traitements se font au four de trempe. Il s'agit d'un four tubulaire vertical, comme présenté en Figure II-3, dans lequel se trouve un tube de silice. L'extrémité supérieure du tube est obturée par un capuchon muni de deux électrodes de cuivre sur lequel on vient souder à l'étain un fil d'alumel. Ce dernier permet de suspendre, à l'aide d'une chaînette, nos échantillons maintenus par une chaussette en fil de titane pur à mi-hauteur du four. L'extrémité inférieure du tube se compose d'une vanne tiroir pour effectuer la trempe. Le tube de silice est relié à un groupe de pompage (une pompe primaire et une pompe turbomoléculaire) ainsi qu'à une arrivée d'argon. Les traitements thermiques sont réalisés sous vide secondaire ( $< 10^{-7}$  mbar).

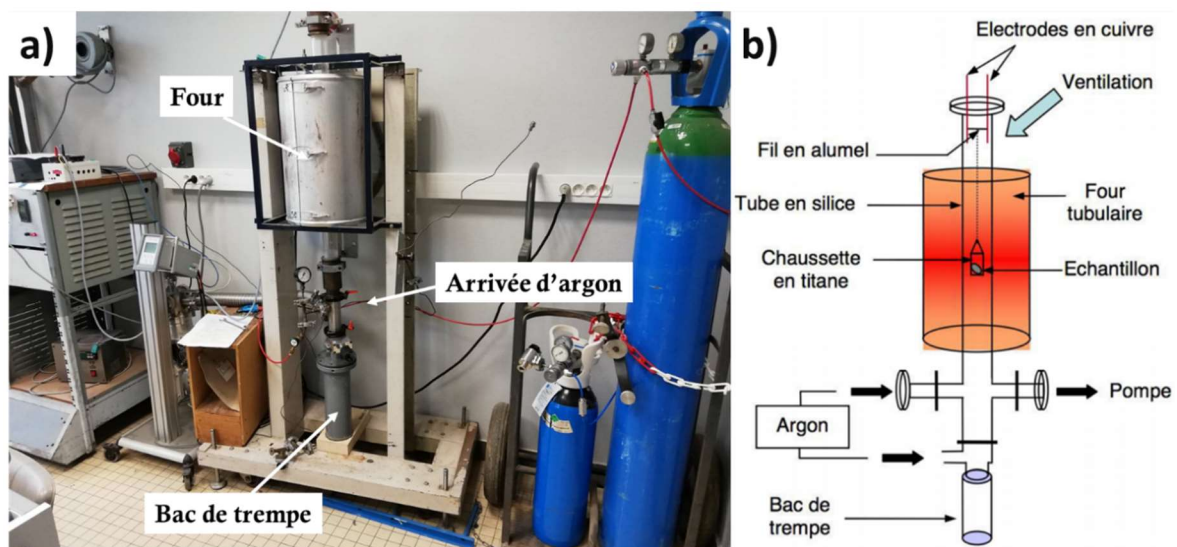


Figure II-3 : a) Image du four de trempe vertical et b) schéma du dispositif expérimental

Une fois les échantillons placés dans la chaussette en fil de titane pur et suspendus au fil d'alumel entre les électrodes de cuivre, ils sont introduits dans le tube en silice. Un vide primaire est réalisé ( $\sim 10^{-2}$  mbar), puis la pompe turbomoléculaire est enclenchée afin d'obtenir un vide secondaire nécessaire pour s'assurer de la non-pollution de l'atmosphère intérieure du tube lors du maintien à haute température. La température de consigne est fixée grâce au régulateur du four et la montée en température se fait à raison de  $20\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$ . Une fois la consigne atteinte, le maintien isotherme se fait typiquement pendant 20 h pour l'homogénéisation et 30 min pour le traitement de recristallisation. Quand la durée du traitement est écoulée, le tube de silice est mis sous pression atmosphérique d'argon. Pour effectuer la trempe, le fil d'alumel est fondu instantanément par

alimentation en courant (10 A) des électrodes et ouverture simultanée de la vanne tiroir. Les échantillons tombent alors dans un bac préalablement rempli d'eau.

Typiquement, le traitement d'homogénéisation se fait à 950 °C car cette température est bien au-dessus du transus  $\beta$ . Une mise en solution, après laminage, à une température adaptée est nécessaire pour optimiser la microstructure de l'alliage et les propriétés qui en découlent. Après chaque traitement thermique, les échantillons sont nettoyés avec une solution 50% HF + 50% HNO<sub>3</sub> pour enlever la couche d'oxyde qui se forme lors de la trempe.

## **b. Laminage et mise en forme**

Afin d'analyser le comportement mécanique de l'alliage, le lingot fondu et homogénéisé est mis en forme par laminage sévère à froid grâce à un laminoir de marque Joliot Paris. L'alliage, sous forme de lame, peut être caractérisé après usinage et obtention d'éprouvettes plates. Le laminoir se compose de deux rouleaux qui tournent à une vitesse de 34 tr / min. L'épaisseur souhaitée de la lame est obtenue par passes successives. Avec  $e_i$  l'épaisseur initiale du lingot fondu et  $e_f$  l'épaisseur de la lame après mise en forme, le taux de laminage est tel que :

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

Les éprouvettes de traction et de fatigue réalisées dans le cadre de cette thèse ont une épaisseur allant de 0,5 mm à 0,75 mm. Le taux de laminage associé est toujours supérieur à 90%. Les contraintes induites dans la matière lors du laminage sont telles que cette étape est toujours suivie d'un traitement de recristallisation. Après laminage, des tests d'analyse thermique par résistivité sont réalisés pour connaître précisément le transus  $\beta$  et adapter la température du traitement de recristallisation sur nos éprouvettes (voir chapitre III).

## **II. Techniques d'analyse et de caractérisation microstructurale**

### **1. Analyse thermique par mesure de résistivité électrique**

La résistivité électrique est une propriété physique des matériaux métalliques dont l'évolution lors de cycles thermiques à hautes températures renseigne sur les changements, comme des transformations de phases, intervenant dans le matériau.

Un montage type quatre points en courant continu est utilisé. Le circuit se compose d'une pile, d'un étalon de résistance  $R_{et}$  et de notre échantillon métallique de résistance  $R$  à la température de travail. La mesure de la tension aux bornes de l'étalon ( $V_{et}$ ) et de celle de l'échantillon ( $V$ ) à l'instant initial  $i$  est :

$$\frac{V_i}{V_{et}} = \frac{R_i}{R_{et}}$$

La méthode consiste à suivre l'évolution du rapport des tensions  $V$  et  $V_{et}$ , entre l'état initial  $i$  et celui à la température de travail, permettant alors de connaître le rapport  $R/R_i$ . Dans le cas du titane, on peut rapprocher le rapport de résistance ainsi présenté au rapport de résistivité  $\rho/\rho_i$  du fait de variations dimensionnelles négligeables en fonction de la température [6, 7]. Seules les transformations de phases interviennent donc dans l'évolution de ces paramètres.

Un système de relais permet également d'inverser le sens du courant et deux mesures sont ainsi réalisées. Un point correspond à la moyenne de ces deux mesures. Cela permet de limiter l'influence des forces électromotrices parasites résultant de phénomènes thermoélectriques aux contacts. L'échantillon n'est alimenté en courant qu'au moment de la mesure afin d'éviter tout échauffement de la matière par effet Joule.

Dans la pratique, les amenées de courant sont des fils en titane et les prises de potentiel sont en molybdène. Les contacts électriques entre les fils et l'échantillon sont assurés par soudure par point. Les fils de titane et de molybdène sont maintenus horizontalement par des tiges en alumine. Comme le montre la Figure II-4, ce montage est positionné dans un tube en silice, par la suite placé sous vide secondaire grâce à une pompe turbomoléculaire. Le tube en silice est positionné de façon à ce que l'échantillon soit au milieu du four tubulaire horizontal.

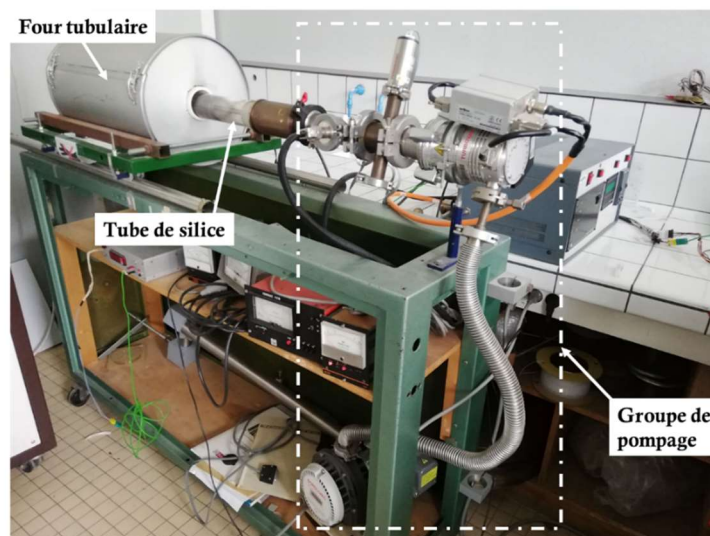


Figure II-4 : Dispositif expérimental utilisé pour l'analyse thermique par mesure de résistivité électrique

## 2. Diffraction des rayons X

Le diffractomètre utilisé, lors de ce travail de thèse, est un Bruker D8 Discover en configuration Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$  : le tube d'émission de rayons X est fixe alors que l'échantillon et le détecteur bougent d'un angle  $\theta$  et  $2\theta$ , respectivement. La source de rayons X est une anode de cuivre dont seule la raie  $K\alpha_1$  (1,5406 Å) est transmise. L'alimentation du tube d'émission est réalisée sous une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. La diffraction des rayons X a été utilisée afin d'identifier les différentes phases présentes dans nos alliages, et ce selon leurs différents états métallurgiques.

Un cristal peut être associé à un enchaînement périodique tridimensionnel d'atomes ou groupes d'atomes. Le faisceau monochromatique en cristallographie possède une longueur d'onde  $\lambda$  du même ordre de grandeur que la distance interréticulaire  $d_{hkl}$ . Ainsi, comme montré en Figure II-5, la diffraction par une famille de plans réticulaires d'indices de Miller (h k l) n'a lieu que si la loi de Bragg est vérifiée (où n est un nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction et  $\theta$  est l'angle de Bragg ou l'angle d'incidence) [8] :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$

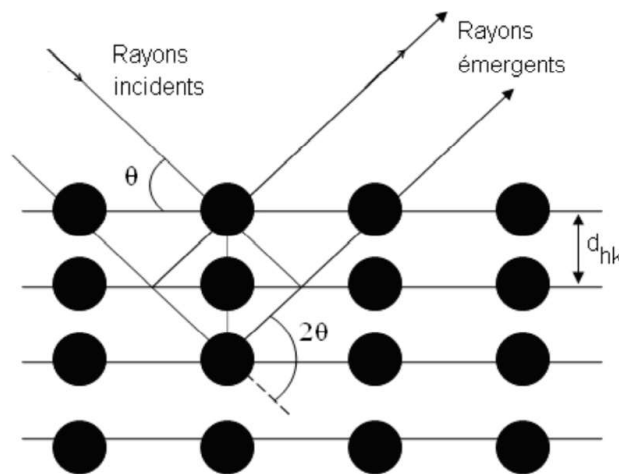


Figure II-5 : Schéma illustrant le principe de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires [9]

Les diffractogrammes sont obtenus en intensité (nombre de coups) reçue par le détecteur en fonction de l'angle  $2\theta$  entre les faisceaux incident et diffracté. Ces diffractogrammes ont été exploités avec le logiciel X'Pert HighScore Plus permettant d'affiner la position des pics de diffraction. Le logiciel CelRef a ensuite permis d'obtenir les paramètres de mailles associés aux différentes phases. Il est à noter que ces paramètres de mailles ont été obtenus en respectant une déviation angulaire moyenne au carré inférieure à 0,1 pour l'indexation des phases.

### 3. Microscopie optique

Nos échantillons ont été observés au microscope optique après polissage électrolytique. L'intérêt de ce type de polissage réside principalement dans son absence d'écaillage superficiel. Au préalable, nos échantillons ont été manuellement polis sous courant d'eau en utilisant des papiers de carbure de silicium de granulométrie décroissante (grade 320 à 2400). Une polisseuse électrolytique en PVC de marque Presi, présentée en Figure II-6, a été utilisée avec une solution d'acide perchlorique et méthanol. Un bac contenant la solution d'acide est positionné sous la partie mobile de la polisseuse. Un statif sert de base à la partie mobile qui comprend une pompe avec moteur, un serpentin à eau de refroidissement en inox et une chambre d'électrolyse avec électrodes. Un bras pivotant en inox d'amenée de courant joue le rôle de la cathode et est positionné sur l'anode correspondant à l'échantillon à polir. La solution électrolytique est acheminée par la pompe au niveau de l'échantillon et son débit est réglable. L'alimentation est réalisée par une source de courant ajustable en courant et tension. Ces paramètres sont suivis par un voltmètre et un ampèremètre associé. De l'azote liquide est ajouté régulièrement de façon à refroidir la solution d'acide perchlorique. Cette solution peut s'avérer dangereuse et explosive si sa température dépasse les 30 °C et la température de la solution est donc continuellement suivie par un thermomètre. Les paramètres fixés pour la manipulation sont la température qui oscille entre -19 °C et -13 °C, le temps de polissage de 40 s et une tension de 22,5 V. Par effet de pointe et dissolution anodique, la microstructure peut être révélée et observée par microscopie optique directement après polissage et rinçage des échantillons.

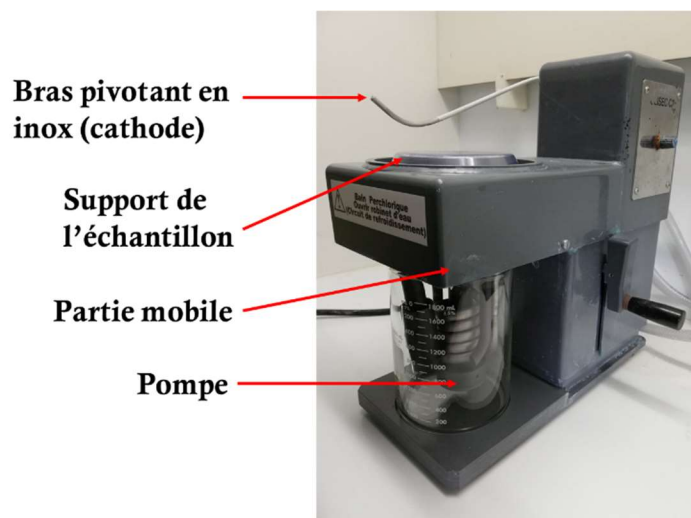


Figure II-6 : Polisseuse électrolytique utilisée en vue de révéler la microstructure des échantillons

La microscopie optique est une technique d'analyse permettant de caractériser la microstructure des alliages. Son étude rend compte de l'effet des traitements thermomécaniques et de la composition. Un microscope optique de marque Leica équipé d'une caméra CCD est utilisé pour nos observations et l'obtention des micrographies avec des grossissements allant de x50 à x1000. Toutefois, certaines phases dont la microstructure est particulièrement fine sont difficiles voire impossibles à observer au microscope optique. D'autres techniques de microscopie peuvent alors s'avérer utiles pour obtenir des informations complémentaires.

#### **4. Microscopie électronique à balayage**

Un microscope électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie de haute résolution permise grâce à l'interaction électrons-matière. Elle peut permettre d'observer la microstructure, de réaliser des analyses de composition et d'observer les faciès à rupture. Comme son nom l'indique, cette technique consiste à balayer la surface de l'échantillon étudié avec un faisceau d'électrons. Par interaction, l'échantillon émet alors des particules transmises et analysées par différents détecteurs, en fonction des informations souhaitées, notamment pour reconstruire l'image de la surface. Les électrons ayant une longueur d'onde inférieure à celles des photons visibles, la résolution d'un MEB est supérieure à celle d'un microscope optique. Cette technique est ainsi particulièrement adaptée pour une observation fine des échantillons [8].

Des fractographies ont été obtenues avec le MEB IT300 LA de marque Jeol du Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse (CMEBA) de l'Université de Rennes 1.

#### **5. Diffraction des électrons rétrodiffusés**

L'*Electron Back Scattered Diffraction* (EBSD) est une technique utilisée afin de donner des informations sur l'orientation cristallographique locale de matériaux cristallins en se basant sur la diffraction des électrons rétrodiffusés dans un MEB. Dans le cas d'alliages polycristallins, les traitements thermomécaniques peuvent engendrer une isotropie ou anisotropie des propriétés mécaniques. Une désorientation globale entre grains ou, au contraire, une orientation préférentielle peuvent exister. Une étude EBSD peut mettre en évidence un effet de texture cristallographique se traduisant par une anisotropie des caractéristiques mécaniques de l'alliage [10, 11].

Par changement de repère, entre celui de l'échantillon noté  $K_A$  et celui d'un cristal noté  $K_B$ , il est possible d'obtenir l'orientation cristallographique du cristal par une rotation notée  $g$  telle que  $K_A = g K_B$  (voir Figure II-7).

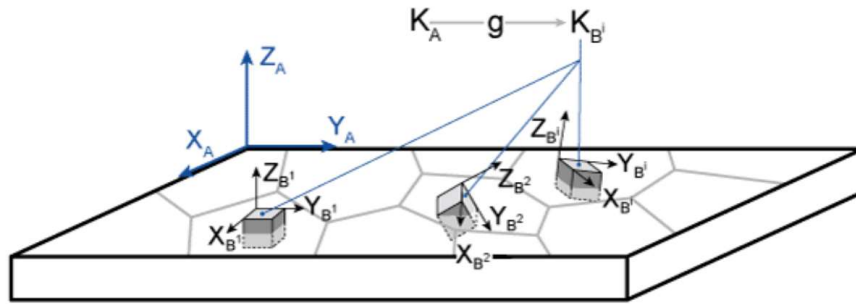


Figure II-7 : Schéma présentant les repères macroscopiques de l'échantillon et de différents grains [12]

Dans la pratique, un faisceau d'électrons focalisé est envoyé sur la surface de l'échantillon à analyser, positionné à  $70^\circ$  par rapport au faisceau incident (voir Figure II-8). Cette inclinaison est un bon compromis pour limiter les phénomènes parasites liés à la rugosité de la surface et pour optimiser l'émission des électrons rétrodiffusés. Les électrons incidents interagissent élastiquement et inélastiquement avec l'échantillon, ce qui conduit à la diffusion d'une partie des électrons incidents et à la rétrodiffusion de l'autre partie. Les électrons rétrodiffusés qui entrent en condition de Bragg sont diffractés et donnent lieu à la formation de deux cônes de Kossel, à grand rayon de courbures. Ces cônes interceptent alors un écran phosphorescent pour former deux lignes parallèles formant une bande de Kikuchi. Sa largeur est inversement proportionnelle à la distance interréticulaire des familles de plans qui diffractent. L'orientation d'une bande de Kikuchi renseigne sur celle du plan associé. Le cliché de Kikuchi comprenant l'ensemble de ces bandes renseigne sur l'orientation cristallographique locale de l'échantillon analysé au travers d'une indexation des plans réalisée par transformée de Hough.

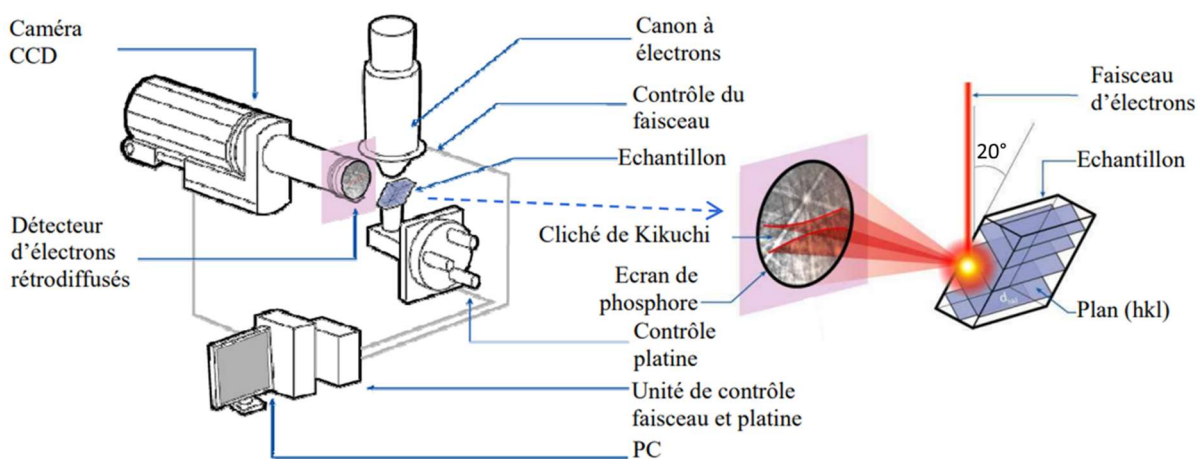


Figure II-8 : Schéma du dispositif expérimental EBSD et de la formation des bandes de Kikuchi [12]

Le MEB employé pour mener ces analyses EBSD est un Jeol JSM 7100F avec une tension d'accélération de 20 kV et une distance de travail de 24 mm. L'acquisition des données est réalisée



grâce au logiciel Orientation Imaging Microscopy. La préparation des échantillons étudiés est identique à celle employée pour leurs observations en microscopie optique.

## 6. Microscopie électronique en transmission

Un microscope électronique en transmission (MET) est, comme pour le MEB, une technique d'imagerie de haute résolution utilisant un faisceau d'électrons. La résolution théorique maximale atteinte par un MET est de l'ordre de l'Å. D'ailleurs, contrairement aux microscopes optiques traditionnels, le facteur limitant de la résolution du MET ne provient pas de la longueur d'onde du faisceau mais des aberrations dues aux lentilles magnétiques [8]. Le principe est de placer un échantillon suffisamment mince sous le faisceau d'électrons. Un système de lentilles magnétiques, dont la focale varie en fonction de l'intensité du courant parcourant les bobines associées, permet de projeter l'image électronique sur un écran phosphorescent. Par transparence de l'échantillon, il est possible de visualiser son image. Egalement, en mode diffraction, il est possible d'obtenir et analyser des clichés de diffraction.

La microscopie électronique en transmission permet de mettre en exergue des phases qui sont très difficilement identifiables en microscopie optique ou par diffraction des rayons X, comme la phase  $\omega$ .

La préparation des échantillons comprend plusieurs étapes. Tout d'abord, une étape de poinçonnage permet d'obtenir des pastilles de 3 mm de diamètre. Ensuite, elles sont polies mécaniquement sur des papiers de SiC jusqu'à atteindre une épaisseur allant de 80 à 150  $\mu\text{m}$ . Le polissage se poursuit par un amincissement électrolytique à double jet sous une tension de 24 V et une température d'environ  $-18\text{ }^\circ\text{C}$ . L'amincisseur électrolytique utilisé est un modèle TenuPol-5 de marque Struers. Concernant l'électrolyte employé, il s'agit d'une solution de 6% d'acide perchlorique et de 94% de méthanol, en proportion volumique. Pour de meilleurs résultats, cette étape est stoppée avant la perforation de l'échantillon. Celle-ci est alors conduite par un amincissement ionique qui permet d'obtenir des trous centrés autour desquels l'épaisseur de l'échantillon est suffisamment fine et adaptée pour une observation au MET. L'amincisseur ionique utilisé est un PIPS II de marque Gatan, utilisant deux faisceaux d'ions Argon accélérés à 4 keV. Une dernière étape de finition à plus faible énergie (0,5 keV) est ensuite réalisée pour améliorer l'état de surface des échantillons.

Les analyses en microscopie électronique en transmission ont été menées sur un MET 2100 de marque Jeol avec une tension d'accélération de 200 kV (voir Figure II-9).



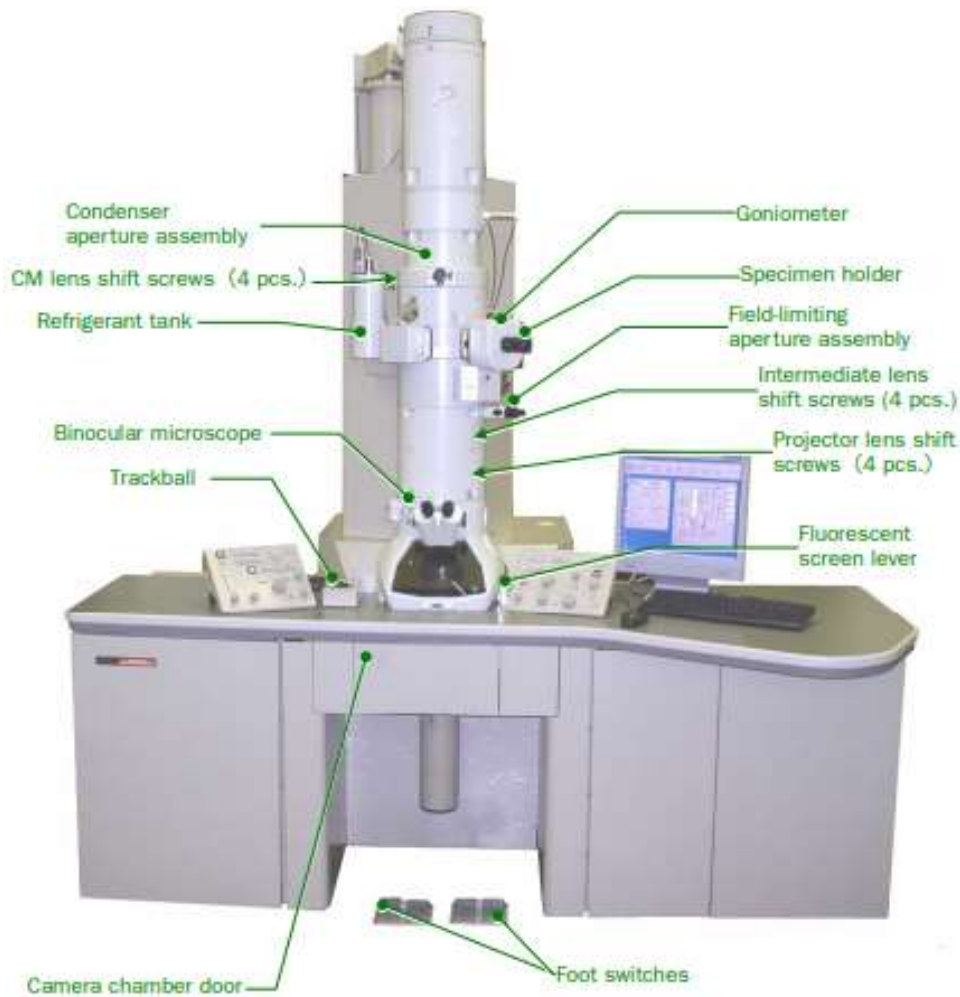


Figure II-9 : Image du microscope électronique en transmission Jeol 2100 [13]

### III. Techniques de caractérisation mécanique

#### 1. Essais de traction conventionnelle et cyclique

Pour tous nos essais, une machine de traction Instron 3345 dont la charge maximale est de 5 kN est utilisée au laboratoire. Le logiciel Bluehill 2 permet le pilotage de la machine ainsi que l'acquisition des données. La déformation de l'échantillon est mesurée au moyen d'un extensomètre de précision de longueur 10 mm. Les échantillons prélevés pour les essais mécaniques sont des éprouvettes de traction normalisées, comme le montre la Figure II-10. Les essais de traction uniaxiale sont réalisés en quasi-statique avec un taux de déformation de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . L'extensomètre est retiré à 9,5% de déformation pour suivre la déformation à rupture.

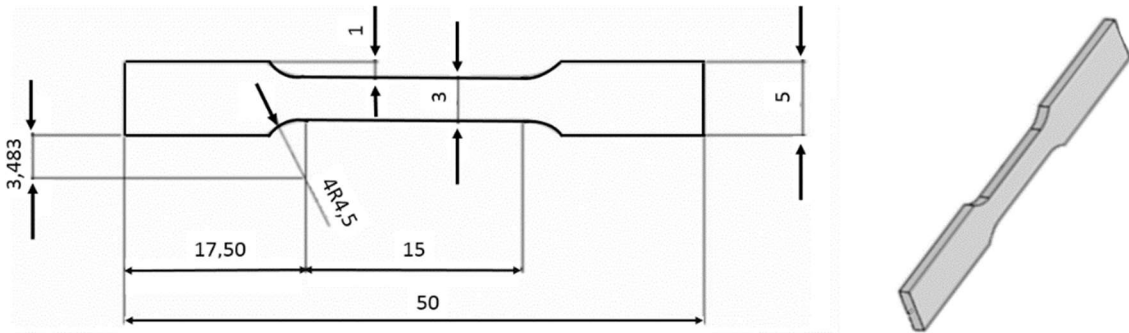


Figure II-10 : Schémas et dimensions des éprouvettes de traction utilisées

Les essais de traction conventionnels permettent de déterminer certaines propriétés caractéristiques comme présenté en Figure II-11a : le module d'Young  $E$ , la limite d'élasticité  $\sigma_y$ , la résistance mécanique  $R_m$  ou  $\sigma_{max}$  et l'allongement à rupture  $A$ . Les matériaux conventionnellement observés arborent une déformation élastique linéaire (de pente  $E$ ) jusqu'à atteindre la limite d'élasticité  $\sigma_y$ . La déformation devient alors irréversible et est dite plastique. La contrainte peut encore augmenter s'il y a consolidation et la contrainte maximale est notée  $\sigma_{max}$ .

La courbe de traction d'alliages superélastiques est marquée par la présence d'un plateau qui s'amorce à la contrainte  $\sigma_{SIM}$  ou  $\sigma_c$  correspondant au seuil minimal en contrainte nécessaire à l'apparition de la transformation martensitique sous contrainte (transformation SIM) (voir Figure II-11b). Contrairement aux matériaux conventionnels qui possèdent deux parties de courbe distinctes, les courbes de traction des alliages superélastiques possèdent généralement quatre parties. La phase mère se déforme élastiquement puis, à partir de  $\sigma_{SIM}$ , elle se transforme en phase fille martensitique. Celle-ci se déforme ensuite élastiquement jusqu'à  $\sigma_y$ . S'ensuit alors la déformation plastique de l'alliage.

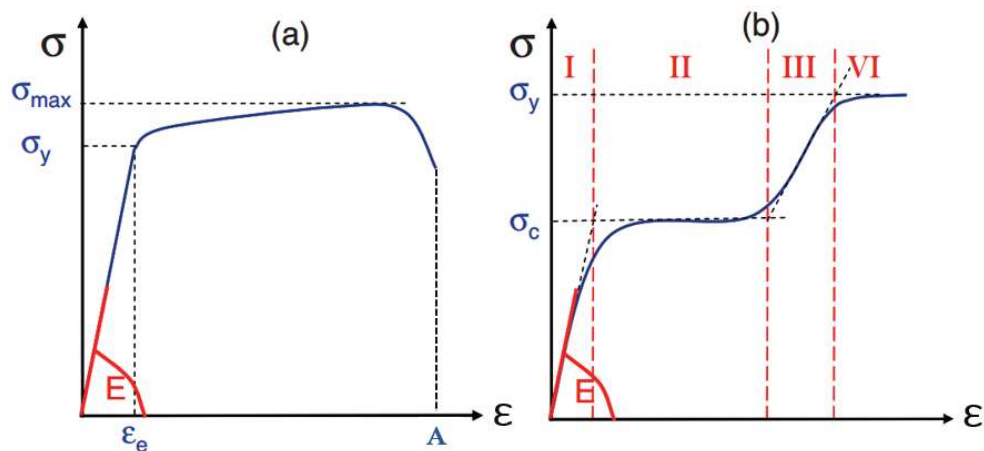


Figure II-11 : Courbes de traction schématisées : a) d'un alliage au comportement conventionnel et b) d'un alliage superélastique [9]

Pour caractériser pleinement le comportement superélastique, des essais de traction cyclique sont effectués. La méthode consiste à réaliser une rampe en déformation de pas successifs de 0,5% jusqu'à atteindre 5% de déformation puis une rampe de pas de 1% est réalisée. A la décharge, une charge minimale est fixée à 30 N pour éviter le flambage des éprouvettes. Cela nuit à la poursuite de l'essai et, *a fortiori*, à la détermination des propriétés de l'alliage. A chaque décharge, la déformation résiduelle  $\epsilon_{res}$  et la déformation recouvrable  $\epsilon_{rec}$  peuvent ainsi être analysées comme présenté en Figure II-12.

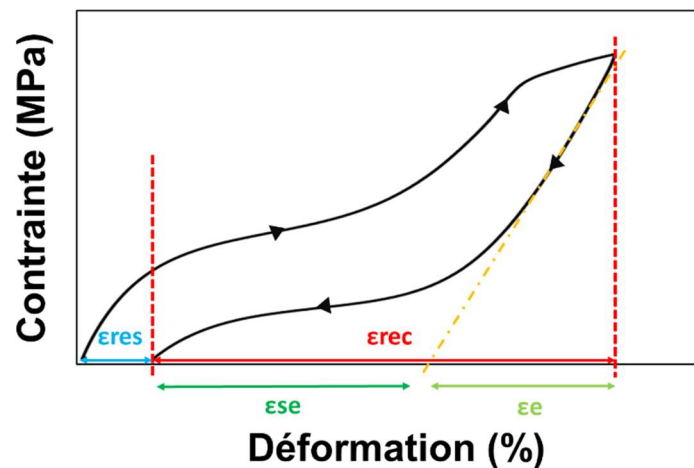


Figure II-12 : Schéma d'un cycle de charge-décharge mettant en évidence les différentes contributions associées à la déformation recouvrable  $\epsilon_{rec}$  avec la déformation recouvrable par retour élastique  $\epsilon_e$  et la déformation recouvrable par transformation martensitique inverse  $\epsilon_{se}$

## 2. Essais de fatigue

### a. Principe

Les essais dynamiques et, dans le cas présent, les essais de fatigue donnent des renseignements complémentaires à ceux donnés par les essais de traction. En effet, une charge monotone ou un choc appliqué sur le matériau ne suffisent pas à eux seuls à dimensionner une pièce pour faire face à des sollicitations multiples. Les essais de fatigue donnent ainsi des renseignements sur l'évolution des propriétés et du comportement du matériau au cours du temps [14, 15]. Dans la pratique, il s'agit de cycles d'efforts périodiques de fréquence constante. Lors d'un essai, le nombre de cycles écoulés  $N$  est noté  $N_r$  lors de la rupture de l'éprouvette. Le tracé de la contrainte maximale imposée en fonction de  $N_r$  permet d'obtenir la courbe de Wöhler dont un

exemple est présenté en Figure II-13. Elle se divise en trois parties caractéristiques du comportement en fatigue du matériau. Conventionnellement, le domaine de la fatigue dite oligocyclique, à hautes amplitudes de déformation, s'étend jusqu'à  $10^5$  cycles. Pour des amplitudes faibles correspondant au domaine élastique du matériau et un nombre de cycles élevés, la fatigue est dite polycyclique. Elle se subdivise en deux zones distinctes : la première est associée à une endurance limitée du matériau et la seconde correspond à une endurance qualifiée d'illimitée.

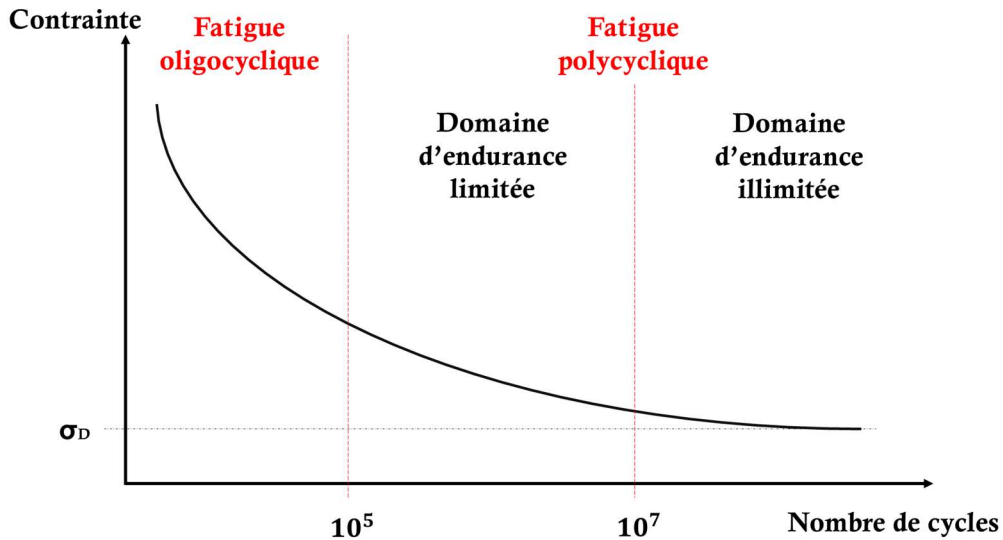


Figure II-13 : Courbe schématisée de Wöhler présentant les trois domaines distincts du comportement en fatigue des matériaux (où  $\sigma_D$  représente la limite d'endurance)

Il convient ainsi de distinguer trois types d'essais :

- les essais de fatigue à grand nombre de cycles ou essais d'endurance qui ont pour but de répéter un chargement généralement inférieur à la limite d'élasticité de l'alliage. Ce type d'essais vise à définir la résistance à la fatigue d'une pièce pour une durée de vie fixée ;
- les essais de fatigue à faible nombre de cycles ou essais de fatigue oligocyclique s'attachent à établir une corrélation entre le chargement répété de déformation et la durée de vie du matériau ;
- les essais de fissuration par fatigue permettent de suivre l'évolution de la propagation de fissures dans l'alliage.

Les essais de fatigue se différencient aussi par l'amplitude de charge, constante ou variable, et la nature du chargement appliqué en fonction des propriétés à l'étude : uniaxial (en traction-compression, flexion, torsion, etc.) ou multiaxial. Les axes des amarrages se doivent d'être vérifiés afin d'éviter tout défaut d'alignement des mors. *A contrario*, une contrainte supplémentaire de

flexion ou torsion pourrait intervenir. Cela risquerait d'endommager plus drastiquement la pièce, d'engendrer une détérioration de la durée de vie du matériau et donc de fausser l'essai.

### **b. Essais contrôlés en déformation**

Alors que les essais de fatigue contrôlés en contrainte sont généralement réalisés pour caractériser le comportement du matériau en fatigue à faibles niveaux de déformation [16, 17], les essais pilotés en déformation autorisent une plus grande amplitude de déformation du matériau. Dans le cas des alliages de titane pour applications médicales, le matériau est sujet à de fortes déformations. Partant de ce postulat, nous avons choisi de mener des essais de fatigue contrôlés en déformation.

Une machine de traction Instron ElectroPuls™ E3000 est utilisée pour ces essais de fatigue oligocyclique (voir Figure II-14). Equipée d'une enceinte thermique, la température des essais est fixée à 37 °C pour deux raisons : pallier les différences de comportements possibles liées aux variations de température ambiante et réaliser nos essais à la température de travail de l'alliage dans le corps humain [18]. Comme pour les essais de traction, la déformation est mesurée à l'aide d'un extensomètre adapté pour les sollicitations rapides. La machine de traction peut atteindre des fréquences jusqu'à 100 Hz. La fréquence de travail est définie à 1 Hz afin de suivre l'évolution du comportement superélastique sans détérioration brutale de la déformation recouvrable par transformation martensitique inverse.

Les échantillons utilisés pour ces essais sont des éprouvettes de dimensions identiques aux précédentes, à ceci près que l'épaisseur est de 0,75 mm. Une épaisseur plus importante que précédemment est choisie pour éviter le flambage et les amorces de fissures rapides. Pour homogénéiser l'état de surface de nos échantillons après usinage, les arêtes vives des éprouvettes sont polies aux papiers de carbure de silicium (aux grades 1200 et 2400). Le polissage des arêtes se fait sous courant d'eau froide afin d'éviter tout échauffement de matière qui risquerait de modifier localement la microstructure de l'alliage.

Les essais de fatigue oligocyclique sont réalisés en chargement de déformation uniaxiale traction-traction pour éviter le flambage des éprouvettes qui nuirait à la représentativité de l'étude. Ces essais sont menés pour des déformations maximales de 0,5%, 1%, 1,5%, 2%, 3% et 4%. La déformation minimale des cycles est celle correspondant à la contrainte seuil de 20 MPa. De façon purement normalisée, il aurait été plus conventionnel d'imposer une déformation minimale plutôt qu'une contrainte minimale. Toutefois, cela permet non seulement de caractériser la tenue en fatigue de nos alliages à l'étude, mais aussi de suivre l'évolution de la déformation recouvrable en fonction de la déformation imposée et du nombre de cycles écoulés. De plus, fixer une déformation seuil minimale aurait engendré une accumulation des contraintes de type compressives au cours

des cycles du fait d'une accumulation de la déformation résiduelle [19]. A chaque niveau de déformation, plusieurs essais ont été réalisés. La répétition de ces essais permet ainsi de vérifier la reproductibilité du comportement observé en fatigue. Pour finir, la durée maximale des essais oligocycliques menés, en nombre de cycles, est fixée à  $10^6$  cycles (environ 12 jours). Dès lors qu'un essai atteint les  $10^6$  cycles, et ce sans qu'aucune défaillance ne survienne, il est considéré comme un *run out*.

Ce type d'essais entraîne potentiellement un effondrement en contrainte lorsque la fissure se propage, ce qui se traduit par une augmentation rapide de la déformation résiduelle. Par souci de représentativité, et notamment en ce qui concerne la durée de vie, un critère à rupture autre que celui correspondant à la rupture totale de l'éprouvette est utilisé. Nous considérons ainsi que  $N = N_r$  au cycle associé à une diminution de 25% de la valeur en contrainte extrapolée. Ce critère permet en outre de réduire la dispersion des résultats [15].

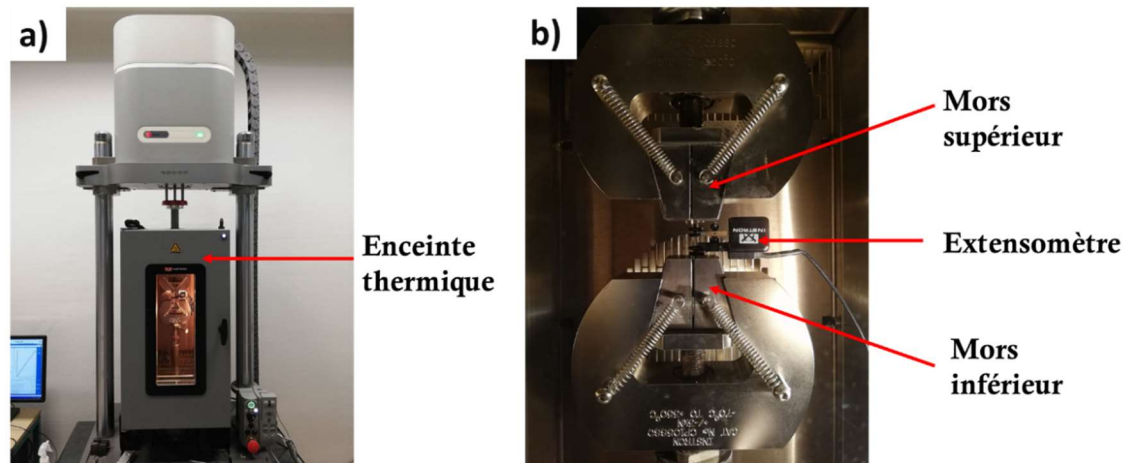


Figure II-14 : a) Image de la machine de traction INSTRON ElectroPuls™ E3000 avec l'enceinte thermique et b) vue de l'intérieur de l'enceinte thermique

#### IV. Préparation des échantillons pour les tests de biocorrosion et de biocompatibilité *in vitro*

Dans le cadre de ce travail, de nombreuses pastilles calibrées issues des alliages étudiés ont dû être réalisées puis envoyées à nos partenaires biologistes et biocorrosionnistes.

Pour réaliser les tests de biocorrosion, ce sont cinq pastilles (10 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur) qui ont été poinçonnées après l'étape de laminage pour chacun des alliages de titane élaborés au laboratoire ou bien directement à partir des plaques reçues pour le Ni-Ti et le Co-Cr. Chacune des pastilles de titane  $\beta$ -métastable a alors subi un traitement de recristallisation, qui

diffère selon l'alliage considéré, et ce afin d'optimiser leurs propriétés (voir chapitre III). Les pastilles d'alliages de titane  $\beta$ -métastable recristallisées, de Ni-Ti et de Co-Cr ont été polies mécaniquement avec des papiers de SiC de granulométrie décroissante (du grade 80 au grade 4000). Un polissage de finition mécanique réalisé à l'aide d'une solution de suspension de silice colloïdale a permis d'obtenir des surfaces polies miroir.

Concernant le montage utilisé, il se compose d'un potentiostat (radiomètre analytique de type VoltLab PGZ 402) permettant d'imposer le signal électrique et de mesurer la réponse du système grâce à trois électrodes, d'un ordinateur pilotant le potentiostat à l'aide du logiciel VoltaMaster 4 et d'un bécher avec la solution électrolytique. Deux solutions sont utilisées afin de simuler le milieu physiologique. Tout d'abord, avec un pH de 6,4, la solution de Ringer B. Braun est employée. Ensuite, différentes solutions physiologiques avec des pH de 2,7, 7,4 ou 11,3 sont préparées à partir de la solution saline Roti®Cell PBS Cellpure®. En vue de s'approcher des conditions du corps humain, les cellules électrolytiques sont placées dans une étuve de laboratoire à la température de 37 °C.

L'électrode de travail se compose d'un mamelon double en PVC avec deux bouchons (voir Figure II-15). Le bouchon supérieur se dévisse et est percé d'un trou de 7 mm de diamètre afin d'assurer le contact entre l'électrolyte et l'échantillon. Pendant la mesure, l'étanchéité est assurée par un joint torique. Quelle que soit l'électrode de travail considérée, la surface de l'échantillon en contact avec l'électrolyte est d'environ 0,38 cm<sup>2</sup>. L'échantillon est fixé à un morceau de cuivre, sur lequel est soudé le fil électrique, afin d'assurer le contact électrique.

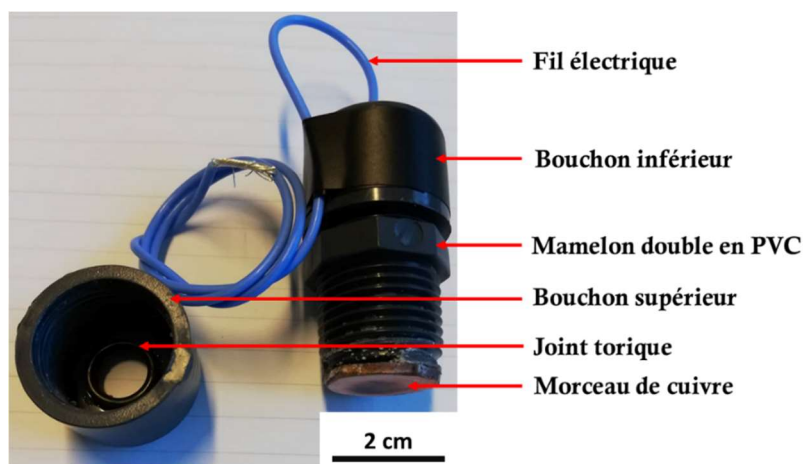


Figure II-15 : Electrode de travail utilisée pour les tests de biocorrosion

Les tests de biocorrosion ont été réalisés en collaboration avec une équipe de l'Institut de Chimie-Physique de l'Académie Roumaine.



Ayant vocation à être utilisés pour des applications biomédicales, les alliages de titane élaborés dans le cadre de cette thèse font aussi l'objet de tests de biocompatibilité cellulaire *in vitro*. Bien qu'élaborés à partir d'éléments réputés inertes vis-à-vis de l'organisme, ces tests ont pour but de comparer la réponse biologique lorsque les cellules sont en contact avec ces alliages de titane  $\beta$ -métastable ou bien avec les alliages de référence tels que le Nitinol et le Co-Cr. Ainsi, le Ti-22Zr-11Nb-2Sn est comparé avec le Ni-Ti et le Ti-8Mo-16Nb est comparé avec le Co-Cr.

De façon similaire à ce qui a été réalisé pour les tests de biocorrosion, ce sont cinquante pastilles (10 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur) qui ont été préparées jusqu'à obtention d'une surface polie miroir. Cela a été réalisé pour chacun des alliages de référence ainsi que pour les alliages de titane  $\beta$ -métastable à l'étude. La rugosité ayant un fort impact sur la prolifération cellulaire [20], un microscope à force atomique (AFM) a permis d'évaluer ce paramètre pour les alliages étudiés. Tous les alliages ont un Ra d'environ 20 nm.

Les échantillons ainsi préparés ont été envoyés au laboratoire INSERM de Lille pour y subir les tests de biocompatibilité avec des cellules endothéliales pulmonaires et ombilicales. Il s'agit plus spécifiquement de tests de vitalité à 3 et 6 jours de culture. Les essais sont actuellement en cours.

Egalement, des tests de prolifération cellulaire ont été menés avec une équipe de la faculté de biologie de l'Université de Bucarest. Les essais ont également été réalisés avec des cellules endothéliales. Ces travaux ont permis de comparer la biocompatibilité de l'alliage Ti-8Mo-16Nb par rapport à celle de l'alliage Co-Cr. Cette étude a fait l'objet d'une publication [21].

## V. Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les principales techniques qui ont été utilisées lors de ce travail de thèse. La fusion par induction en semi-lévitiation magnétique s'avère être une technique de choix pour obtenir des alliages de titane  $\beta$ -métastable de composition homogène. Les traitements thermomécaniques occupent une place prépondérante dans cette étude. Dans le chapitre III, l'importance des traitements thermiques consécutifs à l'étape de laminage sera tout particulièrement discutée. Différentes méthodes de caractérisations microstructurale et mécanique ont été employées afin d'analyser les comportements des alliages à l'étude et de comparer leurs propriétés par rapport aux alliages de référence.



## Références bibliographiques

1. G. Develey. Chauffage par induction électromagnétique : technologie. *Techniques de l'ingénieur*. 2000.
2. S. Fashu, M. Lototskyy, M. W. Davids, L. Pickering, V. Linkov, S. Tai, T. Renheng, X. Fangming, P. V. Fursikov, B. P. Tarasov. A review on crucibles for induction melting of titanium alloys. *Materials and Design*. 2020, vol. 186, p. 108295.
3. K. Pericleous, V. Bojarevics, G. Djambazov, R. A. Harding, M. Wickins. Experimental and numerical study of the cold crucible melting process. *Applied Mathematical Modelling*. 2006, vol. 30, p. 1262-1280.
4. Institut National de Recherche et de Sécurité. *Le chauffage par induction électromagnétique*. 2012, p. 2.
5. F. Sun. Thèse de doctorat. *Alliages nanostructurés : cas des amorphes à base d'aluminium et des beta-métastables à base de titane*. Métallurgie. Rennes : Institut National des Sciences Appliquées. 2009.
6. I. Thibon. Thèse de Doctorat. *Etude physico-métallurgique d'une nouvelle famille d'alliages de titane-tantale pour prothèses implantées dans le corps humain*. Métallurgie. Rennes : Institut National des Sciences Appliquées. 1998.
7. M. Cormier. Thèse de doctorat. *Etude de la transformation de phase à l'état solide du titane et de certains alliages de titane-oxygène*. Métallurgie. Canada : Université de Laval. 1972.
8. C. Esnouf. *Cristallographie et Diffraction – Application à la diffraction électronique*. Paris, France : Ellipses, 2018.
9. E. Bertrand. Thèse de Doctorat. *Elaboration et caractérisation d'alliages biocompatibles Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques et à mémoire de forme*. Science des Matériaux. Rennes : Institut National des Sciences Appliquées. 2011.
10. A. Winkelmann, G. Cios, T. Tokarski, G. Nolze, R. Hielscher, T. Koziel. EBSD orientation analysis based on experimental Kikuchi reference patterns. *Acta Materialia*. 2020, vol. 188, p. 376-385.
11. T. Baudin. Analyse EBSD – Principe et cartographies d'orientations. *Techniques de l'ingénieur*. 2010.
12. D. Barbier. Analyse de microstructures par la technique EBSD. *Conference paper, ResearchGate*. 2010, p. 3.
13. Jeol. *Electron microscope JEM-2100*. 2004, p. 26.
14. A. Galtier, R. Munier, A. Philippot, B. Weber. Essais de fatigue – Domaine des grands nombres de cycles. *Techniques de l'ingénieur*. 2019.
15. P. Rabbe, H-P. Lieurade, A. Galtier. Essais de fatigue – Partie II. *Techniques de l'ingénieur*. 2000.

16. V. Iasnii, P. Yasniy. Influence of stress ratio on functional fatigue of pseudoelastic NiTi alloy. *Procedia Structural Integrity*. 2019, vol. 16, p. 67-72.
17. X. Song, L. Wang, M. Niiomi, M. Nakai, Y. Liu. Fatigue characteristics of a biomedical  $\beta$ -type titanium alloy with titanium boride. *Materials Science and Engineering : A*. 2015, vol. 640, p. 154-164.
18. L. Héraud. Thèse de Doctorat. *Nouveaux alliages de titane superélastiques pour la fabrication de limes endodontiques : du matériau au prototype*. Sciences des Matériaux. Rennes : Institut National des Sciences Appliquées. 2016.
19. C. Maletta, E. Sgambittera, F. Furgiuele, R. Casati, A. Tuissi. Fatigue properties of a pseudoelastic NiTi alloy: strain ratcheting and hysteresis under cyclic tensile loading. *International Journal of Fatigue*. 2014, vol. 66, p. 78-85.
20. H. F. Hildebrand, N. Blanchemain, G. Mayer, F. Chai, M. Lefebvre, F. Boschin. Surface coatings for biological activation and functionalization of medical devices. *Surface and Coatings Technology*. 2006, vol. 200, p. 6318-6324.
21. R. Ion, G. Cabon, D. M. Gordin, E. Ionica, T. Gloriant, A. Cimpean. Endothelial cell responses to a highly deformable titanium alloy designed for vascular stent applications. *Journal of Functional Biomaterials*. 2021, vol. 12, p. 33.



# Chapitre III : Etude préliminaire des états métallurgiques

<b>I. Introduction .....</b>	<b>97</b>
<b>II. Caractérisations microstructurale et mécanique des nuances élaborées.....</b>	<b>99</b>
1. L'alliage Ti-22Zr-11Nb-2Sn .....	101
a. Mise en solution conventionnelle.....	101
b. Traitement <i>flash</i> .....	103
2. L'alliage Ti-20Zr-10Nb-2Sn .....	106
a. Mise en solution conventionnelle.....	106
b. Recuit additionnel à basse température .....	108
3. L'alliage Ti-20Zr-9Nb-2Sn .....	111
a. Mise en solution conventionnelle.....	111
b. Recuits additionnels à basse température.....	112
4. L'alliage Ti-8Mo-16Nb .....	115
<b>III. Propriétés des états métallurgiques.....</b>	<b>117</b>
1. Synthèse des transformations de phases et comportements associés.....	118
2. Les états du Ti-Zr-Nb-Sn et leurs comportements superélastiques.....	119
3. Les alliages fortement ductiles.....	124
<b>IV. Conclusion.....</b>	<b>126</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>128</b>



## I. Introduction

Le choix des alliages utilisés pour la réalisation de stents vasculaires dépend du type d'implants souhaités. Les stents auto-extensibles sont réalisés en Ni-Ti superélastique. Les stents montés sur ballonnet gonflant sont, quant à eux, majoritairement réalisés à partir d'alliages de Co-Cr. Ces derniers présentent le fort intérêt d'arborer une large déformation plastique. Le comportement en traction de ces alliages est montré, à titre de comparaison, en Figure III-1a pour le Ni-Ti et en Figure III-1d pour le Co-Cr. La constitution de phases de ces alliages avant déformation et *post mortem* est aussi présentée sur les diffractogrammes RX, respectivement en Figure III-1b et c pour le Ni-Ti et en Figure III-1e et f pour le Co-Cr.

De ces résultats, il est possible de constater le comportement superélastique du Nitinol ainsi que le comportement fortement ductile du Phynox. Dans le cas de l'alliage Ni-Ti, avant déformation, seule la phase austénitique B2 est identifiée. Après rupture, elle est encore visible sur le diffractogramme RX. La phase martensitique n'est, quant à elle, pas identifiée. Cela témoigne de la très bonne réversibilité de la transformation. De plus, la déformation recouvrable maximale du Nitinol est de 6,2% et la transformation martensitique s'opère à partir de 590 MPa. Cet alliage présente un module d'élasticité de 49 GPa, une résistance mécanique de 1,3 GPa ainsi qu'un allongement à la rupture de 11,5%. Concernant l'alliage de Co-Cr, sa microstructure est entièrement composée de phase  $\gamma$  et son allongement à la rupture est de 47%. De plus, son module d'élasticité est de 215 GPa et sa résistance mécanique est de 950 MPa.

Malgré leurs propriétés mécaniques remarquables, certaines études montrent le caractère allergène voire toxique du cobalt, du chrome et du nickel [1, 2]. Afin de pallier les problèmes biologiques rencontrés lors du contact prolongé de ces alliages avec l'organisme, de nouveaux alliages de titane  $\beta$ -métastable ont été élaborés au laboratoire.

Dans un premier temps, des nuances du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn ont été élaborées afin d'obtenir des alliages superélastiques, qui seront alors comparés au Ni-Ti. Chacun des éléments d'addition est réputé biocompatible [1], et seules les teneurs en zirconium et niobium ont été modifiées. Le niobium, et dans une moindre mesure le zirconium, sont des éléments qui sont connus pour stabiliser la phase  $\beta$ . Des auteurs ont noté que l'ajout d'étain au système ternaire Ti-Zr-Nb permettait d'augmenter drastiquement la superélasticité des alliages [3]. Ainsi, les nuances Ti-22Zr-11Nb-2Sn, Ti-20Zr-10Nb-2Sn et Ti-20Zr-9Nb-2Sn (% atomique) ont été étudiées.

Dans un second temps, les ternaires Ti-Mo-Nb ont montré un comportement fortement ductile [4]. C'est dans cette optique que le Ti-8Mo-16Nb (% massique) a été élaboré et il sera comparé au Co-Cr. Le Tableau III-1, ci-après, récapitule les compositions des alliages à l'étude.

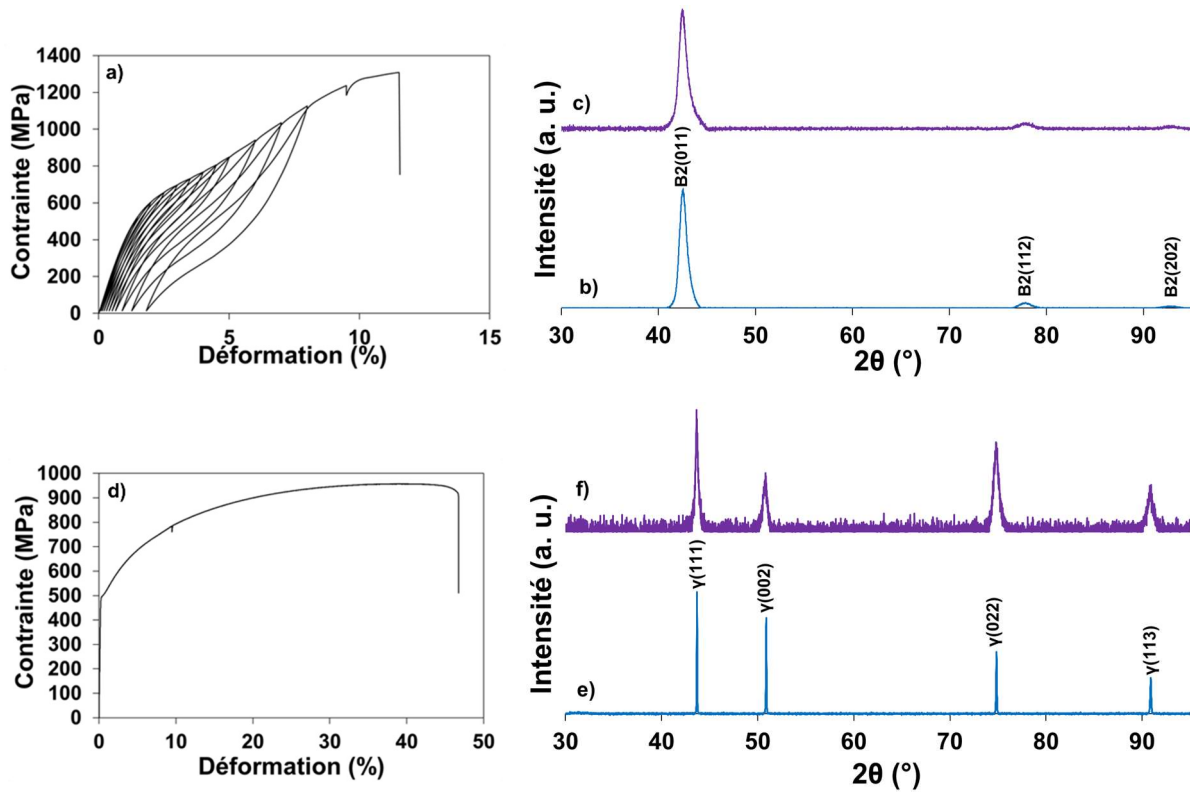


Figure III-1 : Comportement mécanique et constitution de phases des alliages de référence étudiés dans le cadre de cette thèse avant déformation et après rupture : a) courbe de traction cyclique du Ni-Ti superélastique, b) DRX obtenu sur l'état non déformé du Ni-Ti, c) DRX obtenu après rupture d'une éprouvette de Ni-Ti sollicitée en traction cyclique, d) courbe de traction conventionnelle du Co-Cr, e) DRX obtenu avant déformation du Co-Cr et f) DRX obtenu après rupture de l'éprouvette en Co-Cr

Alliage	Teneur en éléments (%)				
	Ti	Zr	Nb	Sn	Mo
<b>Ti-22Zr-11Nb-2Sn</b>	% atomique	65	22	11	2
	% massique	48,8	31,5	16	3,7
<b>Ti-20Zr-10Nb-2Sn</b>	% atomique	68	20	10	2
	% massique	52,1	29,2	14,9	3,8
<b>Ti-20Zr-9Nb-2Sn</b>	% atomique	69	20	9	2
	% massique	53,3	29,4	13,5	3,8
<b>Ti-8Mo-16Nb</b>	% atomique	86,1		9,4	4,5
	% massique	76		16	8

Tableau III-1 : Compositions des alliages (exprimées en pourcentage atomique et pourcentage massique)

Chacun des alliages à l'étude a subi un traitement d'homogénéisation à 950 °C durant 20 h ainsi qu'un laminage à un taux supérieur à 90%. Le but de ce chapitre est de prime abord de caractériser mécaniquement et microstructuralement les alliages étudiés. Le but des stratégies thermiques employées après l'étape de laminage sera discuté. Par la suite, en se basant sur les propriétés des différents états métallurgiques obtenus, une discussion comparant les alliages élaborés par rapport aux alliages de référence sera proposée.

## **II. Caractérisations microstructurale et mécanique des nuances élaborées**

La stabilité de la phase mère à température ambiante est directement liée à la teneur en éléments bétagènes dans l'alliage. Toutefois, le choix de la composition n'est pas le seul facteur influençant la stabilité de la phase  $\beta$ . Les stratégies thermomécaniques jouent un rôle prépondérant quant à l'obtention d'une microstructure  $\beta$ , favorablement texturée [5]. Le comportement mécanique de l'alliage est donc totalement inhérent à l'histoire métallurgique du matériau. A titre de comparaison, après l'étape de laminage réalisé à un taux supérieur à 90% pour tous les alliages, une mise en solution conventionnelle à 850 °C durant 30 minutes a été réalisée sur l'ensemble des alliages (voir le protocole thermomécanique associé dans le chapitre II, en Figure II-2). Comme le montrent les courbes de résistivité en température de la Figure III-2, cette température est bien supérieure aux températures de transus  $\beta$ , notée  $T\beta$ , des alliages étudiés. D'ailleurs, l'influence de la teneur en éléments bétagènes sur la température du transus est clairement visible. Plus la teneur en éléments bétagènes est faible et plus cette température est élevée. Toutefois, entre les nuances Ti-22Zr-11Nb-2Sn et Ti-20Zr-10Nb-2Sn, il est possible de constater que la température du transus  $\beta$  varie faiblement (environ 30 °C). C'est pourquoi la courbe d'analyse thermique par mesure de résistivité électrique du Ti-20Zr-9Nb-2Sn n'est pas présentée ici. Effectuer le même traitement de recristallisation sur toutes les nuances permet alors de comparer les comportements qui en découlent et d'adapter les traitements thermiques consécutifs à l'étape de laminage. Cette partie présente le comportement et la microstructure des alliages et s'attelle à expliquer l'intérêt des stratégies mises en place. Par souci de compréhension, le Tableau III-2 synthétise d'ores et déjà les dénominations utilisées dans ce chapitre afin de caractériser les différents états métallurgiques étudiés.



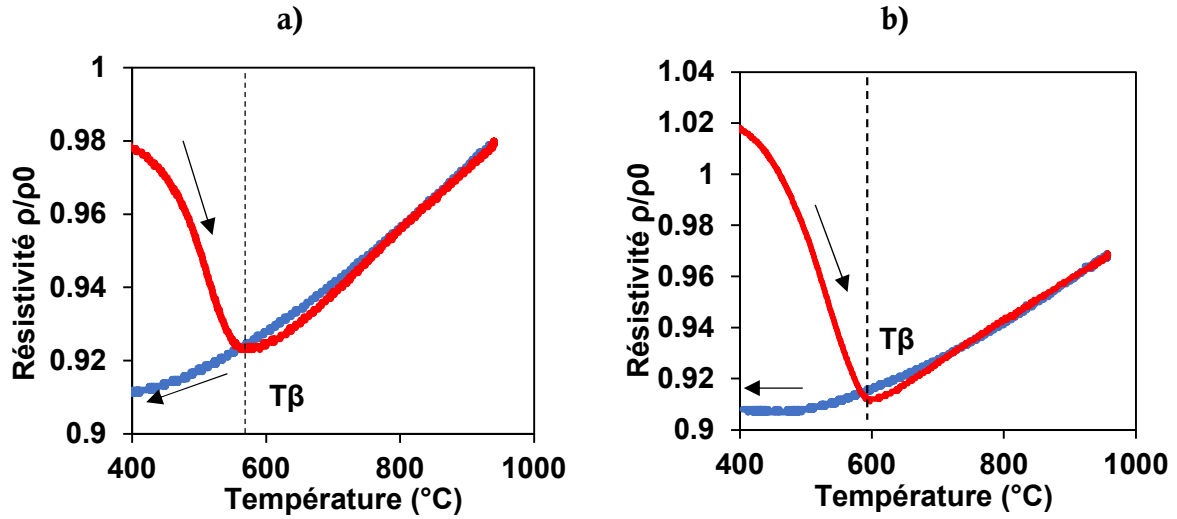


Figure III-2 : Courbes d'analyse thermique par mesure de résistivité électrique sur état brut de laminage : a) pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn et b) pour le Ti-20Zr-10Nb-2Sn (la partie rouge de la courbe correspond à la montée en température et celle correspondant au refroidissement est présentée en bleu)

Dénomination	Traitement de recristallisation		Traitement additionnel	
	Mise en solution + trempe (850 °C, 30 min)	Traitement flash (630 °C, 5 min)	Recuit court + trempe (290 °C, 10 min)	Recuit court (290 °C, 10 min)
Ti-22Zr-11Nb-2Sn-ST	X	-	-	-
Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT	-	X	-	-
Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST	X	-	-	-
Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST- FT290-10WQ	X	-	X	-
Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST	X	-	-	-
Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST- FT290-10WQ	X	-	X	-
Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST- FT290-10FC	X	-	-	X
Ti-8Mo-16Nb-ST	X	-	-	-

Tableau III-2 : Dénominations utilisées pour faire référence aux états métallurgiques étudiés et traitements thermiques associés

## 1. L'alliage Ti-22Zr-11Nb-2Sn

### a. Mise en solution conventionnelle

Une mise en solution classique (à 850 °C durant 30 min, suivie d'une trempe à l'eau) a tout d'abord été réalisée sur le Ti-22Zr-11Nb-2Sn (état Ti-22Zr-11Nb-2Sn-ST). Cela a permis d'obtenir le comportement mécanique en traction présenté en Figure III-3. L'alliage présente ainsi un module d'Young de 57 GPa, une résistance mécanique de 620 MPa et un allongement à la rupture de 15,3%. A la charge, un plateau en contrainte est visible. A la décharge, un retour superélastique est également présent. La présence du plateau est donc due à une transformation martensitique induite sous contrainte. La contrainte initiant la transformation SIM est d'ailleurs de 270 MPa. Jusqu'à 1% de déformation appliquée, à la décharge, l'alliage recouvre sa forme d'origine. Au-delà, une déformation résiduelle apparaît. La déformation recouvrable maximale obtenue pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-ST est de 1,9% pour une déformation appliquée de 3,5% (voir le cycle marqué en rouge en Figure III-3).

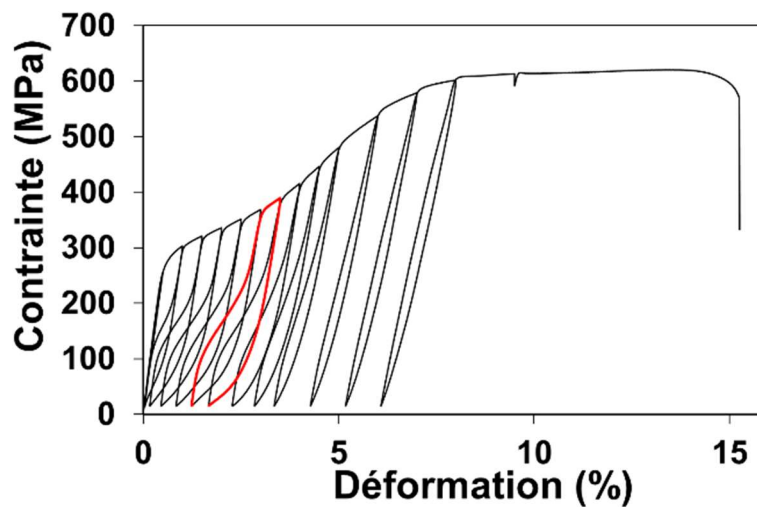


Figure III-3 : Courbe de traction cyclique du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-ST (le cycle présenté en rouge est celui pour lequel la déformation recouvrable est la plus élevée)

Après un polissage électrolytique, une observation en microscopie optique a permis de corréler ce comportement superélastique à une microstructure de grains équiaxes (voir Figure III-4a). Il a été estimé que 80% de ces grains ont une taille supérieure à 42  $\mu\text{m}$ . Comme montré en Figure III-5a, ils correspondent à la phase mère  $\beta$ . Après déformation, de faibles pics correspondant à la phase  $\beta$  sont visibles alors que la grande majorité des pics est due à la présence de phase

martensitique  $\alpha''$  (voir Figure III-5b). Après déformation, la martensite formée est donc stabilisée et la transformation SIM inverse ne se produit plus, ou très faiblement. La texture a été déterminée comme étant majoritairement  $\{100\}_\beta \langle 110 \rangle_\beta$  par EBSD (voir Figure III-4b). Pour les alliages de titane  $\beta$ -métastable, cette texture est connue pour maximiser la déformation engendrée par la transformation SIM et, *a fortiori*, la déformation recouvrable [5].

L'optimisation de l'orientation des grains est ainsi l'un des leviers souvent utilisés afin de maximiser le comportement superélastique d'alliages de titane  $\beta$ -métastable. J. J. Gao *et al.* ont notamment montré pour le Ti-20Zr-3Mo-3Sn qu'un choix judicieux de la température de recristallisation permettait d'optimiser la déformation recouvrable de l'alliage [6]. Celle-ci passe de 2,5% pour un traitement à 900 °C pendant 30 min à 3,5% lorsque la température de mise en solution est fixée à 700 °C. Les auteurs attribuent cette différence de déformation recouvrable à la texture de l'alliage. L'alliage est texturé  $\{110\}_\beta \langle 113 \rangle_\beta$  après le traitement à 900 °C. Au contraire, après le traitement à 700 °C, la texture de l'alliage est majoritairement  $\{100\}_\beta \langle 110 \rangle_\beta$ . De nombreux auteurs ont mis en exergue le fait que la déformation recouvrable est maximale lorsque les grains  $\beta$  sont sollicités selon une direction  $\langle 110 \rangle_\beta$ . Un traitement permettant de maximiser l'orientation des grains selon une direction  $\langle 110 \rangle_\beta$  alignée avec la direction de sollicitation est donc à privilégier. C'est cette orientation préférentielle des grains  $\beta$  qui aurait permis à L. L. Pavon *et al.* [5] et à S. Li *et al.* [7] d'obtenir des déformations de près de 7% pour des alliages du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn. La texture  $\{100\}_\beta \langle 110 \rangle_\beta$  obtenue pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-ST est donc celle qui maximise le comportement superélastique de l'alliage. D'autres leviers existent et le prochain paragraphe rend compte de l'importance de la stratégie thermomécanique choisie, en vue d'optimiser la déformation recouvrable de l'alliage.

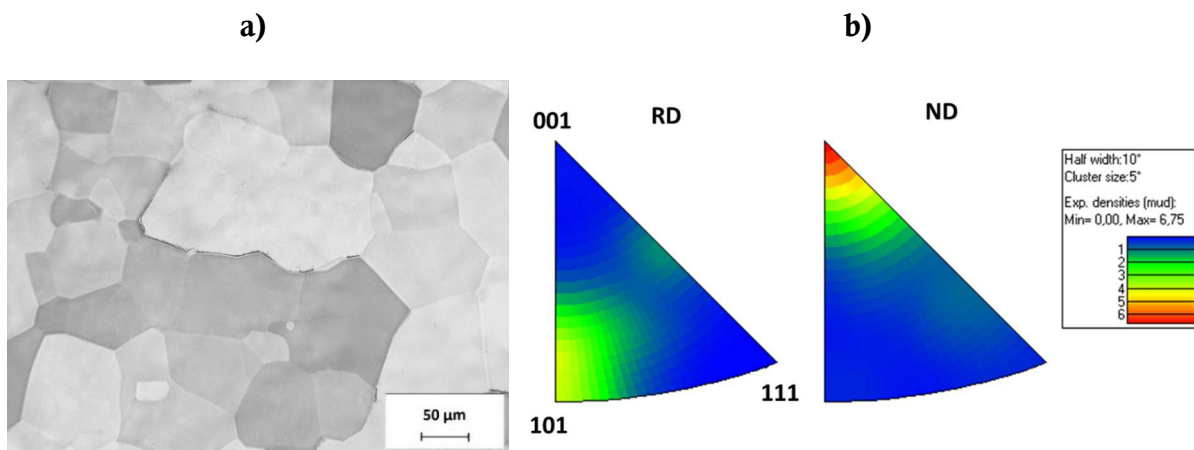


Figure III-4 : Caractérisation microstructurale du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-ST : a) micrographie optique et b) figures de pôles inverses (RD pour Rolling Direction et ND pour Normal Direction font respectivement référence à la direction de laminage et à la direction normale)

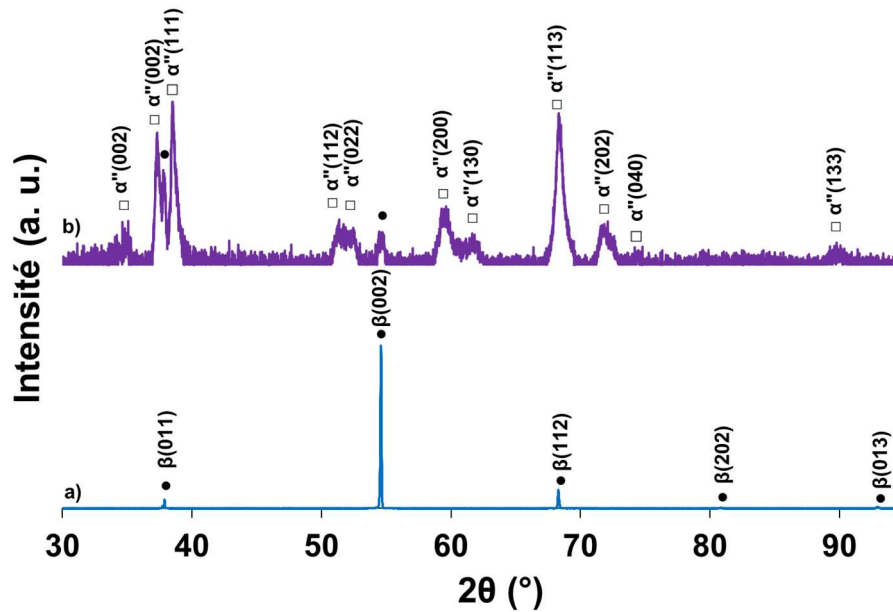


Figure III-5 : DRX obtenus pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-ST a) avant déformation et b) à rupture (pour faciliter la lecture la phase mère est marquée par un cercle noir et la phase fille est présentée avec un carré)

### b. Traitement *flash*

Depuis plusieurs années, une stratégie autre que celle basée sur une mise en solution classique a permis d'obtenir des déformations recouvrables intéressantes. Cette stratégie est basée sur un traitement thermique court dit « traitement *flash* » (FT) à une température légèrement supérieure à la température du transus  $\beta$ . Cette stratégie nécessite une grande stabilité de la phase mère à être maintenue à température ambiante. Pour cette raison, ce traitement a pu être appliqué sur l'alliage Ti-22Zr-11Nb-2Sn (état Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT). Le couple température-temps maximisant par traitement *flash* la déformation recouvrable de l'alliage a été déterminé comme étant 630 °C pendant 5 min. La Figure III-6 montre le protocole suivi.

Comme présenté sur la courbe de traction de la Figure III-7, le comportement du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT est superélastique. Jusqu'à 2% de déformation appliquée, à la décharge, l'alliage est capable de recouvrer sa forme initiale. Ensuite, la déformation résiduelle augmente. Le module d'Young est de 57 GPa, la résistance mécanique est de 795 MPa et l'allongement à rupture vaut 11,8%. La contrainte SIM est de 470 MPa. La déformation recouvrable maximale est de 4,7% pour une déformation appliquée de 6%. Elle a donc été drastiquement améliorée par rapport au traitement de recristallisation classique (ST). L'efficacité de la méthode a déjà été observée pour les nuances Ti-20Nb-6Zr [8] et Ti-24Nb-4Zr-8Sn [9] et elle a permis d'améliorer la déformation recouvrable de près de 1% dans les deux cas par rapport au traitement de recristallisation classique. Respectivement, les déformations recouvrables maximales ont été déterminées comme étant de 3,2% et 2,8%. Dans l'étude présentée ici, cette différence de comportement entre les deux états (ST

et FT) peut s'expliquer par une diminution importante de la taille des grains  $\beta$  (voir Figure III-8a et Figure III-9a). En effet, dans les deux cas, une orientation préférentielle des grains  $\beta$  selon la direction  $\langle 110 \rangle_\beta$  alignée avec la direction de traction a été obtenue (voir Figure III-4b et Figure III-8b, respectivement pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-ST et pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT). Ainsi, 80% des grains ont une taille inférieure à  $3 \mu\text{m}$  pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT alors qu'il a été estimé que 80% des grains ont une taille supérieure à  $42 \mu\text{m}$  pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-ST. Selon la loi de Hall-Petch, plus la microstructure de grains  $\beta$  est fine et plus la contrainte critique à partir de laquelle apparaîtra le glissement des dislocations (notée  $\sigma_{cr}$ ) sera élevée [10]. Elle peut se définir ici comme étant la contrainte à partir de laquelle la déformation résiduelle n'est plus nulle. Pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-ST, on a  $\sigma_{cr} = 320 \text{ MPa}$ . *A contrario*,  $\sigma_{cr} = 520 \text{ MPa}$  pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT. L'activation du glissement des dislocations étant plus difficile et limitée par le traitement *flash*, la martensite est d'autant plus facilement transformée à la décharge. Cela explique la grande déformation recouvrable du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT et cela permet aussi d'expliquer la différence observée entre les diffractogrammes à rupture de ces deux états du Ti-22Zr-11Nb-2Sn (voir Figure III-5b et Figure III-9b, respectivement pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-ST et pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT).

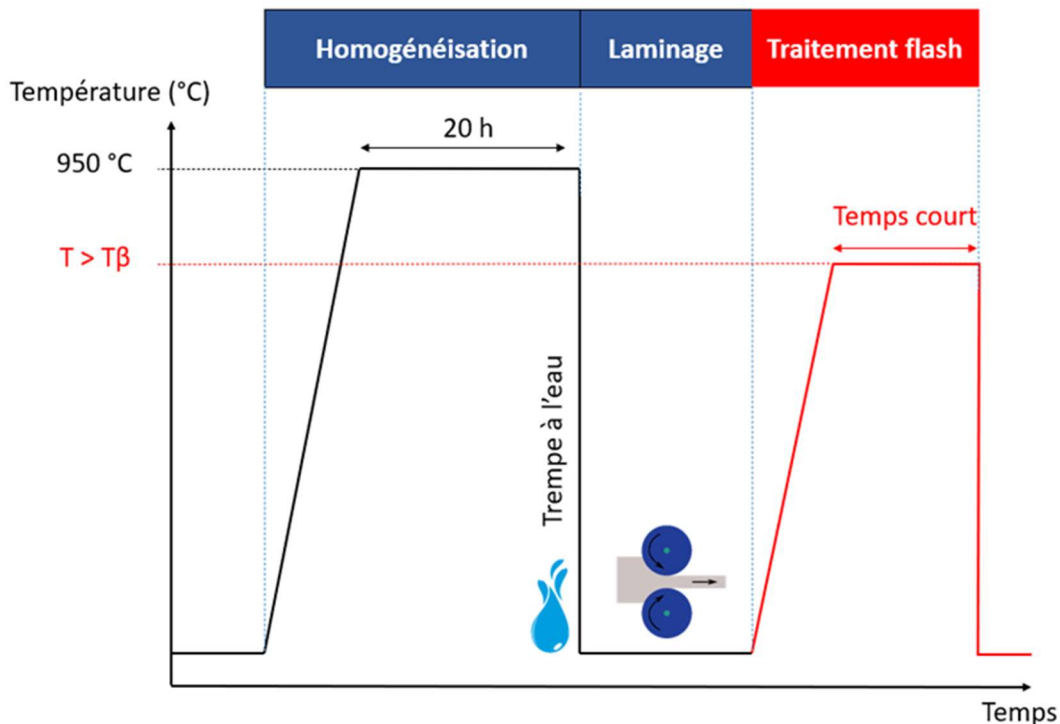


Figure III-6 : Schéma du protocole thermomécanique basé sur un traitement flash à une température supérieure au transus  $\beta$

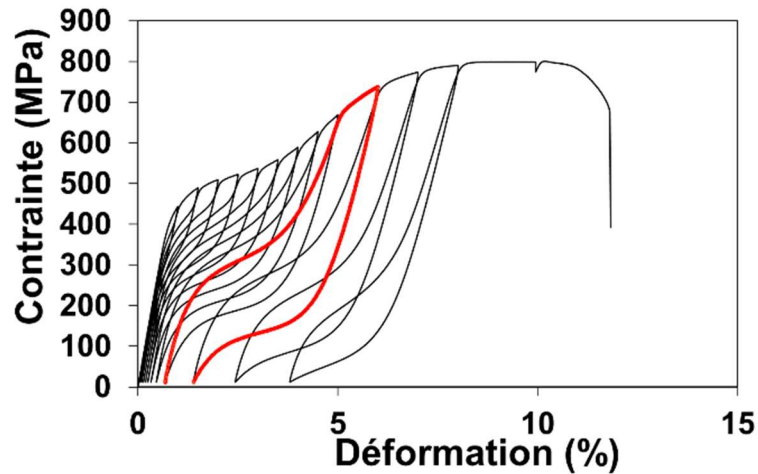


Figure III-7 : Courbe de traction cyclique du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT (le cycle présenté en rouge est celui pour lequel la déformation recouvrable est la plus élevée)

Pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-ST à rupture, la majorité des pics est indexée comme de la martensite  $\alpha''$  (Figure III-5b). Il est, en effet, montré que l'accumulation de dislocations stabilise la martensite en empêchant sa réversion [11]. La déformation résiduelle augmente donc rapidement du fait d'une transformation martensitique inverse incomplète à la décharge. Le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT à rupture montre, quant à lui, une faible proportion de phase martensitique (Figure III-9b). Jusqu'à rupture, la transformation SIM inverse semble se produire comme le confirme la dernière hystérésis de la courbe de traction en Figure III-7. L'augmentation de la déformation résiduelle est donc causée par l'accumulation de déformation plastique sans qu'elle inhibe, pour autant, la réversion de la phase martensitique  $\alpha''$  à la décharge.

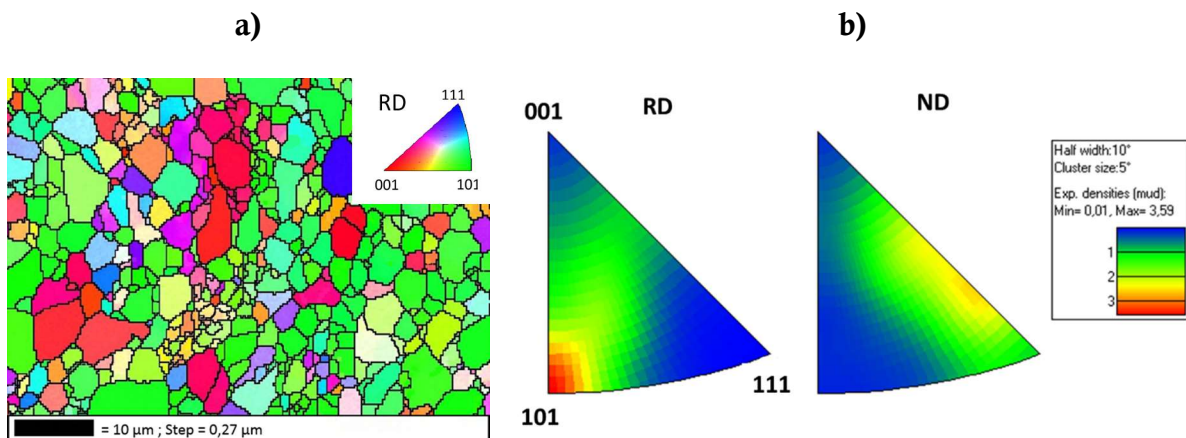


Figure III-8 : Caractérisation microstructurale du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT : a) cartographie EBSD et b) figures de pôles inverses (RD pour Rolling Direction et ND pour Normal Direction font respectivement référence à la direction de laminage et à la direction normale)



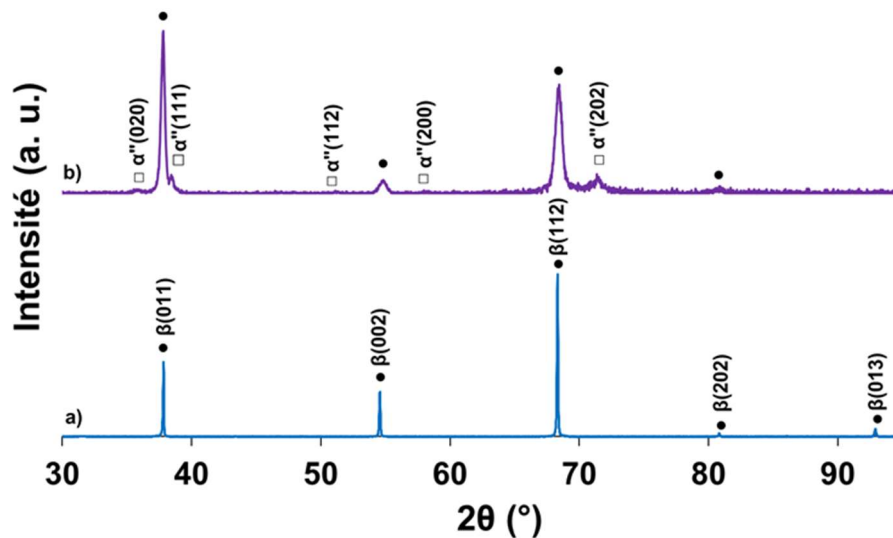


Figure III-9 : DRX obtenus pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT a) avant déformation et b) à rupture (pour faciliter la lecture la phase mère est marquée par un cercle noir et la phase fille est présentée avec un carré)

## 2. L'alliage Ti-20Zr-10Nb-2Sn

### a. Mise en solution conventionnelle

La mise en solution conventionnelle à 850 °C durant 30 min (ST) réalisée sur le Ti-20Zr-10Nb-2Sn (état Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST) a conduit à l'obtention du comportement en traction présenté en Figure III-10. L'alliage présente un allongement à la rupture de 15,3%, une résistance mécanique de 784 MPa et un module d'Young de 53 GPa. Ce comportement est similaire à celui d'un alliage à mémoire de forme. En effet, à la charge, un plateau est visible. Toutefois, lors de la décharge, aucune transformation SIM inverse ne s'opère. Le plateau apparaît à une contrainte faible, estimée à 115 MPa. En outre, plus la déformation augmente et plus la boucle d'hystérésis associée à un cycle de décharge-charge est importante. L'aire de cette hystérésis correspond à l'énergie dissipée lors de ce cycle, notamment par le mouvement des interfaces martensite – martensite ou phase mère – martensite. Dans le cas d'un alliage à mémoire de forme, cela conduit à un effet amortissant : l'effet caoutchoutique. Ici, plus la déformation appliquée, ou l'énergie fournie, est importante et plus cet effet caoutchoutique est, lui aussi, élevé. Ce comportement est largement décrit dans la littérature pour les alliages à mémoire de forme [11].

Traditionnellement, le comportement mémoire de forme des alliages  $\beta$ -métastable est basé sur une microstructure entièrement martensitique  $\alpha''$  ou bien biphasée  $\beta+\alpha''$ , comme indiqué dans le chapitre I. Comme le montre la micrographie optique de la Figure III-11, avant déformation, une microstructure en grains équiaxes est visible. En diffraction des rayons X, seule la phase mère

$\beta$  est visible (voir Figure III-12a). De plus, la texture a été déterminée comme étant préférentielle pour l'alliage afin d'arborer un maximum de déformation recouvrable. Une majorité de grains a en effet une orientation  $\langle 110 \rangle_\beta$  selon la direction de traction.

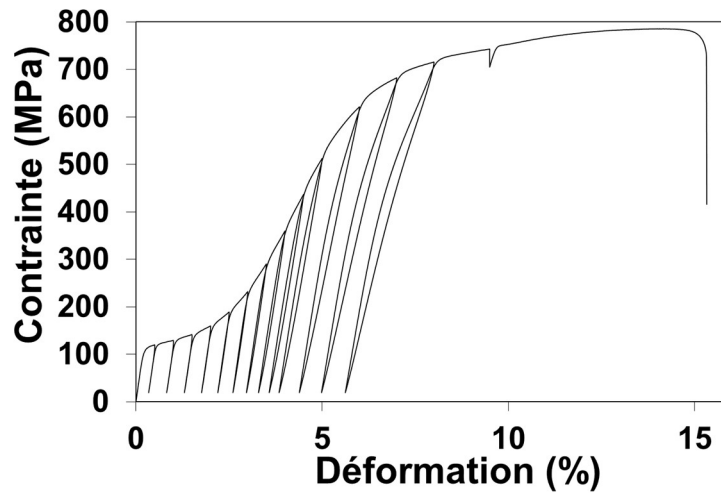


Figure III-10 : Courbe de traction cyclique du Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST

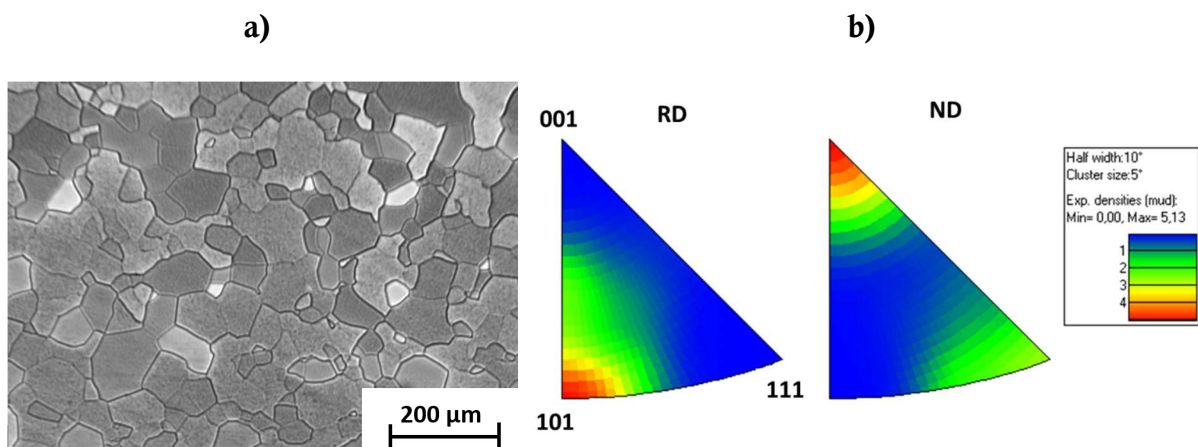


Figure III-11 : Caractérisation microstructurale du Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST : a) micrographie optique et b) figures de pôles inverses (RD pour Rolling Direction et ND pour Normal Direction font respectivement référence à la direction de laminage et à la direction normale)

Après déformation à rupture de l'éprouvette, le diffractogramme obtenu au niveau de la zone à rupture a révélé la présence exclusive de phase martensitique  $\alpha''$  (voir Figure III-12b). Le plateau qui s'amorce à 115 MPa est donc bien dû à une transformation martensitique. Le paradigme ici est le suivant : le comportement mémoire de forme du Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST est issu d'une microstructure avant déformation entièrement  $\beta$  qui se transforme en martensite, lors du



chargement, mais qui ne présente pas de réversibilité à la décharge. Cela diffère donc, de façon surprenante, de ce qui est habituellement observé dans la littérature.

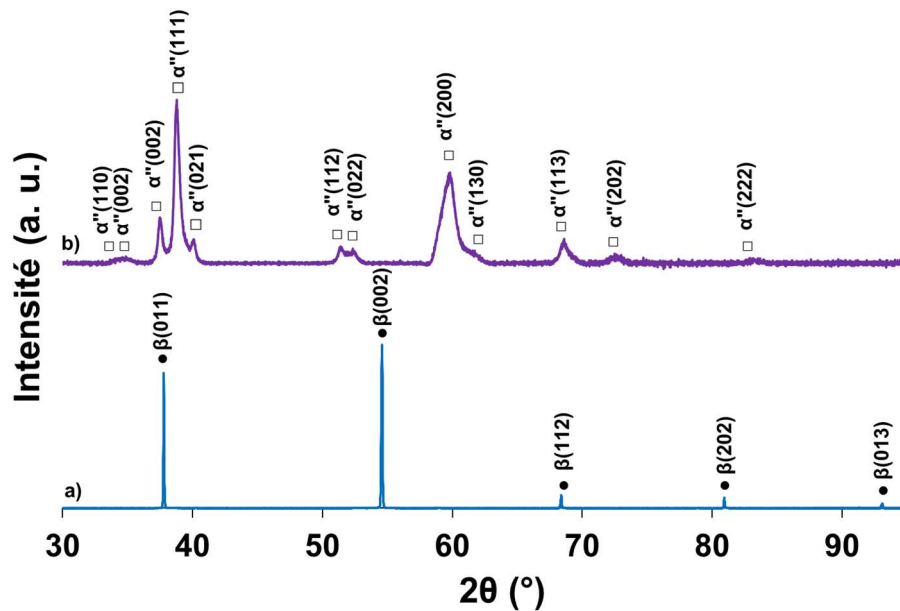


Figure III-12 : DRX obtenus pour le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST a) avant déformation et b) à rupture (pour faciliter la lecture la phase mère est marquée par un cercle noir et la phase fille est présentée avec un carré)

### b. Recuit additionnel à basse température

Un recuit additionnel court réalisé à basse température, consécutif au traitement de recristallisation conventionnel, peut permettre d'obtenir une microstructure entièrement  $\beta$  s'il est effectué au-delà de la température  $A_f$ . Le schéma de cette stratégie est présenté en Figure III-13. Elle se base alors sur une stabilisation de la phase mère par recuit, permettant d'augmenter la déformation recouvrable de l'alliage ou obtenir, dans certains cas, un comportement superélastique [13]. Afin de stabiliser un peu plus la phase  $\beta$  mère, nous avons donc fait subir à l'alliage Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST un recuit court à 290 °C pendant 10 min suivi d'une trempe (état Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ).

Ce recuit court à 290 °C pendant 10 min a alors permis d'obtenir une courbe de traction typique d'un comportement superélastique, comme le montre la Figure III-14. La déformation recouvrable maximale de l'alliage est ainsi de 3,2% pour une déformation appliquée de 4%. L'alliage présente alors un module d'Young de 55 GPa, une résistance mécanique de 743 MPa et un allongement à la rupture de près de 12%. Comme le montre la Figure III-15, la microstructure observée en microscopie optique ainsi que la texture de l'état recuit sont similaires à celles observées précédemment pour l'état recristallisé (voir Figure III-11). Egalement, seule la phase mère  $\beta$  est

identifiée au DRX avant déformation (voir Figure III-16a). A rupture, la majorité des pics correspond à la phase martensitique  $\alpha''$  (voir Figure III-16b). Une transformation martensitique s'opère donc. Celle-ci est initiée à partir de 380 MPa. Toutefois, certains pics  $\beta$  sont toujours visibles après rupture. Cela témoigne bien de l'effet stabilisateur du recuit sur la phase  $\beta$  mère.

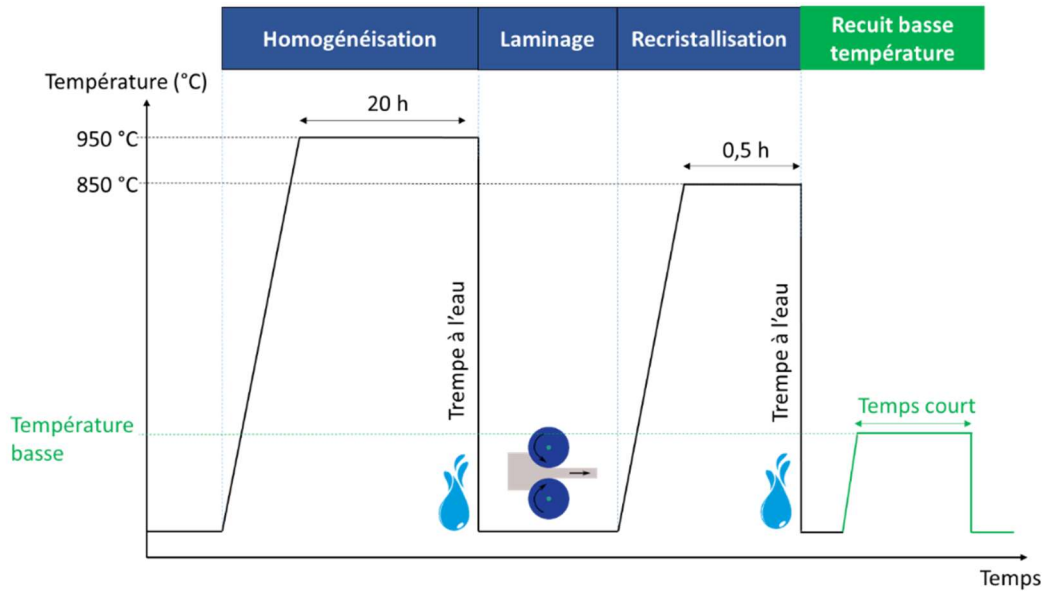


Figure III-13 : Schéma du protocole thermomécanique basé sur un recuit additionnel consécutif à la mise en solution conventionnelle

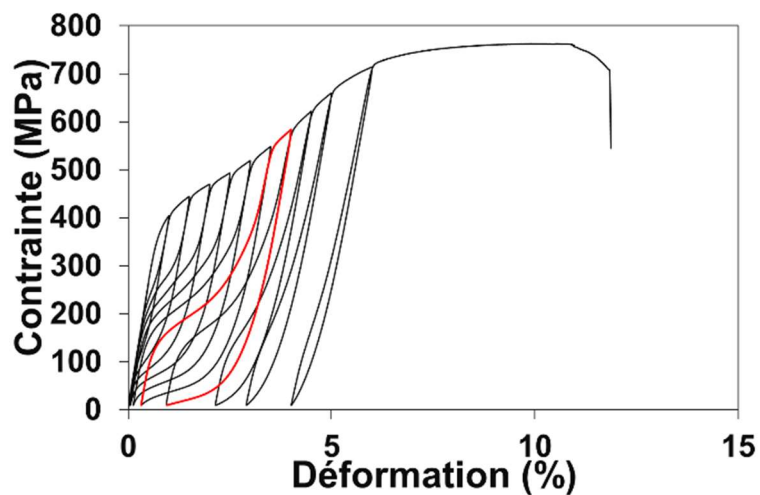


Figure III-14 : Courbe de traction cyclique du Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ (le cycle présenté en rouge est celui pour lequel la déformation recouvrable est la plus élevée)

La texture étant inhérente au traitement de recristallisation, il est cohérent que les deux états du Ti-20Zr-10Nb-2Sn présentent la même orientation préférentielle  $\{100\}_\beta <110>_\beta$  [6]. Il est

donc également surprenant ici de constater une telle différence de comportement en traction entre les deux états de cet alliage alors que la microstructure initiale semble identique. Certains auteurs ont noté qu'un tel recuit à basse température permettait d'obtenir un comportement superélastique par précipitation fine de phase  $\omega$  isotherme. Lorsqu'elle se forme, elle enrichit la matrice environnante en éléments bétagènes. Par déplétion, elle permet d'augmenter la stabilité de la phase  $\beta$  [14]. L'étude du comportement particulier, et quelque peu surprenant, de cet alliage a fait l'objet d'investigations plus poussées qui seront présentées dans le chapitre suivant.

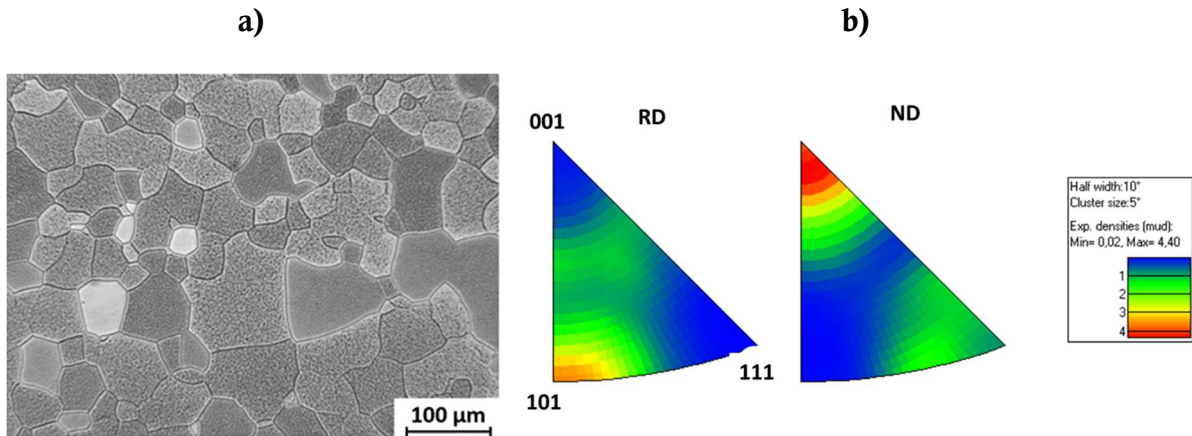


Figure III-15 : Caractérisation microstructurale du Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ : a) micrographie optique et b) figures de pôles inverses (RD pour Rolling Direction et ND pour Normal Direction font respectivement référence à la direction de laminage et à la direction normale)

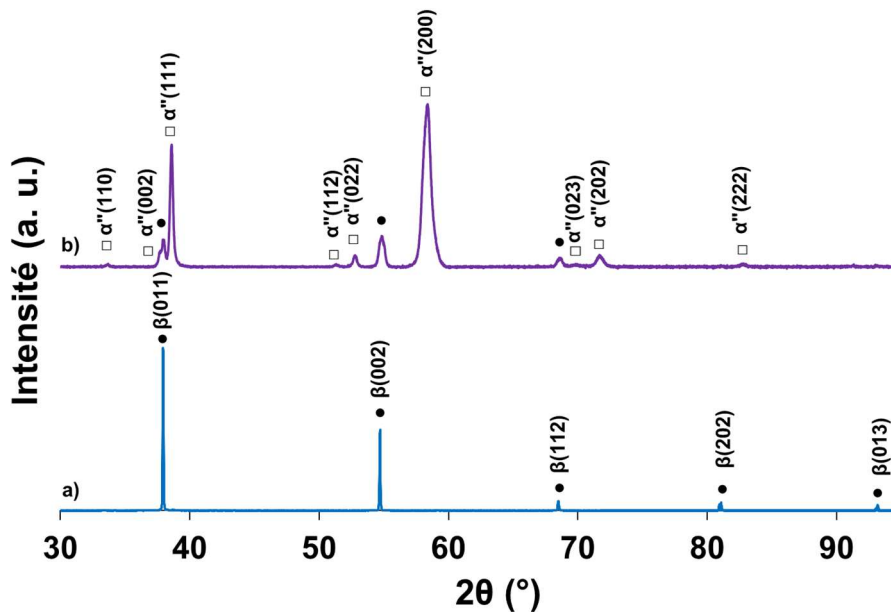


Figure III-16 : DRX obtenus pour le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ a) avant déformation et b) à rupture (pour faciliter la lecture la phase mère est marquée par un cercle noir et la phase fille est présentée avec un carré)

### 3. L'alliage Ti-20Zr-9Nb-2Sn

#### a. Mise en solution conventionnelle

La mise en solution conventionnelle (ST) réalisée sur le Ti-20Zr-9Nb-2Sn (état Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST) a permis d'obtenir un comportement mécanique similaire à celui d'un alliage à mémoire de forme. Comme montré sur la courbe de traction de la Figure III-17a, à la charge, un plateau apparaît. En revanche, à la décharge, aucune réversion due à une transformation martensitique inverse n'est visible. Contrairement au Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST du paragraphe précédent, l'état recristallisé Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST présente une microstructure aciculaire comme le montre la micrographie optique de la Figure III-17b. Cette micrographie présente un ex-grain  $\beta$  dans lequel des aiguilles de martensite sont orientées selon des directions variées. Cette microstructure est caractéristique de la martensite  $\alpha''$  autoaccommodante de trempe.

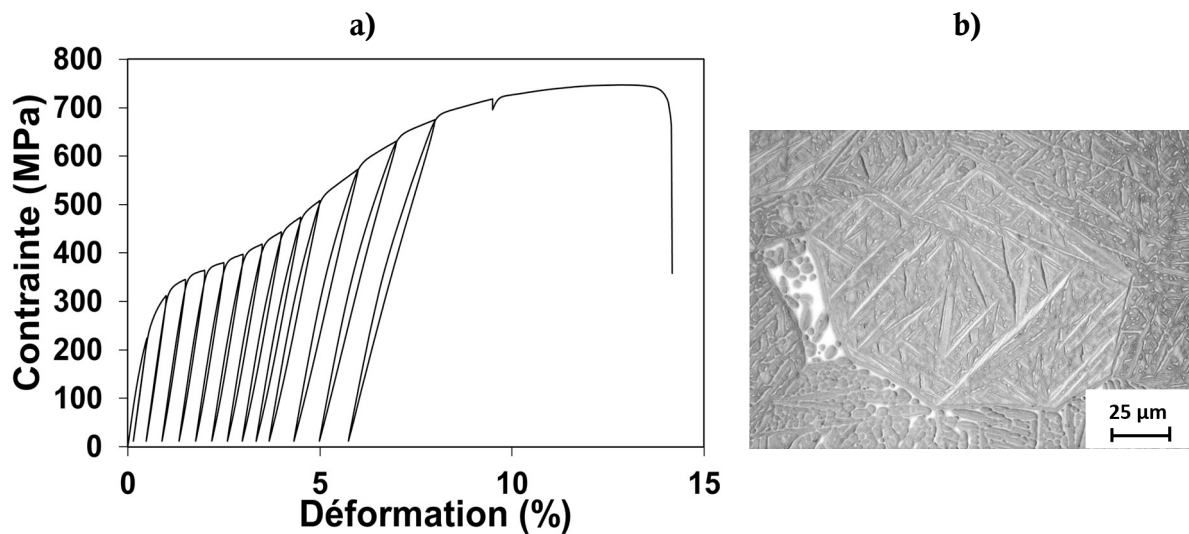


Figure III-17 : Caractérisation du Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST : a) courbe de traction cyclique et b) micrographie optique avant déformation

La présence de cette phase est aussi mise en évidence par le diffractogramme RX de la Figure III-18a. Après déformation de l'éprouvette jusqu'à rupture, le diffractogramme réalisé dans la zone à rupture montre que seule la martensite est présente dans l'alliage après déformation (voir Figure III-18b). Le plateau qui s'amorce à 305 MPa est donc dû à la réorientation des variantes de martensite formées lors de la trempe. Les variantes favorablement orientées par rapport à la direction de sollicitation sont favorisées lors de la déformation et vont croître au détriment des

variantes les moins favorablement orientées. L'effet caoutchoutique est également de plus en plus important au fur et à mesure que la déformation appliquée est importante. Le Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST présente ainsi un module d'Young de 71 GPa, une résistance mécanique de 745 MPa et un allongement à la rupture supérieur à 14%. Ainsi, du fait de sa microstructure martensitique autoaccommodée initiale et de son comportement en traction, l'alliage Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST présente toutes les caractéristiques d'un alliage à mémoire de forme conventionnel.

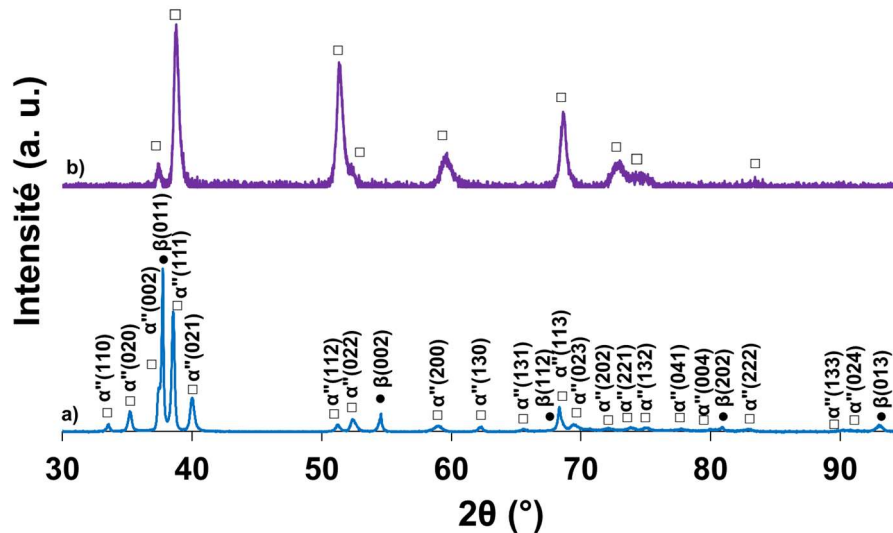


Figure III-18 : DRX obtenus pour le Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST a) avant déformation et b) à rupture (pour faciliter la lecture la phase mère est marquée par un cercle noir et la phase fille est présentée avec un carré)

### b. Recuits additionnels à basse température

La même stratégie basée sur un recuit additionnel effectué à basse température, consécutif à la mise en solution à 850 °C durant 30 min, a été utilisée sur le Ti-20Zr-9Nb-2Sn. Sur l'état recristallisé, une analyse thermique par résistivité électrique a été réalisée comme présenté en Figure III-19. Les températures de transformation de phase  $A_s$  et  $A_f$  ont été relevées comme étant respectivement de 220 °C et 265 °C. Le recuit a ainsi été réalisé à une température de 290 °C afin de transformer toute la martensite autoaccommodante de trempe en phase mère  $\beta$ . Le choix de cette température permet aussi de corrélérer le résultat obtenu avec celui de l'alliage Ti-20Zr-10Nb-2Sn du paragraphe précédent.

Dans un premier temps, la même méthode que celle utilisée sur le précédent alliage a été employée. Après un maintien en température à 290 °C durant 10 min l'alliage a été trempé à l'eau (état Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ). Malheureusement, comme il est possible de le constater sur la courbe de traction réalisée sur l'état Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ de la Figure III-20, cette méthode ne s'est pas révélée probante en vue d'obtenir un comportement superélastique. Le

comportement mécanique est toujours typique d'un alliage à mémoire de forme avec un plateau qui s'amorce à 175 MPa. Cet état présente un module d'élasticité de 65 GPa, un allongement à la rupture de 10,4% ainsi qu'une résistance mécanique de 750 MPa. En effet, malgré un recuit effectué à une température supérieure à la température  $A_f$ , la phase martensitique est tout de même observée à température ambiante (voir le diffractogramme RX de la Figure III-21a). Le recuit court à 290 °C se révèle dans ce cas insuffisant pour stabiliser complètement la phase  $\beta$  mère à température ambiante. L'hypothèse soulevée ici est alors que la phase martensitique  $\alpha''$  se forme à nouveau lors de la trempe, de façon similaire à la martensite de trempe formée après la mise en solution. Cela pourrait expliquer le comportement mémoire de forme associé. Après traction, comme le montre le diffractogramme RX de la Figure III-21b, seule la phase martensitique est observée et la phase mère s'est donc totalement transformée.

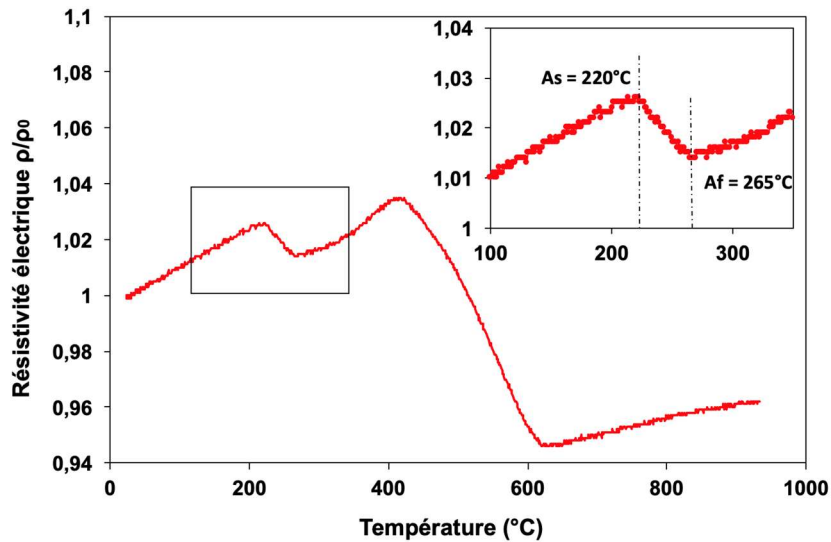


Figure III-19 : Courbe d'analyse thermique par mesure de résistivité électrique réalisée sur l'état recristallisé du Ti-20Zr-9Nb-2Sn

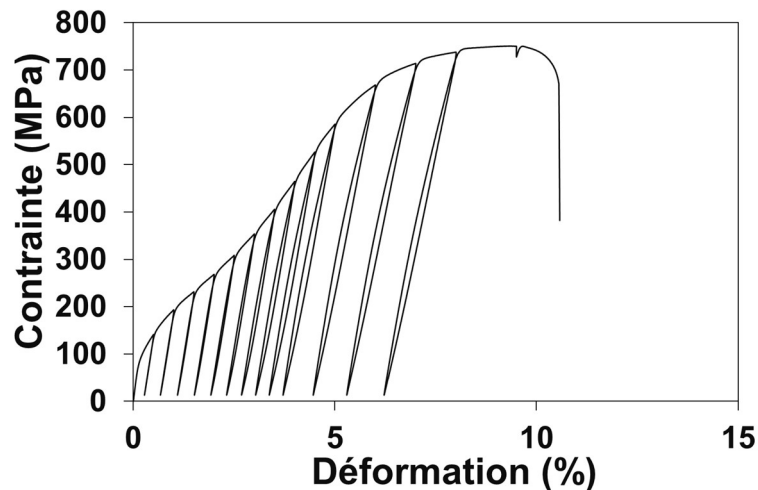


Figure III-20 : Courbe de traction cyclique du Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ

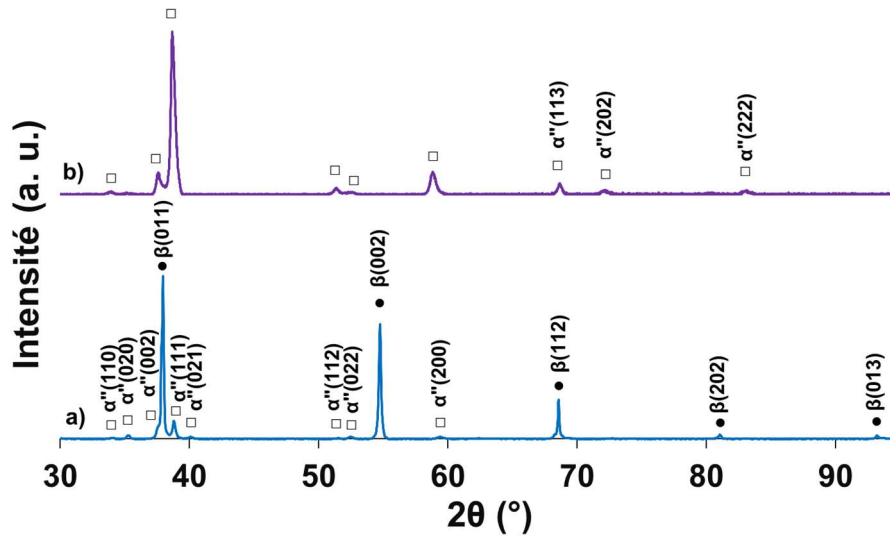


Figure III-21 : DRX obtenus pour le Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ a) avant déformation et b) à rupture (pour faciliter la lecture la phase mère  $\beta$  est marquée par un cercle noir et la phase  $\alpha''$  fille est présentée avec un carré)

Une autre méthode de refroidissement, consécutive au recuit à 290 °C, a alors été mise en place. Après un maintien de 10 min à 290 °C, le four a été arrêté tout en y laissant refroidir l'échantillon librement (Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST-FT290-10FC). Cette méthode présente l'avantage de ne pas induire de gradient thermique important lors du refroidissement et donc, *a priori*, d'éviter la formation de phase  $\alpha''$  de trempe. Comme il est possible de le constater sur la courbe de traction correspondante de la Figure III-22, le module d'Young est de 59 GPa, sa résistance mécanique est de 720 MPa et son allongement est de 11,4%. Egalement, avec un plateau qui s'amorce à 375 MPa, la phase  $\beta$  paraît être davantage stabilisée. Cela est corroboré par le diffractogramme RX obtenu avant déformation (voir Figure III-23a). D'ailleurs, après traction, la phase mère subsiste toujours comme le confirme le diffractogramme en Figure III-23b. Cela prouve le gain en stabilité de la phase  $\beta$ . L'efficacité de la stratégie basée sur un recuit additionnel en vue d'obtenir et de stabiliser à température ambiante la phase  $\beta$  est ici de nouveau mise en évidence. Pour autant, le comportement de cet état semble être mémoire de forme. Aucun plateau dû à une transformation martensitique inverse n'est visible. Ainsi, tout comme pour l'état Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST, le Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST-FT290-10FC présente une transformation martensitique non réversible à la décharge. Cette non réversibilité de la transformation martensitique sera au cœur de la discussion proposée dans le prochain chapitre.



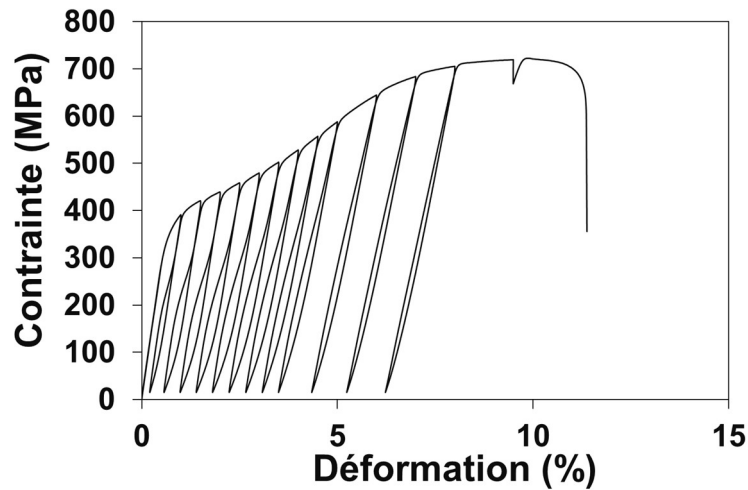


Figure III-22 : Courbe de traction cyclique du Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST-FT290-10FC

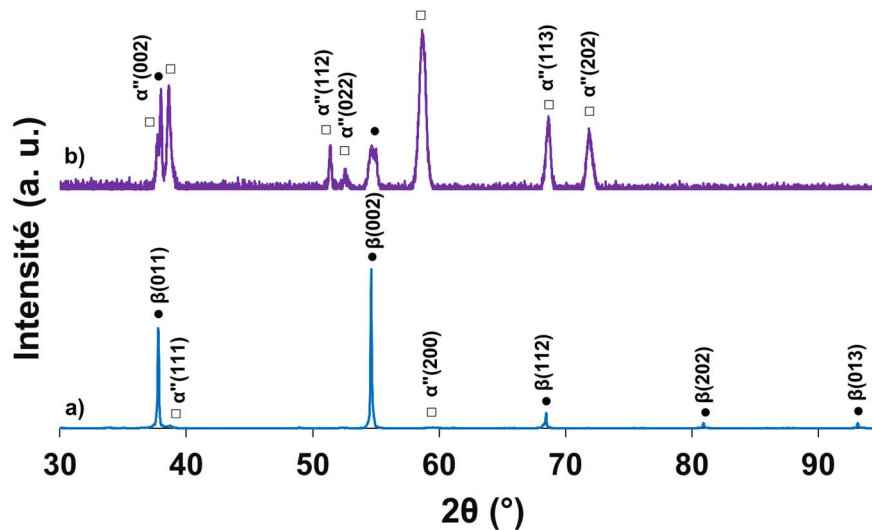


Figure III-23 : DRX obtenus pour le Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST-FT290-10FC a) avant déformation et b) à rupture (pour faciliter la lecture la phase mère est marquée par un cercle noir et la phase fille est présentée avec un carré)

#### 4. L'alliage Ti-8Mo-16Nb

Comme présenté sur la courbe de traction de la Figure III-24a, un traitement de recristallisation classique (ST) réalisé sur l'alliage Ti-8Mo-16Nb (état Ti-8Mo-16Nb-ST) a permis d'obtenir un comportement élasto-plastique classique fortement ductile. L'allongement à rupture est d'ailleurs de 48%. Le module d'Young est de 80 GPa et la résistance mécanique est de 640 MPa. Pour cet alliage, la limite d'élasticité se situe à environ 420 MPa. A l'état initial, la microstructure est à grains équiaxes comme mis en exergue par la cartographie EBSD de la Figure III-24b et seule



la phase  $\beta$  est observée. Elle est mise en évidence par DRX comme le montre la Figure III-25a. Après rupture, de la phase martensitique  $\alpha''$  est apparue comme l'atteste le diffractogramme RX de la Figure III-25b. Cette transformation, à la décharge, n'entraîne aucune réversion de la phase martensitique en phase mère et aucun comportement superélastique n'est visible. De façon concomitante à cette transformation, un maillage massif s'opère permettant à l'alliage de présenter une forte elongation [15]. Cet alliage, comme l'alliage Ti-12Mo TRIP-TWIP antérieurement étudié [16, 18], montre une ductilité très importante. Elle est due aux multiples mécanismes de déformation qui se produisent dans le domaine plastique : transformation martensitique conduisant à un effet TRIP et maillage conduisant à un effet TWIP associés aux mécanismes classiques de glissement des dislocations.

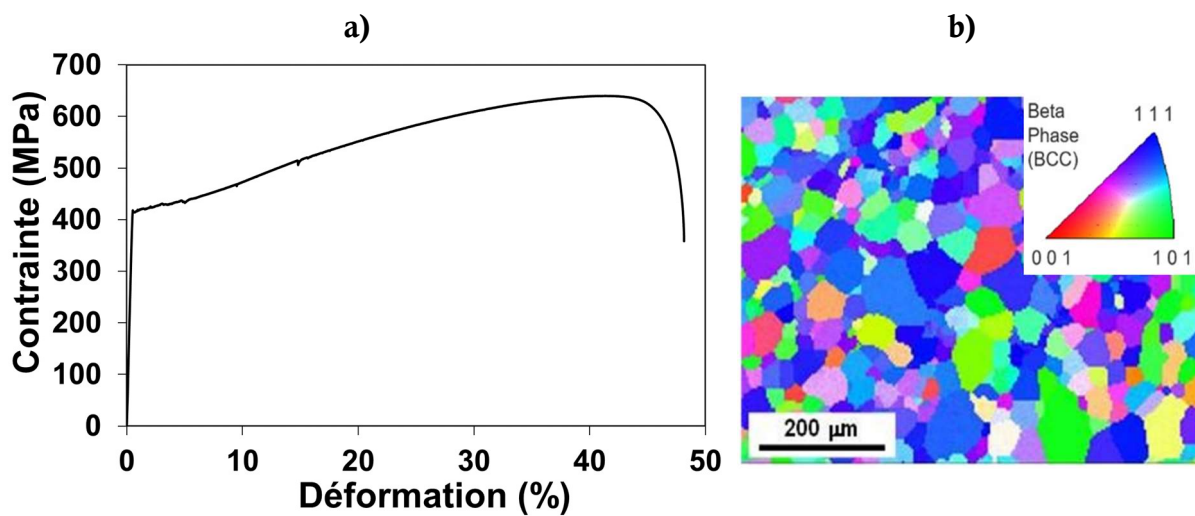


Figure III-24 : Caractérisation du Ti-8Mo-16Nb-ST : a) courbe de traction conventionnelle et b) cartographie EBSD IPF et code couleur associé

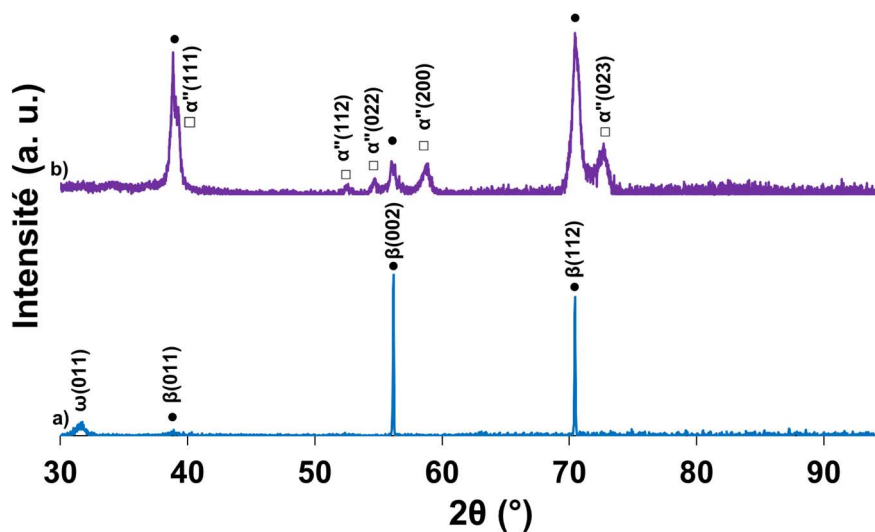


Figure III-25 : DRX obtenus pour le Ti-8Mo-16Nb-ST a) avant déformation et b) à rupture (pour faciliter la lecture la phase mère est marquée par un cercle noir et la phase fille est présentée avec un carré)

Les alliages de titane  $\beta$ -métastable au comportement TRIP-TWIP présentent donc à la déformation une transformation martensitique sous contrainte ainsi qu'un maillage massif dû à l'activation d'un ou des deux systèmes  $\{112\}_{\beta}<111>_{\beta}$  et  $\{332\}_{\beta}<113>_{\beta}$  [19-27]. Ce comportement permet d'associer résistance mécanique élevée et ductilité importante comme dans le cas de la nuance Ti-8Mo-16Nb pour laquelle seul le système  $\{332\}_{\beta}<113>_{\beta}$  a été mis en exergue (voir Figure III-26) [28].

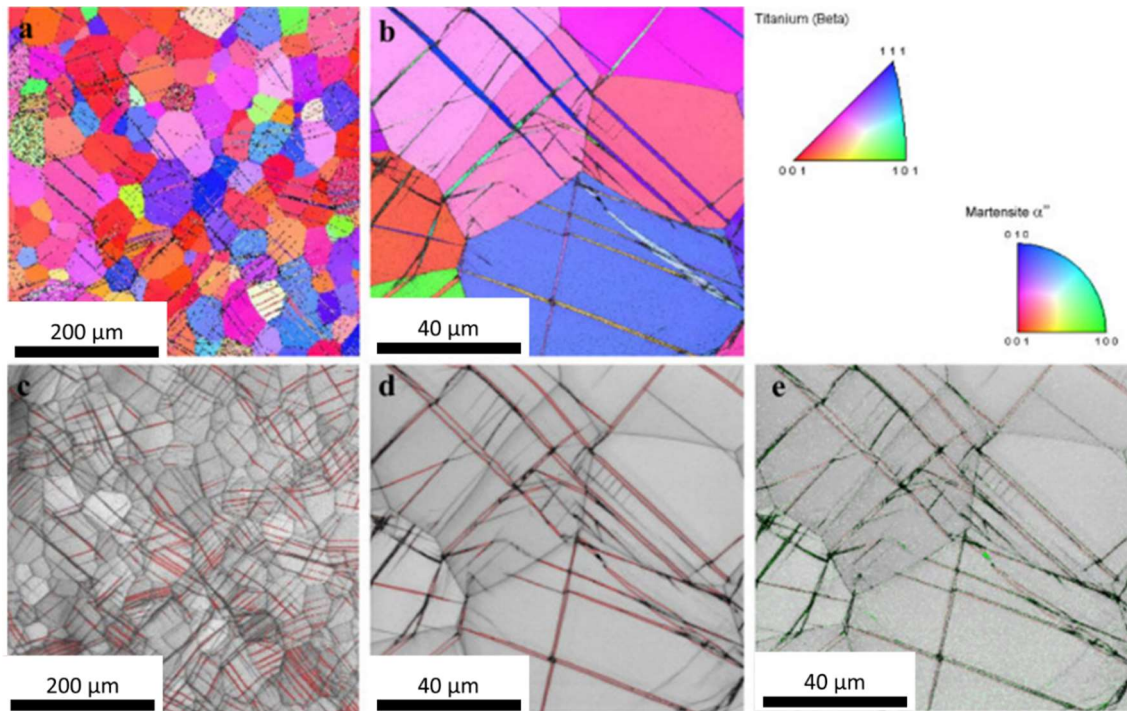


Figure III-26 : Observation de la microstructure après déformation à 2,5% du Ti-8Mo-16Nb-ST : a) et b) cartographies EBSD IPF à différents grossissements (code couleur IPF associé), c), d) et e) images IQ associées avec identification des macles issues du système  $\{332\}_{\beta}<113>_{\beta}$  en rouge et de fines aiguilles de martensite  $\alpha''$  en vert

### III. Propriétés des états métallurgiques

Dans la partie précédente, différents états métallurgiques issus du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn et le Ti-8Mo-16Nb ont été caractérisés, mécaniquement et microstructuralement. Différentes stratégies thermomécaniques ont permis aux nuances Ti-22Zr-11Nb-2Sn et Ti-20Zr-10Nb-2Sn de présenter un comportement superélastique. L'effet TRIP-TWIP de l'état Ti-8Mo-16Nb-ST lui permet d'arborer une élongation importante. L'objectif de cette partie est de comparer

les comportements et propriétés des états étudiés en vue d'une application d'endoprothèse vasculaire.

## 1. Synthèse des transformations de phases et comportements associés

Le Tableau III-3 récapitule le comportement observé pour chacun des états métallurgiques obtenus et étudiés dans le cadre de ce travail. L'évolution microstructurale associée est également présentée avec les paramètres de mailles des phases en présence avant déformation.

A l'exception des Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST et Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ qui arborent une microstructure biphasée  $\beta+\alpha'$ , tous les états métallurgiques présentent une microstructure avant déformation entièrement  $\beta$ .

Comme précisé en amont, il est largement considéré que le choix des éléments bétagènes, ainsi que leurs proportions, influe directement sur le maintien à température ambiante de la phase mère. Ils influencent également le paramètre de maille de la phase  $\beta$ . En effet, le niobium et plus particulièrement le zirconium ont des rayons atomiques supérieurs à celui du titane (tels que  $R_{\text{Nb}} = 146,8$  pm,  $R_{\text{Zr}} = 160,2$  pm et  $R_{\text{Ti}} = 146,2$  pm). Ainsi, le paramètre de maille de la phase  $\beta$  est d'autant plus important que la proportion en Zr et Nb est élevée. C'est ce qui est observé pour les alliages Ti-Zr-Nb-Sn après une mise en solution :  $a_{\beta}$  passe de 3,357 Å pour le Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST à 3,361 Å pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-ST (voir Tableau III-3). Il est aussi admis qu'un paramètre de maille austénitique élevé permet d'améliorer la déformation recouvrable des alliages de titane  $\beta$ -métastable. C'est pour cette même raison que le système Ti-Zr est un candidat de choix pour l'obtention de déformations recouvrables intéressantes. Après optimisation de la taille de grains  $\beta$ , la superélasticité intéressante du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT peut ainsi s'expliquer par un paramètre de maille de la phase mère relativement élevé. Pour le Ti-20Zr-10Nb-2Sn, le recuit effectué s'est accompagné d'une diminution du paramètre de maille austénitique. Il passe en effet de 3,357 Å à l'état recristallisé à 3,351 Å après le recuit à basse température. La précipitation de phase  $\omega$  évoquée, permettant à l'état de présenter un comportement superélastique, induirait davantage une augmentation du paramètre de maille de la phase mère par déplétion [29]. Cette baisse du paramètre de maille de la phase mère est également observée pour les états recuits du Ti-20Zr-9Nb-2Sn par rapport à l'état recristallisé. Les variations des paramètres de mailles sont toutefois relativement faibles et ne peuvent évidemment pas constituer, à elles seules, un argument afin de statuer quant à la présence ou non de phase  $\omega$ . Des observations au MET seront nécessaires pour ce faire. Le molybdène a, quant à lui, un rayon atomique nettement inférieur à celui du titane ( $R_{\text{Mo}} = 140$  pm). Cela explique que le paramètre de maille de la phase mère soit inférieur pour le Ti-8Mo-16Nb par rapport à celui des nuances issues du quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn. Il a, en effet, été évalué à 3,273 Å pour l'état Ti-8Mo-16Nb-ST.

Trois états Ti-Zr-Nb-Sn superélastiques ont ainsi été obtenus. Les propriétés des différents états du quaternaire seront discutées. Du fait des applications biomédicales visées (stents), une comparaison entre les différents états superélastiques et le Ni-Ti sera proposée et l'alliage Ti-8Mo-16Nb fortement ductile sera, quant à lui, comparé au Co-Cr.

Alliage	Comportement (Microstructure initiale → microstructure finale)	Paramètres de mailles (Å)				$\epsilon_{rec}$ max (%)
		Phase $\beta$		Phase $\alpha''$		
		$a\beta$	$a\alpha''$	$b\alpha''$	$c\alpha''$	
Ti-22Zr-11Nb-2Sn-ST	Superélastique ( $\beta \rightarrow \beta+\alpha''$ )	3,361				1,9
Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT	Superélastique ( $\beta \rightarrow \beta+\alpha''$ )	3,360				4,7
Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST	Mémoire de forme ( $\beta \rightarrow \alpha''$ )	3,357				
Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST- FT290-10WQ	Superélastique ( $\beta \rightarrow \beta+\alpha''$ )	3,351				3,2
Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST	Mémoire de forme ( $\beta+\alpha'' \rightarrow \alpha''$ )	3,357	3,131	5,090	4,776	
Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST- FT290-10WQ	Mémoire de forme ( $\beta+\alpha'' \rightarrow \alpha''$ )	3,355	3,106	5,087	4,775	
Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST- FT290-10FC	Mémoire de forme ( $\beta \rightarrow \beta+\alpha''$ )	3,354				
Ti-8Mo-16Nb-ST	TRIP-TWIP ( $\beta \rightarrow \beta+\alpha''$ )	3,273				

Tableau III-3 : Synthèse des comportements et transformations microstructurales intervenant dans les différents alliages (les paramètres de mailles sont indiquées pour les phases présentes avant déformation)

## 2. Les états du Ti-Zr-Nb-Sn et leurs comportements superélastiques

Après avoir caractérisé les comportements des différents états des nuances issues du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn, il est envisageable de discuter de leurs propriétés mécaniques en

vue de la réalisation de stents auto-extensibles. L'alliage utilisé pour ce type d'applications étant le Nitinol, les propriétés de cet alliage sont présentées comme référence dans le Tableau III-4.

Alliage	$\sigma_{\text{plateau}}$ (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	Rm (MPa)	E (GPa)	A (%)	$\epsilon_{\text{rec max}}$ (%)
Ti-22Zr-11Nb-2Sn-ST	270	590	620	57	15,3	1,9
Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT	470	760	795	57	11,8	4,7
Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST	115	675	784	53	15,3	
Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST- FT290-10WQ	380	680	743	55	12	3,2
Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST	305	715	745	71	14,2	
Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST- FT290-10WQ	175	684	750	65	10,4	
Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST- FT290-10FC	375	677	720	59	11,4	
Ni-Ti	590	1200	1310	49	11,5	6,2

Tableau III-4 : Synthèse des propriétés des alliages Ti-Zr-Nb-Sn dans leurs différents états (la grandeur  $\sigma_{\text{plateau}}$  fait référence à la fois à la contrainte de transformation SIM pour les alliages initialement à microstructure  $\beta$  ou B2 et à la contrainte à partir de laquelle la réorientation des variantes de martensite s'amorce pour les alliages à mémoire de forme conventionnels, la déformation recouvrable maximum n'est indiquée que pour les alliages superélastiques et les propriétés du Ni-Ti sont présentées à titre de comparaison)

Comme discuté précédemment, les alliages Ti-Zr-Nb-Sn dans leurs différents états ne présentent pas la même microstructure. Les alliages à microstructure  $\beta$  présentent des modules d'Young proches : les valeurs oscillent entre 53 GPa pour le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST et 59 GPa pour le Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST-FT290-10FC. Ces valeurs sont classiques pour les alliages  $\beta$ -métastable arborant une microstructure de grains équiaxes  $\beta$  [30]. Le Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST a un module d'élasticité relativement élevé en comparaison des autres états métallurgiques (E = 71 GPa). Cela provient de sa microstructure en grande partie constituée de martensite  $\alpha''$  de trempe, comme mis en exergue en Figure III-17b. La phase  $\alpha''$  est en effet connue pour augmenter sensiblement la rigidité du matériau [21]. Le Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ présente un module d'élasticité plus faible que celui de l'état recristallisé (E = 65 GPa). Cela pourrait donc s'expliquer par la présence de martensite en plus faible quantité au sein de la microstructure. Tous les alliages Ti-Zr-Nb-Sn arborent une bonne élongation, avec un allongement à la rupture d'au moins 10%. La

résistance à la traction  $R_m$  pour les différents états à l'étude est relativement similaire. Elle augmente toutefois sensiblement pour l'alliage Ti-22Zr-11Nb-2Sn en fonction du traitement thermique réalisé :  $R_m$  passe de 620 MPa pour l'état ST à 795 MPa pour l'état FT. L'augmentation de la contrainte SIM est également visible. Comme expliqué précédemment, la faible taille de grains permet d'expliquer cette différence de résistance mécanique [9]. D'ailleurs, le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT est l'alliage qui peut supporter le plus fort chargement parmi les alliages  $\beta$ -métastable étudiés. L'augmentation du module d'élasticité du Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ, par rapport à l'état recristallisé, pourrait s'expliquer par l'apparition d'une phase durcissante telle que la phase  $\omega$  isotherme qui est connue pour avoir un module d'Young allant jusqu'à 160 GPa [31]. Pour des alliages binaires Ti-Mo, W. D. Zhang *et al.* ont également corrélé un module élevé avec la présence de phase  $\omega$  [32]. Toutefois, cela ne coïncide pas avec la diminution de sa résistance mécanique, passant de 784 MPa pour l'état ST à 743 MPa pour l'état ayant subi le traitement additionnel à basse température. Sa bonne élongation ne coïncide pas non plus avec cette hypothèse. Cette précipitation de phase reste donc à investiguer. Par ailleurs, les propriétés mécaniques des états Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT et Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ sont particulièrement intéressantes par rapport à celles relevées dans la littérature [13].

Le Nitinol présenté dans le Tableau III-4 arbore une résistance mécanique supérieure aux alliages Ti-Zr-Nb-Sn ( $R_m = 1310$  MPa). Une résistance à la traction élevée peut s'avérer nécessaire pour certaines applications biomédicales, notamment celles soumises à de forts chargements cycliques. Par exemple, pour des implants dentaires, le TA6V est largement utilisé du fait de sa résistance mécanique de près de 1 GPa [33]. Toutefois, pour des stents, de tels chargements ne peuvent pas être atteints. Le surdimensionnement d'un stent auto-extensible est bien moindre que celui des stents montés sur ballonnet gonflant. *A fortiori*, les forces compressives artérielles exercées sur le stent le sont tout autant. C'est d'ailleurs la force radiale qui est le critère le plus important quant au maintien du stent au niveau de la zone pariétale [34]. Les alliages superélastiques élaborés au laboratoire et le Ni-Ti présentent d'ailleurs des modules d'Young relativement similaires. Toutefois, le Ni-Ti ne présente pas de déformation plastique, ou très peu. La fragilité de cet alliage est l'un de ses désavantages indéniables. Cela rend son utilisation marquée par des ruptures brutales [35]. Ainsi, le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT avec une élongation supérieure à celle du Ni-Ti marquée par une déformation plastique et un module d'élasticité de 57 GPa semble être un bon compromis pour de telles applications.

La capacité du matériau à se déformer et à recouvrer sa forme initiale est indubitablement un critère à prendre en considération. Plus l'alliage présente une déformation recouvrable maximale élevée et plus son utilisation pour des applications biomédicales peut être variée. Parmi les alliages à l'étude, trois états du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn présentent un comportement superélastique. En vue de comparer ces comportements, la Figure III-27 rend compte de l'évolution des déformations recouvrables et résiduelles pour chacun de ces états en fonction de la déformation imposée.

Jusqu'à 3,5% de déformation appliquée, les états Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT et Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ montrent des déformations recouvrables similaires. Toutefois, en comparant leurs courbes de traction cyclique (respectivement en Figure III-7 et Figure III-14), il est visible que ce cycle constitue le dernier pour lequel la transformation martensitique est totale pour le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ. Au cycle suivant, aucun retour élastique de la phase mère n'est effectivement visible à la décharge. La déformation plastique résiduelle augmente alors drastiquement (voir Figure III-27b). Pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT, son comportement est tout autre. Après avoir été déformé jusqu'à 6% voire 7%, un retour élastique de la phase mère est visible à la décharge. La transformation est ainsi supposée être totale pour ces cycles et la déformation recouvrable atteint une valeur maximale de 4,7% après une déformation appliquée de 6%. Comme discuté en amont, cette forte déformation recouvrable est due au traitement *flash* qui limite drastiquement le glissement de dislocations ainsi que leur effet stabilisateur sur la martensite  $\alpha''$ . *A contrario*, le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-ST montre une déformation plastique résiduelle qui augmente très vite et ce de façon linéaire. Dès les premiers cycles (voir Figure III-3), la transformation SIM inverse ne semble pas totale et aucun retour élastique de la phase  $\beta$  n'est visible à la décharge. En se basant sur leurs déformations recouvrables maximales respectives, le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ et tout particulièrement le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT se révèlent compétitifs par rapport aux autres alliages de titane  $\beta$ -métastable rencontrés dans la littérature. Ijaz *et al.* ont ainsi mis en évidence que le Ti-23Hf-3Mo-4Sn possédait une déformation recouvrable maximale d'environ 4% [30]. Plus récemment, un traitement *flash* réalisé à 560 °C pendant 2 min a aussi permis à J. J. Gao *et al.* d'améliorer considérablement la déformation recouvrable du Ti-20Zr-12Nb-2Sn passant de 3% à l'état ST à 4,5% à l'état FT [36].

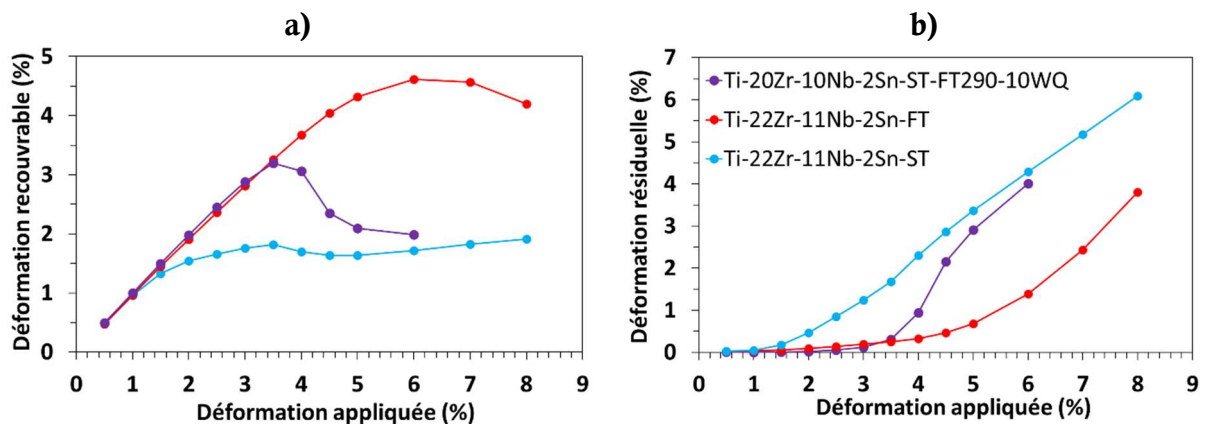


Figure III-27 : Comparaison de l'évolution des déformations a) recouvrables et b) résiduelles en fonction de la déformation appliquée pour les trois états superélastiques Ti-Zr-Nb-Sn étudiés

Evidemment, les déformations recouvrables maximales des alliages de titane  $\beta$ -métastable restent bien éloignées de celle du Ni-Ti. Lorsque la texture du Nitinol est optimisée, son plateau de transformation martensitique est marquée par une rigidité quasi-nulle. C'est dans ces conditions

que la transformation inverse entre la phase fille B19' et la phase mère B2 peut s'effectuer de façon à maximiser le retour superélastique. Toutefois, contrôler précisément la texture pour la réalisation d'implants médicaux peut s'avérer difficile. Tenir compte du minimum de déformation recouvrable selon la direction de sollicitation prend alors tout son sens. Isola *et al.* ont étudié la question et ont ainsi mis en évidence que le Ni-Ti pouvait présenter une déformation maximale de près de 10,7% selon une direction favorable  $[355]_{B2}$  [37]. H. Bhattacharya *et al.* [38] et W. Q. Yuan *et al.* [39] en étaient arrivés aux mêmes conclusions. Mais selon la direction la moins favorable  $[100]_{B2}$ , la déformation recouvrable maximale du Nitinol n'est que de 2,4%.

Fort de cette constatation, il est proposé, pour la suite, d'étudier aussi la déformation recouvrable minimale des alliages de Ti  $\beta$ -métastable selon la direction de sollicitation. Il est en effet admis que lors d'un essai de traction uniaxiale seules les variantes de martensite  $\alpha''$  accommodant le plus efficacement la déformation se forment. Il s'agit des variantes maximisant la déformation associée. De façon purement calculatoire, en se basant sur la géométrie des phases et leurs paramètres de mailles, il est possible de connaître les déformations maximales du fait de la transformation martensitique selon l'orientation de la sollicitation. Après traction, les paramètres de mailles des phases en présence ont été relevés et sont indiqués dans le Tableau III-5.

Le maximum de déformation selon les trois principales directions cristallographiques  $\langle 100 \rangle_{\beta}$ ,  $\langle 110 \rangle_{\beta}$  et  $\langle 111 \rangle_{\beta}$  peut être calculé en se basant sur les formules présentées ci-après [6] :

$$\varepsilon_{001} = \frac{\sqrt{b_{\alpha}''^2 + c_{\alpha}''^2} - 2 a_{\beta}}{2 a_{\beta}} ; \varepsilon_{110} = \frac{b_{\alpha}'' - \sqrt{2} a_{\beta}}{\sqrt{2} a_{\beta}} ; \varepsilon_{111} = \frac{\sqrt{a_{\alpha}''^2 + b_{\alpha}''^2} - \sqrt{3} a_{\beta}}{\sqrt{3} a_{\beta}}$$

Alliage	Paramètres de mailles (Å)				Déformation théorique (%)		
	Phase $\beta$		Phase $\alpha''$		$\varepsilon_{110}$	$\varepsilon_{001}$	$\varepsilon_{111}$
	$a_{\beta}$	$a_{\alpha''}$	$b_{\alpha''}$	$c_{\alpha''}$			
Ti-22Zr-11Nb-2Sn-ST	3,360	3,109	5,098	4,778	7,3	4,0	2,6
Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT	3,359	3,150	5,101	4,731	7,4	3,6	3,0
Ti-20Zr-10Nb-2Sn ST-FT290-10WQ	3,350	3,157	5,038	4,775	6,3	3,6	2,5

Tableau III-5 : Paramètres de mailles obtenus par indexation des phases en présence sur les diffractogrammes pour des échantillons ayant subi des essais de traction à rupture et calcul de la déformation maximale associée selon une direction de sollicitation  $\langle 110 \rangle_{\beta}$ ,  $\langle 100 \rangle_{\beta}$  et  $\langle 111 \rangle_{\beta}$



Les résultats ainsi obtenus montrent une tendance nette. Selon une direction  $\langle 110 \rangle_{\beta}$ , la déformation théorique due à la transformation martensitique est maximale et atteint une valeur supérieure à 7%. Selon la direction  $\langle 111 \rangle_{\beta}$ , la déformation théorique est la plus faible. Pour tous les alliages superélastiques à l'étude, la déformation due à la transformation SIM est intermédiaire selon  $\langle 001 \rangle_{\beta}$  par rapport aux deux autres directions.

Comme montré en Figure III-28, certains auteurs ont noté cette même tendance [6]. Les valeurs de déformations théoriques pour le système Ti-Zr sont d'ailleurs nettement supérieures à celles déterminées pour d'autres systèmes comme le Ti-Nb (voir respectivement la Figure III-28a en comparaison de la Figure III-28b). Pour les alliages Ti-Zr-Nb-Sn polycristallins, ces résultats corroborent bien le fait que maximiser le nombre de grains  $\beta$  avec une orientation  $\langle 110 \rangle_{\beta}$  alignée selon la direction de sollicitation permet d'optimiser la déformation recouvrable maximale de ces alliages. Globalement, le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT montre, à la fois, les déformations théoriques les plus élevées en prenant en considération la direction préférentielle  $\langle 110 \rangle_{\beta}$  mais aussi en prenant en compte la direction la plus défavorable  $\langle 111 \rangle_{\beta}$ . Ces alliages de titane  $\beta$ -métastable semblent avoir une déformation due à la transformation martensitique moins dépendante de la direction de sollicitation que le Ni-Ti [37]. La déformation théorique selon la direction la moins favorable pour le Ni-Ti (2,4% selon la direction  $[100]_{B2}$  [38]) est d'ailleurs inférieure à celle calculée pour les alliages  $\beta$ -métastable à l'étude qui oscille entre 2,5% et 3% selon la direction la plus défavorable  $\langle 111 \rangle_{\beta}$ , respectivement pour le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ et le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT.

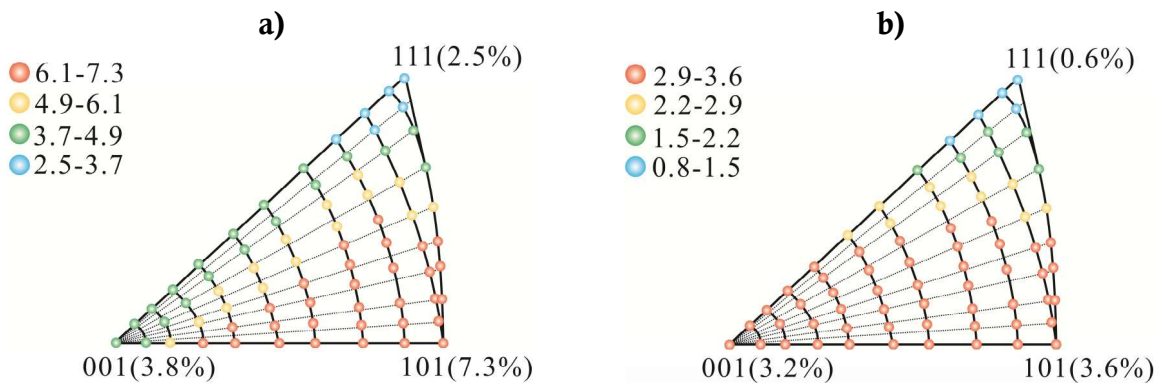


Figure III-28 : Figures de pôles inverses montrant l'évolution du maximum de déformation engendrée par la transformation SIM pour a) le Ti-20Zr-3Mo-3Sn et b) le Ti-24Nb-4Zr-8Sn [6]

### 3. Les alliages fortement ductiles

Le Tableau III-6 récapitule les propriétés des alliages à ductilité élevée. Ce paragraphe s'attelle à mettre en exergue l'intérêt du Ti-8Mo-16Nb-ST pour la réalisation de stents montés sur ballonnet gonflant.

Alliage	$\sigma_y$ (MPa)	Rm (MPa)	E (GPa)	A (%)
Ti-8Mo-16Nb-ST	420	640	80	48
Co-Cr	498	950	215	47

Tableau III-6 : Synthèse des propriétés des alliages fortement ductiles (les propriétés du Co-Cr correspondent à celles du Phynox étudié)

L'intérêt premier des prothèses endovasculaires montées sur ballonnet gonflant est une manipulation plus aisée que pour les stents auto-extensibles [40]. Cette solution est recommandée pour des zones artérielles sans courbure ni angulation. L'alliage utilisé pour la réalisation de ce type de stents doit alors pouvoir s'expandre lors du gonflement du ballon sans rompre. L'élongation élevée du Co-Cr en fait ainsi un matériau de choix pour cette application.

Le manque de ductilité des alliages de titane  $\beta$  traditionnels et leur faible taux d'écrouissage sont autant de points qui rendent l'utilisation de ces alliages impossible pour de telles prothèses. Cela a conduit au développement d'une nouvelle famille d'alliages de titane  $\beta$ -métastable [15]. Ainsi, les alliages de titane  $\beta$ -métastable au comportement TRIP-TWIP répondent à ce besoin.

Les propriétés de ces alliages, et notamment du Ti-8Mo-16Nb-ST, proviennent de la combinaison d'une transformation de phase induite sous contrainte et d'un maclage massif. Sous contrainte, une transformation martensitique s'opère et des macles germent et croissent dans le même temps. Le système  $\{332\}_\beta <113>_\beta$  a été mis en évidence [28]. Les macles ainsi formées constituent un réseau dense. Cela s'accompagne d'une augmentation progressive de l'énergie nécessaire au glissement de dislocations et par la formation d'un champ de contraintes internes aux interfaces entre les macles et la matrice. Cela permet au Ti-8Mo-16Nb-ST d'arborer un taux d'écrouissage important et une ductilité élevée, avec un allongement à la rupture de près de 48%.

Malgré une consolidation inférieure à celle présentée par le Phynox (voir Tableau III-6), le Ti-8Mo-16Nb-ST présente une forte ductilité. Cela le rend compétitif par rapport à l'alliage de référence. Les propriétés du Ti-8Mo-16Nb-ST, couplées à la biocompatibilité des éléments chimiques utilisés [1], en font un alliage adapté pour la réalisation d'endoprothèses vasculaires montées sur ballonnet gonflant.

## IV. Conclusion

Les alliages actuellement utilisés pour la réalisation d'endoprothèses vasculaires sont le Nitinol superélastique et les alliages de Co-Cr fortement ductiles comme le Phynox. Respectivement, ils permettent de réaliser des stents auto-extensibles et des stents montés sur un ballonnet gonflant. Ces alliages sont connus pour entraîner de nombreuses réactions nocives sur l'organisme du fait de la présence d'éléments peu biocompatibles. Les alliages de titane  $\beta$ -métastable constituent ainsi une alternative quant à leurs utilisations. Dans cette perspective, quatre alliages ont été élaborés au laboratoire. Trois nuances issues du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn ont été synthétisées en vue d'obtenir des états au comportement superélastique. Le Ti-8Mo-16Nb a été élaboré pour obtenir un comportement TRIP-TWIP.

Afin de pouvoir raisonner en comparatif sur chacun des états à l'étude, le même traitement de mise en solution après laminage a été réalisé sur tous les alliages. Différentes stratégies ont, par la suite, permis d'optimiser le comportement superélastique de deux des alliages Ti-Zr-Nb-Sn à l'étude. Les essais menés ont permis de caractériser mécaniquement et microstructuralement les états métallurgiques obtenus.

En ce qui concerne l'étude du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn, les états ST obtenus pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn et le Ti-20Zr-10Nb-2Sn arborent une microstructure de grains équiaxes  $\beta$ . *A contrario*, le Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST présente une microstructure biphasée  $\beta+\alpha''$ . Cet alliage présente ainsi un comportement similaire à celui d'un alliage à mémoire de forme, comme traditionnellement observé pour les alliages de titane  $\beta$ -métastable biphasés. Le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-ST présente quant à lui un comportement superélastique. Du fait d'une teneur en éléments bétagènes élevée, une stratégie basée sur un traitement *flash* a permis d'augmenter drastiquement la déformation recouvrable de cet alliage. Elle passe ainsi de 1,9% pour l'état ST à 4,7% pour l'état FT grâce à une réduction de la taille des grains. Etonnamment, le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST arbore un comportement à mémoire de forme, bien que sa microstructure soit entièrement  $\beta$ . Un recuit court à basse température a permis d'obtenir un comportement superélastique avec une déformation recouvrable de 3,2%. Le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT et le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ présentent ainsi des propriétés intéressantes pour la réalisation de stents auto-extensibles. Evidemment, la déformation maximale du Ni-Ti est supérieure à celles des alliages à l'étude. Toutefois, les alliages de titane  $\beta$ -métastable ont l'avantage de présenter une déformation due à la transformation SIM moins dépendante de la texture de l'alliage, en comparaison du Ni-Ti. Ainsi, la déformation minimale des alliages de titane  $\beta$ -métastable, obtenue selon la direction de sollicitation défavorable  $\langle 111 \rangle_{\beta}$ , est supérieure à celle présentée par le Ni-Ti selon sa direction défavorable  $[100]_{B2}$ . Pour la réalisation de pièces complexes, sollicitées selon des directions variées, il s'agit d'un point à prendre en considération.

Le Ti-8Mo-16Nb-ST présente un comportement TRIP-TWIP. Son comportement mécanique est marqué par un plateau. Une transformation martensitique induite sous contrainte apparaît et est accompagnée par un maclage massif. Le système  $\{332\}_\beta \langle 113 \rangle_\beta$  a été identifié. Cela confère à l'alliage une forte ductilité et le rend compétitif par rapport au Co-Cr.

Afin de caractériser plus précisément le comportement mémoire de forme du Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST à partir d'une microstructure initiale entièrement  $\beta$ , des investigations plus poussées ont été réalisées et seront présentées dans le chapitre IV. L'origine du comportement superélastique de cet alliage après recuit sera également sujet à discussion.

## Références bibliographiques

1. S. G. Steinemann. Metal implants and surface reactions. *Injury*. 1996, vol. 27, p. 16-22.
2. J. P. Thyssen, T. Menne. Metal allergy – A review on exposures, penetration, genetics, prevalence, and clinical implications. *Chemical Research in Toxicology*. 2010, vol. 23, p. 309-318.
3. S. Cai, L. Wang, J. E. Schaffer, J. Gao, Y. Ren. Influence of Sn on martensitic beta Ti alloy. *Materials Science and Engineering A*. 2019, vol. 743, p. 764-772.
4. P. Neascu, D. M. Gordin, V. Mitran, T. Gloriant, M. Costache, A. Cimpean. In vitro performance assessment of new beta Ti-Mo-Nb alloy compositions. *Materials Science and Engineering: C*. 2015, vol. 47, p. 105-113.
5. L. L. Pavon, H. Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyasaki. Effect of Nb content and heat treatment temperature on superelastic properties of Ti-24Zr-(8-12)Nb-2Sn. *Scripta Materialia*. 2015, vol. 95, p. 46-49.
6. J. J. Gao, I. Thibon, D. Laille, P. Castany, T. Gloriant. Influence of texture and transformation strain on the superelastic performance of a new Ti-20Zr-3Mo-3Sn alloy. *Materials Science & Engineering A*. 2019, vol. 762, p. 138075.
7. S. Li, T. Nam. Superelasticity and tensile strength of Ti-Zr-Nb-Sn alloys with high Zr content for biomedical applications. *Intermetallics*. 2019, vol. 112, p. 106545.
8. F. Sun, Y. L. Hao, S. Nowak, T. Gloriant, P. Laheurte, F. Prima. A thermo-mechanical treatment to improve the superelastic performances of biomedical Ti-26Nb and Ti-20Nb-6Zr (at.%) alloys. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2011, vol. 4, p. 1864-1872.
9. Y. Yang, P. Castany, M. Cornen, I. Thibon, F. Prima, T. Gloriant. Texture investigation of the superelastic Ti-24Zr-4Zr-8Sn alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, vol. 591, p. 85-90.
10. F. Sun, S. Nowak, T. Gloriant, P. Laheurte, A. Eberhardt, F. Prima. Influence of a short thermal treatment on the superelastic properties of a titanium-based alloy. *Scripta Materialia*. 2010, vol. 63, p. 1053-1056.
11. X. Song, C. Xiong, F. Zhang, Y. Nie, Y. Li. Strain induced martensite stabilization in  $\beta$  Ti-Zr-Nb shape memory alloy. *Materials Letters*. 2020, vol. 259, p. 126914.
12. H. Y. Kim, S. Miyazaki. *Ni-free Ti-based Shape Memory alloys*. Royaume-Uni : Butterworth-Heinemann, 2018.
13. Q. Li, M. Niinomi, M. Nakai, Z. Cui, S. Zhu, X. Yang. Effect of Zr on super-elasticity and mechanical properties of Ti-24 at% Nb-(0, 2, 4) at% Zr alloy subjected to aging treatment. *Materials Science and Engineering: A*. 2012, vol. 536, p. 197-206.

14. A. Ramalohary, P. Castany, P. Laheurte, F. Prima, T. Gloriant. Superelastic property induced by low-temperature heating of a shape memory Ti-24Nb-0.5Si biomedical alloy. *Scripta Materialia*. 2014, vol. 88, p. 25-28.
15. P. Castany, T. Gloriant, F. Sun, F. Prima. Design of strain-transformable titanium alloys. *Comptes Rendus Physique*. 2018, vol. 19, p. 710-720.
16. F. Sun, F. Prima, T. Gloriant. High-strength nanostructured Ti-12Mo alloy from ductile metastable beta state precursor. *Materials Science and Engineering: A*. 2010, vol. 527, p. 4262-4269.
17. M. Marteleur, F. Sun, T. Gloriant, P. Vermaut, P. J. Jacques, F. Prima. On the design of new  $\beta$ -metastable titanium alloys with improved work hardening rate thanks to simultaneous TRIP and TWIP effects. *Scripta Materialia*. 2012, vol. 66, p. 749-752.
18. B. Qian, L. Lilensten, J. Zhang, M. Yang, F. Sun, P. Vermaut, F. Prima. On the transformation pathway in TRIP/TWIP Ti-12Mo alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2021, vol. 822, p. 141672.
19. T. Sawai, A. Hishinuma. Twin intersection in tensile deformed  $\gamma$ -TiAl intermetallic compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2005, vol. 66, p. 335-338.
20. N. Sakaguchi, M. Niinomi, T. Akahori. Tensile deformation behavior of Ti-Nb-Ta-Zr for biomedical alloys. *Materials Transactions*. 2004, vol. 45, p. 1113-1119.
21. E. Bertrand. Thèse de Doctorat. *Elaboration et caractérisation d'alliages biocompatibles Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques et à mémoire de forme*. Science des Matériaux. Rennes : Institut National des Sciences Appliquées. 2011.
22. J. W. Christian. *The theory of Transformations in Metals and Alloys*. Royaume-Uni : Pergamon, 2002.
23. M. Oka, Y. Taniguchi.  $\{332\}$  deformation twins in a Ti-15,5 pct V alloy. *Metallurgical Transactions A*. 1979, vol. 10, p. 651-653.
24. E. Bertrand, P. Castany, I. Peron, T. Gloriant. Twinning system selection in a metastable  $\beta$ -titanium alloy by Schmid factor analysis. *Scripta Materialia*. 2011, vol. 64, p. 1110-1113.
25. X. H. Min, S. Emura, N. Sekido, T. Nishimura, K. Tsuchiya, K. Tsuzaki. Effects of Fe addition on tensile deformation mode and crevice corrosion resistance in Ti-15Mo alloy. *Materials Science and Engineering : A*. 2010, vol. 527, p. 2693-2701.
26. X. Min, X. Chen, S. Emura, K. Tsuchiya. Mechanism of twinning-induced plasticity in  $\beta$ -type Ti-15Mo alloy. *Scripta Materialia*. 2013, vol. 69, p. 393-396.
27. C. H. Wang, A. M. Russell, G. H. Cao. A semi-empirical approach to the prediction of deformation behaviors of  $\beta$ -Ti alloys. *Scripta Materialia*. 2019, vol. 158, p. 62-65.
28. D. M. Gordin, F. Sun, D. Laille, F. Prima, T. Gloriant. How a new strain transformable titanium-based biomedical alloy can be designed for balloon expendable stents. *Materialia*. 2020, vol. 10, p. 100638.

29. T. Gloriant, G. Texier, F. Sun, I. Thibon, F. Prima, J. L. Soubeyroux. Characterization of nanophase precipitation in a metastable  $\beta$  titanium-based alloy by electrical resistivity, dilatometry and neutron diffraction. *Scripta Materialia*. 2008, vol. 58, p. 271-274.
30. M. F. Ijaz, D. Laille, L. Heraud, D. M. Gordin, P. Castany, T. Gloriant. Design of a novel superelastic Ti-23Hf-3Mo-4Sn biomedical alloy combining low modulus, high strength and large recovery strain. *Materials Letters*. 2016, vol. 177, p. 39-41.
31. M. Tane, Y. Okuda, Y. Todaka, H. Ogi, A. Nagakubo. Elastic properties of single-crystalline  $\omega$  phase in titanium. *Acta Materialia*. 2013, vol. 61, p. 7543-7554.
32. W. D. Zhang, Y. Liu, H. Wu, M. Song, T. Y. Zhang, X. D. Lan, T. H. Yao. Elastic modulus of phases in Ti-Mo alloys. *Materials Characterization*. 2015, vol. 106, p. 302-307.
33. *Handbook of Materials for Medical Devices*. Etats-Unis : Davis & Associates, 2003.
34. A. Nianzou, M. Rossi. *Revue des dispositifs médicaux – endovasculaire périphérique [Cours en ligne]*. Lille, 2012.
35. L. Héraud. Thèse de Doctorat. *Nouveaux alliages de titane superélastiques pour la fabrication de limes endodontiques : du matériau au prototype*. Sciences des Matériaux. Rennes : Institut National des Sciences Appliquées. 2016.
36. J. J. Gao, I. Thibon, P. Castany, T. Gloriant. Effect of grain size on the recovery strain in a new Ti-20Zr-12Nb-2Sn superelastic alloy. *Materials Science & Engineering A*. 2020, vol. 793, p. 139878.
37. L. Isola, P. La Roca, A. Roatta, Ph. Vermaut, L. Jordan, P. Ochin, J. Malarria. Load-biased martensitic transformation strain of Ti50-Ni47-Co3 strip obtained by a twin-roll casting technique. *Materials Science & Engineering A*. 2014, vol. 597, p. 245-252.
38. H. Bhattacharya, R. V. Kohn. Symmetry, texture and the recoverable strain of shape-memory polycrystals. *Acta Materialia*. 1996, vol. 44, p. 529-542.
39. W. Q. Yuan, S. Yi. Pseudo-elastic strain estimation of textured TiNi shape memory alloys. *Materials Science & Engineering A*. 1999, vol. 271, p. 439-448.
40. B. Darmon, A. Taton. *Dispositifs médicaux utilisés dans le traitement de certaines pathologies vasculaires [Cours en ligne]*.

# Chapitre IV : Caractérisation avancée de la nuance Ti-20Zr-10Nb-2Sn

<b>I. Introduction .....</b>	<b>133</b>
<b>II. Analyse de la séquence de déformation de l'état recristallisé.....</b>	<b>134</b>
1. Evolution de la constitution de phases après déformation.....	134
2. Analyses EBSD.....	137
a. Analyse à 2% de déformation .....	137
b. Analyse à 4% de déformation .....	142
<b>III. Evaluation de l'effet mémoire de forme de l'état recristallisé.....</b>	<b>145</b>
1. Principe de la mesure .....	145
2. Retour en forme.....	145
3. Comportement mécanique après retour en forme.....	149
<b>IV. Analyses MET.....</b>	<b>151</b>
1. Observation de l'état recristallisé.....	151
2. Observation de l'état recuit .....	154
3. Phase O' .....	156
<b>V. Origine des comportements mécaniques.....</b>	<b>157</b>
1. Etat recristallisé.....	157
2. Etat recuit.....	158
<b>VI. Conclusion .....</b>	<b>160</b>



**Références bibliographiques .....162**

## I. Introduction

Les premiers résultats issus des caractérisations mécanique et microstructurale des alliages à l'étude ont été présentés dans le chapitre III. Il a été montré que l'alliage Ti-20Zr-10Nb-2Sn arbore un comportement surprenant après avoir subi un traitement de mise en solution conventionnel (ST). Malgré une microstructure de grains équiaxes  $\beta$ , cet état présente un comportement mémoire de forme alors qu'il devrait présenter un comportement superélastique basé sur une transformation martensitique induite sous contrainte et réversible. Cependant, nous avons vu qu'un recuit additionnel à basse température (290 °C pendant 10 min) permet néanmoins d'obtenir le comportement superélastique attendu.

Ce chapitre s'attelle à présenter les résultats issus de moyens de caractérisation avancée sur la nuance Ti-20Zr-10Nb-2Sn, et ce afin d'identifier une origine quant à son comportement singulier. Les dominations utilisées, au cours de ce chapitre IV, afin de faire référence aux différents états à l'étude sont présentées dans le Tableau IV-1.

La séquence de déformation de l'alliage Ti-20Zr-10Nb-2Sn à l'état recristallisé a fait l'objet d'investigations. Plusieurs essais mécaniques ont été réalisés à différents niveaux de déformation appliquée. Ils ont permis de vérifier la formation de la phase martensitique  $\alpha''$  lors de la déformation de l'alliage par diffraction des rayons X et microscopie optique. Associés à des analyses EBSD, ces essais ont permis de révéler les variantes qui se forment prioritairement pour accommoder les contraintes exercées. L'effet mémoire de forme de l'état Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST a été vérifié et étudié par montée en température après déformation. Les états Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST et Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ de cette nuance ont également été observés en microscopie électronique en transmission afin de déterminer si une origine microstructurale peut expliquer les comportements observés.

Dénomination	Conditions de l'état après avoir réalisé un traitement de recristallisation conventionnel (ST)
Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST	
Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ	290 °C - 10 min - trempé
Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT220-10WQ	220 °C - 10 min - trempé
Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-X%-RF220	Déformation à X% et cycles de retour en forme jusqu'à 220 °C

*Tableau IV-1 : Dénominations utilisées pour faire référence aux états métallurgiques étudiés et conditions associées (la mise en solution ST a été réalisée sur l'ensemble des états à l'étude et fait référence au traitement de recristallisation conventionnel à 850 °C durant 30 minutes, l'abréviation « WQ » pour Water Quench fait référence à une trempe à l'eau, le « X » correspond au niveau de déformation subie par l'échantillon considéré et les abréviations « FT » et « RF » font respectivement référence à un traitement thermique court et à un traitement thermique afin d'évaluer le retour en forme de l'échantillon)*

## II. Analyse de la séquence de déformation de l'état recristallisé

### 1. Evolution de la constitution de phases après déformation

Comme présenté dans le chapitre III, le comportement de l'état recristallisé Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST est mémoire de forme à partir d'une microstructure initialement composée de grains équiaxes  $\beta$  (voir respectivement Figure IV-1a et b, pour rappel). Un plateau en contrainte apparaît à 115 MPa et, à la décharge, aucun retour superélastique n'est visible. Initialement, 80% des grains ont une taille supérieure à 40  $\mu\text{m}$  et une orientation préférentielle  $\{100\}_{\beta} \langle 110 \rangle_{\beta}$  a été déterminée (voir Figure III-11).

Afin de vérifier l'origine du plateau sur la courbe de traction cyclique en Figure IV-1a, différents essais de traction avec une déformation maximale imposée de 1%, 2%, 4% et 6% ont été menés. Des DRX et de la microscopie optique ont ensuite été réalisés afin d'obtenir des informations sur les phases en présence pour chacun des états déformés. En Figure IV-2, sont présentés les DRX associés. Les diffractogrammes avant déformation et après rupture sont aussi montrés, afin de suivre l'évolution de la transformation. Avant déformation, comme précédemment discuté, seule la phase mère  $\beta$  est visible. A 1% de déformation appliquée, au début

du plateau présent sur la courbe de traction cyclique, tous les pics associés à la phase mère sont visibles et des pics de faibles intensités apparaissent. Ces pics correspondent à la phase martensitique  $\alpha''$ . A partir de 2%, d'autres pics associés à la phase fille  $\alpha'$  apparaissent. A 4% et 6% de déformation, des pics associés à la présence de la phase mère disparaissent. Ils correspondent aux pics  $\beta$  relevés avec les plus faibles intensités à 2%. Puis, à rupture, seule la phase martensitique est indexée. Le plateau présent sur la courbe de traction cyclique en Figure IV-1a est donc bien dû à une transformation martensitique induite sous contrainte.

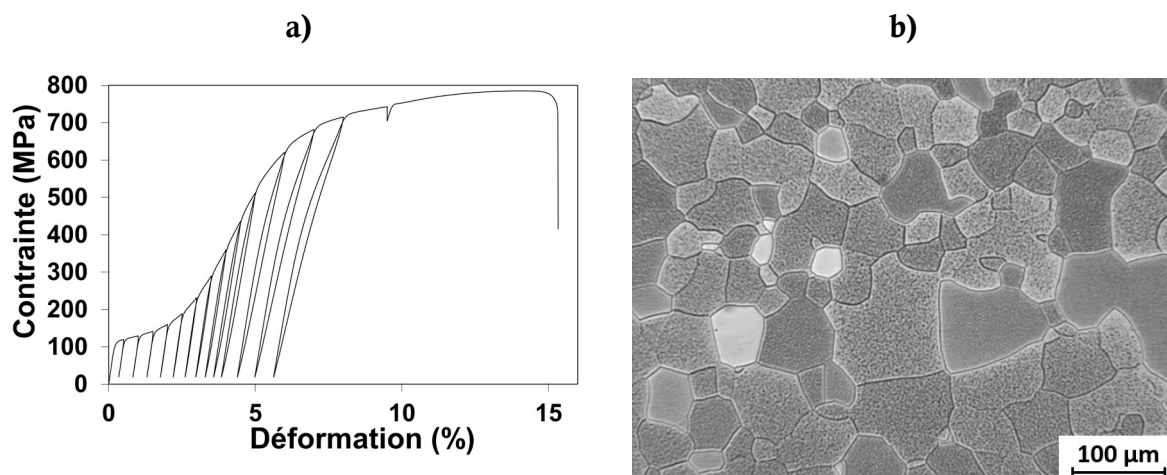


Figure IV-1 : Caractérisations mécanique et microstructurale du Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST : a) courbe de traction cyclique et b) micrographie optique réalisée avant déformation

Les résultats présentés en Figure IV-2 sont en accord avec les observations des microstructures des différents états déformés. Les micrographies optiques associées sont montrées en Figure IV-3. A 1%, la majorité des grains équiaxes  $\beta$  ne présentent aucune aiguille et d'autres grains présentent quelques fines aiguilles de martensite  $\alpha''$ . Dans chacun de ces grains, les aiguilles présentent une unique orientation. Dans un grain considéré, une seule variante de phase fille s'est donc formée à la déformation. A 2%, une minorité de grains n'a subi aucune transformation. Les autres grains, en revanche, présentent de larges aiguilles. Celles-ci sont parfois orientées différemment dans un même grain. Au-delà de 4% de déformation appliquée, tous les grains se sont transformés et présentent une microstructure aciculaire. De larges aiguilles sont orientées selon des directions variées dans les grains. De multiples variantes semblent ainsi s'être formées afin d'accommoder la déformation.

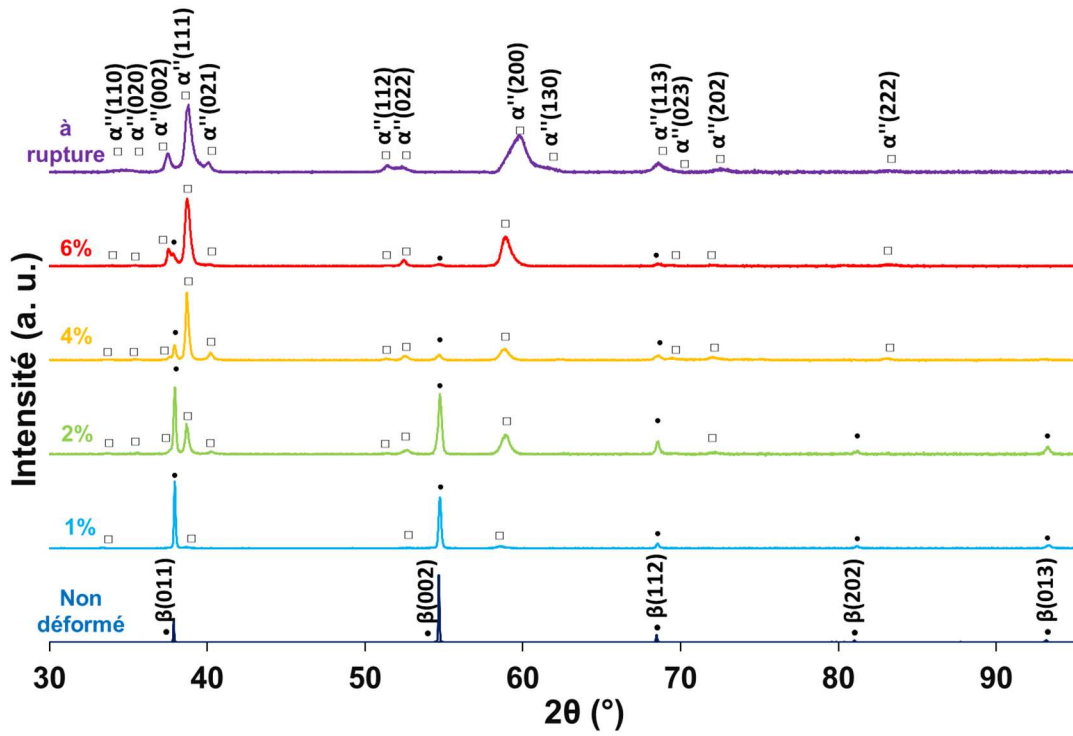


Figure IV-2 : DRX obtenus pour l'état recristallisé (Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST) à différents niveaux de déformation imposée : 1%, 2%, 4% et 6% (les DRX présentés avant déformation et après rupture sont présentés à titre comparatif)

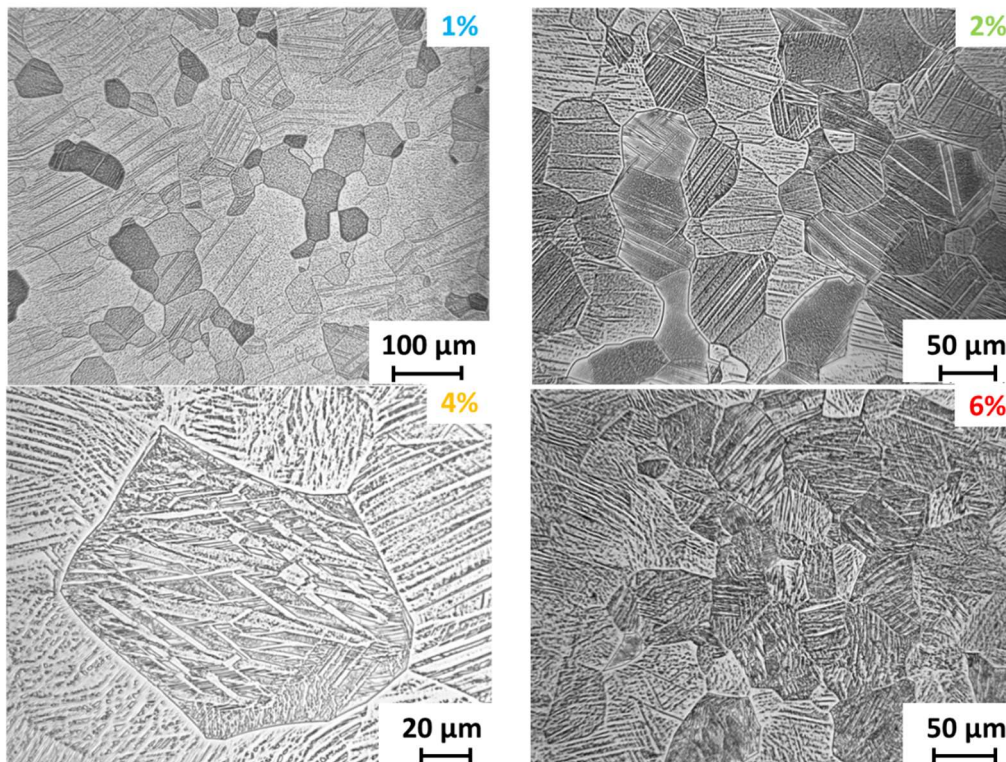


Figure IV-3 : Micrographies optiques obtenues après déformation des éprouvettes de traction de l'état recristallisé Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST à 1%, 2%, 4%, et 6%

## 2. Analyses EBSD

Du fait de la stabilité de la phase martensitique à être maintenue lors de la décharge, il est possible d'étudier les variantes qui se forment expérimentalement afin d'accommoder la déformation. Cette étude sera discutée par rapport aux calculs théoriques de la déformation engendrée par la transformation martensitique induite sous contrainte lors de l'activation d'une variante. Ce travail a été mené sur les éprouvettes déformées à 2% et 4% et dont les micrographies optiques sont montrées en Figure IV-3. Ces niveaux de déformation correspondent respectivement à la moitié et à la fin du plateau de transformation SIM. Ils devraient permettre de suivre la séquence d'apparition des variantes de martensite  $\alpha''$ . A 6%, le matériau se déforme plutôt par déformation élastique de la martensite que par transformation de la phase mère en phase fille. D'ailleurs, les DRX obtenus à 4% et 6% de déformation ne montrent que peu de différences.

### a. Analyse à 2% de déformation

Afin d'expliquer la méthode employée pour analyser les variantes formées, l'exemple ci-après sera précisément détaillé. A partir de la cartographique EBSD présentée en Figure IV-4a (code couleur IPF selon la direction de laminage de la phase  $\beta$ ), il est possible de remonter aux figures de pôles  $(100)_{\alpha''}$ ,  $(010)_{\alpha''}$  et  $(001)_{\alpha''}$  associées à la phase martensitique pour les différentes aiguilles nommées M1, M2 et M3 (voir respectivement Figure IV-4b, c et d). Les figures de pôles  $\{100\}_{\beta}$  et  $\{110\}_{\beta}$  de la phase mère sont montrées en Figure IV-4e. Cette étude préliminaire permet de vérifier les relations d'orientation entre les phases mère et fille. Il est possible de constater que, pour chacune des aiguilles de martensite, le pôle  $(100)_{\alpha''}$  correspond à l'un des pôles  $\{100\}_{\beta}$ . De la même façon, les pôles  $(010)_{\alpha''}$  et  $(001)_{\alpha''}$  correspondent à certains des pôles  $\{110\}_{\beta}$ . Les relations d'orientation, présentées dans le chapitre I dans le Tableau I-4, sont ainsi vérifiées.

Il est aussi clairement visible que les aiguilles M1 et M2 présentent des figures de pôles identiques (voir respectivement Figure IV-4b et c). Ces aiguilles de martensite correspondent ainsi à la même variante. Toutefois, ces aiguilles n'ont pas pour autant la même orientation car à chaque variante de phase martensitique  $\alpha''$  peuvent correspondre deux plans d'habitat distincts. Y. W. Chai *et al.* ont montré que ces plans invariants sont équivalents d'un point de vue énergétique [1]. Ils minimisent les déplacements atomiques engendrés par la déformation entre la structure de la phase  $\beta$  et celle de la phase  $\alpha''$ . Connaissant les relations d'orientation entre les phases mère et fille ainsi que leurs paramètres de mailles, ces auteurs ont basé leurs prédictions à partir de la théorie de la déformation à plan invariant. Ainsi, comme montré en Tableau IV-2, à partir des six variantes de martensite, douze plans d'habitat existent. Des aiguilles d'une même variante de martensite, qui





Variants	Habit plane	
	(+)	(-)
1	$(0.6995, 0.5057, 0.5049)_\beta$	$(0.6992, -0.5055, -0.5056)_\beta$
2	$(0.6995, -0.5049, 0.5057)_\beta$	$(0.6992, 0.5056, -0.5054)_\beta$
3	$(0.5049, 0.6995, 0.5057)_\beta$	$(-0.5056, 0.6992, -0.5054)_\beta$
4	$(0.5057, 0.6995, -0.5049)_\beta$	$(-0.5054, 0.6992, 0.5056)_\beta$
5	$(0.5057, 0.5049, 0.6995)_\beta$	$(-0.5054, -0.5056, 0.6992)_\beta$
6	$(-0.5049, 0.5057, 0.6995)_\beta$	$(0.5056, -0.5054, 0.6992)_\beta$

Tableau IV-2 : Correspondance des variantes de martensite et de leurs plans d'habitat respectifs (par convention l'un des plans invariants d'une CV est noté « + » et le second est noté « - ») [1]

A l'aide du logiciel CaRIne, et ce à partir des angles d'Euler ( $\phi_1$ ,  $\phi$ ,  $\phi_2$ ) relevés grâce au logiciel d'exploitation des données EBSD Manager, il est possible d'orienter le cristal de la phase  $\beta$ . La projection stéréographique obtenue pour l'exemple présenté en Figure IV-4 est montrée en Figure IV-5. Les angles d'Euler associés à la phase mère sont tels que :

$$\phi_1 = 353^\circ ; \phi = 46^\circ ; \phi_2 = 13^\circ$$

A partir de la projection stéréographique des pôles  $\{100\}_\beta$  et  $\{110\}_\beta$  en Figure IV-5, il est possible de déterminer les relations d'orientation entre le phase mère et la phase fille. *A fortiori*, les variantes de martensite formées peuvent être déterminées. Pour les aiguilles M1 et M2, le pôle  $(100)_{\alpha'}$  correspond au pôle  $(001)_\beta$ . D'après les relations d'orientation, il peut s'agir d'une CV5 ou d'une CV6 (voir Tableau I-4). Ensuite, les pôles  $(010)_{\alpha'}$  et  $(001)_{\alpha'}$  correspondent respectivement aux pôles  $(-110)_\beta$  et  $(110)_\beta$ . La variante à l'origine de ces aiguilles M1 et M2 est donc la CV6. De façon analogue, l'aiguille M3 correspond à la CV4.

Il est possible, en dessinant la trace des plans associés aux plans d'habitat des CV4 et CV6, de déterminer les plans d'habitat à partir desquels se sont formées les variantes de martensite. Les plans  $(5\ 7\ -5)$  et  $(-5\ 7\ 5)$  correspondant aux plans d'habitat possibles pour la CV4 sont ainsi indiqués et les plans  $(-5\ 5\ 7)$  et  $(5\ -5\ 7)$  sont associés à la CV6. Notamment, cela permettra de distinguer les plans d'habitat des aiguilles M1 et M2. Pour ce faire, il est nécessaire que l'angle  $\theta$  entre la direction de laminage RD (déterminée ici comme étant  $[14\ -2\ -1]$ ) et la trace d'un des plans d'habitat sur la projection stéréographique en Figure IV-5 corresponde à l'angle entre la direction de laminage et la direction de l'aiguille de martensite considérée sur la cartographie EBSD en Figure IV-4. A l'aide du logiciel ImageJ, ces angles ont été déterminés comme étant de  $102^\circ$  pour M1,  $28,5^\circ$  pour M2 et de  $82,2^\circ$  pour M3. En admettant une marge d'erreur de  $\pm 5^\circ$ , il est ainsi possible de conclure quant à l'origine des aiguilles de martensite formées comme suit : M1 correspond à la CV6+, M2 correspond à la CV6- et M3 correspond à la CV4- (les signes « + » et « - » font référence aux plans d'habitat présentés dans le Tableau IV-2).



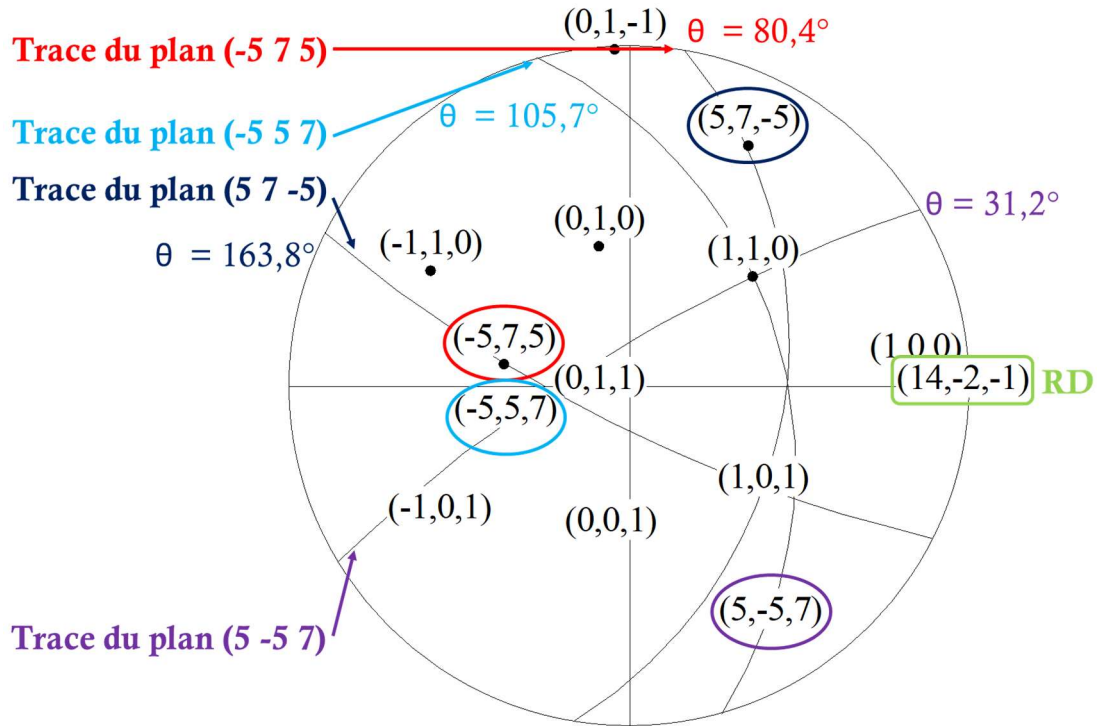


Figure IV-5 : Projection stéréographique des pôles  $\{100\}_\beta$  et  $\{110\}_\beta$  du cristal de phase mère associé au grain G avec les pôles et traces correspondant aux plans d'habitat des CV4 et CV6 (les angles  $\theta$  correspondent aux angles formés entre la direction de laminage RD et les traces des plans d'habitat)

Par souci de représentativité statistique, la même démarche a été menée sur 15 grains. Seuls les résultats obtenus à partir de 8 grains représentatifs sont présentés dans le Tableau IV-3. Ils permettent, en effet, de faire état des principales observations et des conclusions qui en ressortent. En se basant sur les paramètres de mailles des phases  $\beta$  et  $\alpha''$ , les déformations théoriques engendrées par l'activation des différentes CV, notées  $\varepsilon_M^{CVi}$ , ont été calculées à partir de la formule suivante [3] :

$$\varepsilon_M^{CVi} = \frac{|x^{(CVi)}| - |x|}{|x|}; \quad x^{(CVi)} = T^{CVi}x$$

Cette formule théorique se base sur la transformation d'un vecteur  $x$  dans le repère de la phase mère en un vecteur  $x'$  dans le repère de la variante de martensite CVi. La matrice associée à la transformation de la maille  $\beta$  en une variante CVi est notée  $T^{CVi}$ . Ces matrices, pour chacune des variantes, sont données par Tahara *et al.* [3].

D'après les résultats obtenus (voir Tableau IV-3), nous proposons une classification des CV formées selon trois groupes distincts. Tout d'abord, le groupe A regroupe les grains dont l'orientation se rapproche de l'orientation préférentielle majoritaire  $\langle 110 \rangle_\beta$ . A 2% de déformation appliquée, chacun de ces grains présente une unique variante formée. Il s'agit, dans tous les cas, de la variante qui maximise drastiquement la déformation théorique engendrée par la transformation

SIM. Le groupe B regroupe les grains dont l'orientation s'éloigne de l'orientation préférentielle  $\langle 110 \rangle_{\beta}$ . Chacun de ces grains présente deux variantes formées. Les variantes qui maximisent la déformation théorique se sont, dans tous les cas, formées. Pour le grain n°5, le calcul théorique donne un ordre d'apparition des variantes. Théoriquement, la formation de la CV6, qui maximise la déformation, est plus probable. En seconde position, la CV4 est celle qui permettrait d'accommoder le plus favorablement la déformation. Ce grain correspond au grain G présenté en Figure IV-4a. Il est intéressant de noter que la proportion des variantes formées respecte l'ordre théorique de maximisation de la déformation engendrée par la transformation martensitique. Enfin, dans une moindre mesure, l'étude des variantes formées a révélé que certains grains, dont l'orientation est très éloignée d'une direction  $\langle 110 \rangle_{\beta}$ , ne présentaient pas la variante maximisant la déformation. Il s'agit du cas du groupe C dans le Tableau IV-3. Certains auteurs ont déjà observé ce phénomène [4, 5]. Des incompatibilités de contraintes locales exercées par les grains environnants peuvent en être la cause. Cependant, il est possible de noter que les variantes observées expérimentalement sont celles qui maximisent le plus favorablement la déformation théorique, après la CV6.

Groupe	Grain	RD	Déformation théorique possible par activation des CV (%)						CV observée(s)
			CV1	CV2	CV3	CV4	CV5	CV6	
A	1	[-17, -15, 4]	-3,05	-1,76	-1,74	-0,28	<b>6,30</b>	0,83	CV5+
A	2	[-14, 20, 1]	0,30	-0,08	-3,99	-3,72	1,23	<b>6,57</b>	CV6+
A	3	[-20, -18, 5]	-2,96	-1,59	-1,86	-0,34	<b>6,26</b>	0,80	CV5
A	4	[16, -16, 1]	-2,05	-1,69	-1,69	-2,05	1,06	<b>6,73</b>	CV6-
B	5	[14, -2, -1]	-7,34	-7,45	3,29	<b>4,08</b>	3,07	<b>4,65</b>	CV6+/- et CV4-
B	6	[19, -4, -4]	-6,51	-6,97	2,35	<b>4,55</b>	2,35	<b>4,55</b>	CV6+/- et CV4+/-
B	7	[-10, 3, 3]	-5,48	-6,35	1,59	<b>4,48</b>	1,59	<b>4,48</b>	CV4+ et CV6-
C	8	[20, -4, 1]	-7,26	-7,16	<b>3,75</b>	<b>3,20</b>	2,80	<b>4,98</b>	CV3+/- et CV4+

Tableau IV-3 : Synthèse et classification selon trois groupes distincts (A, B et C) des principaux résultats obtenus à partir de l'analyse EBSD des variantes de martensite formées à 2% de déformation appliquée (les CV qui maximisent théoriquement la déformation engendrée par la transformation martensitique sont écrites en vert foncé, les CV en vert clair sont des variantes de traction qui sont aussi observées et les plans d'habitat à partir desquels sont issus les CV sont présentés sauf dans le cas du grain 3 qui présente des angles  $\theta$  similaires pour la trace des deux plans d'habitat possibles pour la CV5)

### b. Analyse à 4% de déformation

De façon similaire à ce qui a été réalisé à 2% de déformation, une étude des variantes formées après une déformation appliquée de 4% a pu être menée. Cette étude a été réalisée sur 12 grains et le Tableau IV-4 récapitule les résultats obtenus pour 8 d'entre eux. Ils permettent de présenter la tendance observée. Il est à noter qu'à 4% de déformation appliquée, la phase mère  $\beta$  s'est totalement transformée dans certains des grains étudiés. Une méthode basée sur la reconstruction du cristal parent, à partir de l'orientation des cristaux de martensite formées lors de la déformation, a alors été menée. L'efficacité de la méthode a été vérifiée en reconstruisant le cristal de phase  $\beta$  à partir de la phase martensitique pour des grains dont la phase mère ne s'était pas totalement transformée.

Groupe	Grain	RD	Déformation théorique possible par activation des CV (%)						CV observée(s)
			CV1	CV2	CV3	CV4	CV5	CV6	
D	1	[16, -14, -1]	-2,46	-2,81	-1,30	-0,90	1,08	<b>6,70</b>	CV6-
D	2	[-1, 1, 0]	-1,88	-1,88	-1,88	-1,88	1,08	<b>6,76</b>	CV6-
E	3	[-13, 4, 0]	-6,68	-6,68	<b>2,91</b>	2,91	<b>2,32</b>	<b>5,52</b>	CV3+ et CV5
E	4	[20, 1, 1]	-7,61	-7,64	<b>4,17</b>	<b>3,61</b>	<b>4,17</b>	<b>3,61</b>	CV4 et CV6
F	5	[-10, 1, 10]	-1,57	<b>-2,14</b>	1,03	<b>6,69</b>	-2,14	-1,57	CV2 et CV4-
F	6	[-12, -15, 2]	<b>-1,02</b>	-0,10	-3,45	-2,71	<b>6,54</b>	1,05	CV1 et CV5-
F	7	[-19, 13, 0]	<b>-3,98</b>	-3,98	0,22	0,22	1,27	<b>6,57</b>	CV1 et CV6
F	8	[-11, -9, -1]	<b>-2,74</b>	-3,25	-0,40	-1,02	<b>6,63</b>	1,09	CV1 et CV5

Tableau IV-4 : Synthèse et classification selon trois groupes distincts (D, E et F) des principaux résultats obtenus à partir de l'analyse EBSD des variantes de martensite formées à 4% de déformation appliquée (les CV qui maximisent théoriquement la déformation engendrée par la transformation martensitique sont écrites en vert foncé, les CV en vert clair sont des variantes de traction qui sont aussi observées, les CV écrites en rouge sont des variantes de compression qui ont été observées expérimentalement et les plans d'habitat à partir desquels sont issues les variantes sont présentés lorsque l'orientation de l'aiguille considérée a pu être déterminée)

Comme précédemment, les résultats obtenus ont pu être classés selon trois groupes distincts (D, E et F). Le groupe D correspond à des grains pour lesquels la phase mère ne s'est pas totalement transformée et dont l'orientation se rapproche de l'orientation préférentielle majoritaire  $\langle 110 \rangle_{\beta}$ . Comme le groupe A à 2% de déformation appliqué (voir Tableau IV-3), seule une variante est observée. Il s'agit de la variante qui maximise la déformation engendrée par la transformation. Le groupe E correspond à des grains ayant une orientation éloignée de l'orientation majoritaire et pour lesquels des variantes de traction, sans pour autant qu'elles maximisent la déformation, sont visibles. Ce groupe se rapproche du groupe C présenté à 2% de déformation appliquée. Ici, ce résultat est toutefois à nuancer. En effet, pour les grains 3 et 4 appartenant au groupe E, certaines aiguilles mal indexées n'ont pas pu être analysées. Il est possible d'envisager l'hypothèse selon laquelle les aiguilles mal indexées correspondent à la variante qui maximise la déformation. Comme pour le groupe C, l'apparition de variantes non préférentielles peut être due à des incompatibilités de contraintes locales. La Figure IV-6 présente le grain ou ex-grain 3. La martensite en orange correspond à la CV3 et la martensite en jaune correspond à la CV5 relevée. Enfin, le groupe F correspond à d'autres grains orientés selon l'orientation préférentielle majoritaire, comme le groupe D. En revanche, dans le cas du groupe F, la phase mère s'est entièrement transformée. Il en ressort un résultat non conventionnel : la seconde variante formée est une CV de compression. La Figure IV-6 présente le grain ou ex-grain 6. La martensite en vert correspond à la CV5 présentée dans le Tableau IV-4 et la martensite en rose correspond à la CV1 de compression formée. A notre connaissance, ce résultat n'a jamais été observé dans le cas d'alliages de titane  $\beta$ -métastable. Pour autant, dans tous les cas, les variantes sont bien en relation de macles entre elles. Pour chaque grain présentant au moins deux variantes de martensite, ces relations ont été vérifiées et correspondent à celles traditionnellement observées dans les microstructures de martensite autoaccommodante. La méthode employée pour déterminer la relation de macle entre deux variantes est celle présentée par E. Bertrand *et al.* [6]. Dans un ex-grain  $\beta$ , pour deux variantes de martensite considérées, une rotation de  $180^\circ$  de l'une des CV formées autour d'un pôle commun  $\{110\}_{\alpha'}$ ,  $\{111\}_{\alpha'}$  ou  $\langle 211 \rangle_{\alpha'}$  doit permettre d'obtenir la seconde variante. Ainsi, lorsqu'elles sont observées, il a été vérifié que les CV1 et CV2, les CV3 et CV4 ou encore les CV5 et CV6 sont respectivement liées par une relation de macle de type  $\{110\}_{\alpha'}$ . Sinon, les variantes observées sont en relation de macle de type I  $\{111\}_{\alpha'}$  ou de type II  $\langle 211 \rangle_{\alpha'}$  [6-8].

Bien que cela puisse paraître antagoniste, lors d'une sollicitation en traction, il est possible de voir apparaître des contraintes de compression selon des axes privilégiés. Cela est particulièrement observé dans le cas de structures cristallines fortement anisotropes, comme les structures hexagonales compactes du magnésium ou du titane  $\alpha$ . Sous traction, A. Roth *et al.* [9] et X. Wang *et al.* [10] notent ainsi que ces structures peuvent former des macles en compression. Lorsque la sollicitation en traction s'effectue perpendiculairement à l'axe c selon le plan basal, des forces de compression, dites aussi de contraction, s'exercent selon c. Cela a pour conséquence de favoriser l'apparition de macles de compression [4]. Les macles ainsi formées sont similaires à celles qui apparaissent sous une sollicitation en compression, lorsque celle-ci est appliquée parallèlement

à la normale au plan basal [11, 12]. Dans notre cas, il est possible que la sollicitation en traction exercée parallèlement à la direction de laminage RD entraîne la formation de contraintes compressives selon des directions orthogonales à RD (direction transverse TD ou direction normale ND). Il est intéressant de noter qu'une contrainte de compression selon la direction normale favorise pour chacun des grains du groupe F l'apparition de la variante de traction observée. Cette CV pourrait donc accommoder les contraintes de traction exercée selon RD et les contraintes compressives engendrées selon ND. Pour la majorité des grains 5 à 8, une contrainte de compression selon TD favoriserait l'apparition des CV1 à CV4. Ainsi, la variante de compression formée permettrait d'accommoder un champ de contraintes locales de compression engendré par la déformation lors d'une sollicitation sous traction. Comme évoqué par B. D. Bishoyi *et al.* [5], le jeu de contraintes induites localement dans le matériau (entre grains ou par les interfaces créées) pourrait expliquer la nature stochastique de la germination et croissance des variantes. Néanmoins, il est possible de noter un certain ordre dans l'apparition des CV. Les variantes de compression ne se forment qu'en second lieu, après une forte déformation du matériau. En effet, celles-ci ne se forment pas à 2% de déformation appliquée. De plus, les déformations engendrées, en valeurs absolues, par l'activation des CV observées expérimentalement rendent compte du fait que les contraintes accommodées prioritairement sont bien des contraintes de traction.

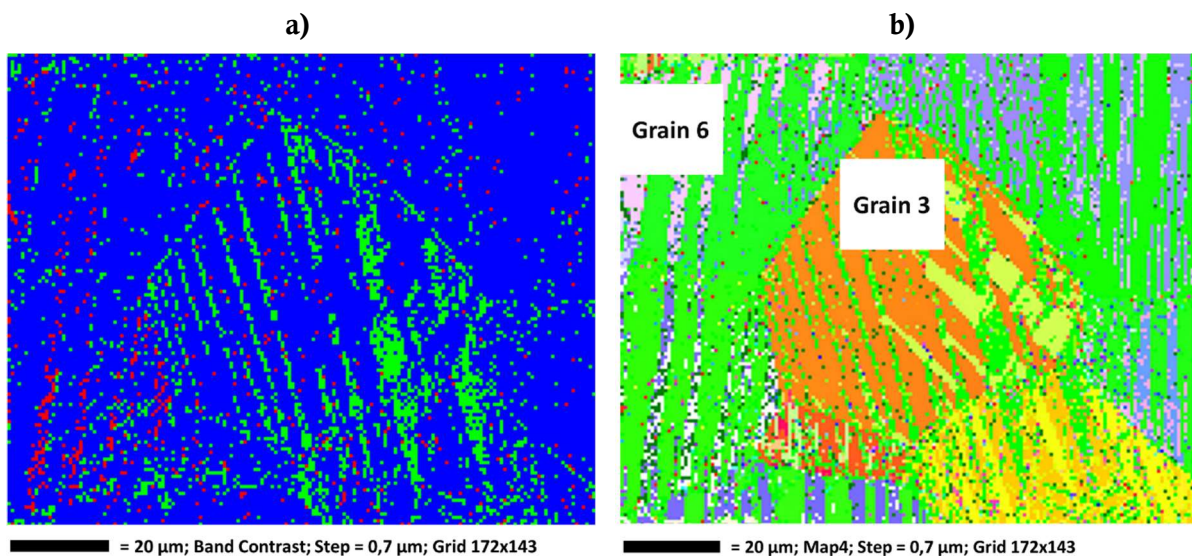


Figure IV-6 : Cartographies EBSD obtenues sur l'alliage Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST après déformation à 4% : a) en couleur de phases (la phase mère  $\beta$  apparaît en rouge, la phase martensitique  $\alpha''$  est présentée en bleu et les zones qui apparaissent vertes sont des zones non-indexées), b) en code couleur IPF selon la direction de laminage de la phase fille  $\alpha''$  (les grains 3 et 6 renvoient aux grains présentés dans le Tableau IV-4)

Cette partie a permis de constater et de suivre l'évolution de la constitution de phases de l'état recristallisé du Ti-20Zr-10Nb-2Sn. A partir de la phase mère, des variantes de martensite se

forment pour accommoder la déformation. Les contraintes extensives exercées sur l'état recristallisé induisent majoritairement la formation de variantes de traction.

### **III. Evaluation de l'effet mémoire de forme de l'état recristallisé**

#### **1. Principe de la mesure**

Sachant que la phase martensitique se forme à l'état recristallisé pour accommoder la déformation, il est possible d'évaluer le retour en forme par montée en température. Dans un premier temps, à l'aide de la machine de traction Instron 3345, l'éprouvette est déformée au niveau de déformation envisagé. La déformation est alors mesurée par un extensomètre. Ensuite, la machine de traction Instron ElectroPuls™ E3000 est utilisée. Une enceinte thermique est montée au niveau des mors afin de pouvoir réaliser le retour en forme. L'éprouvette déformée est fixée entre les mors de l'ElectroPuls™. Deux cycles thermiques sont réalisés à raison de 5 °C / min, entre une température maximale fixée selon la température  $A_f$  et une température minimale de 40 °C. Lors du chauffage, le premier cycle permet de suivre l'évolution du recouvrement de forme de l'éprouvette. Il est combiné à la dilatation de la machine. Ensuite, le second cycle correspond uniquement à la dilatation de la machine. Il est ainsi possible de retrancher cette dilatation au déplacement obtenu au premier cycle. Cela permet de connaître précisément le déplacement associé au retour en forme de l'éprouvette.

#### **2. Retour en forme**

Des cycles de montée en température jusqu'à 220 °C ont été réalisés afin d'évaluer la capacité de retour en forme de l'alliage recristallisé, après déformation. Comme présenté en Figure IV-7, des éprouvettes à l'état ST ont été déformées à différents niveaux de déformation. Après déformation, le retour en forme de l'alliage comprend une partie recouverte à la décharge et une partie recouverte lors d'une montée en température au-delà de  $A_f$ , déstabilisant la phase martensitique au profit de la phase  $\beta$ .



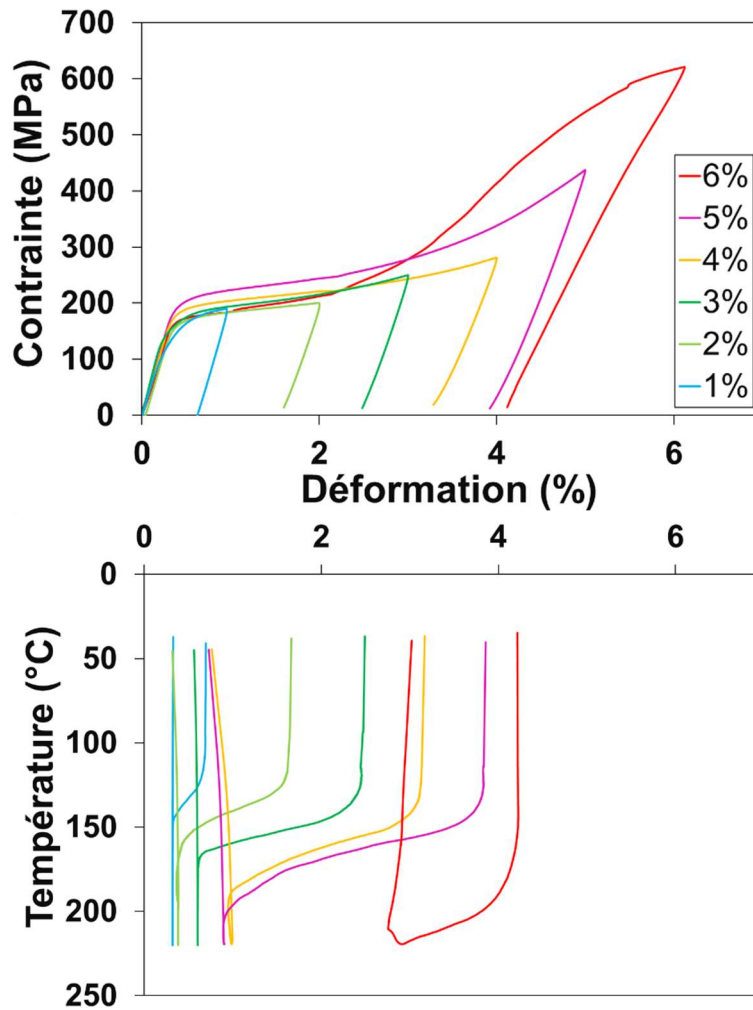


Figure IV-7 : Evaluation de l'effet mémoire de forme du Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST : courbes de traction correspondant à des essais pour lesquels la déformation maximale a été fixée de 1% à 6% (partie supérieure) et courbes des retours en forme associés par montée en température jusqu'à 220 °C (partie inférieure)

Au global, comme le montre la Figure IV-8a, les éprouvettes déformées à 1%, 2%, 3%, 4%, 5% et 6% peuvent recouvrer respectivement 0,8%, 1,7%, 2,5%, 2,9%, 4,1% et 3,2%. L'alliage déformé à 5% est celui qui présente le retour en forme le plus important : 1,1% de sa déformation est recouverte par retour élastique de la phase fille et 3% est restauré au chauffage par transformation de la phase martensitique en phase  $\beta$ . En comparaison, l'alliage déformé à 6% montre un faible retour en forme. Alors qu'une déformation de 1,9% est restaurée à la décharge, seulement 1,3% est recouvert par transformation de la phase  $\alpha''$  en phase mère lors de la montée en température. Il est bien connu que les températures de transformation  $A_s$  et  $A_f$  augmentent avec le niveau de déformation subie par le matériau [13-15]. Ces températures peuvent être déterminées par la méthode des tangentes appliquée au niveau des inflexions observées sur les courbes des retours en forme. L'évolution des températures  $A_s$  et  $A_f$  est montrée en Figure IV-8b. Ainsi, la température  $A_s$  passe de 120 °C pour l'état déformé à 1% à 190 °C pour l'état déformé à 6%. La température  $A_f$

passé, quant à elle, de 145 °C à 200 °C, respectivement pour les états déformés à 1% et à 5%. Pour l'éprouvette déformée à 6%, la température  $A_f$  est alors supposée être supérieure à la température maximale fixée lors des cycles thermiques, c'est-à-dire 220 °C.

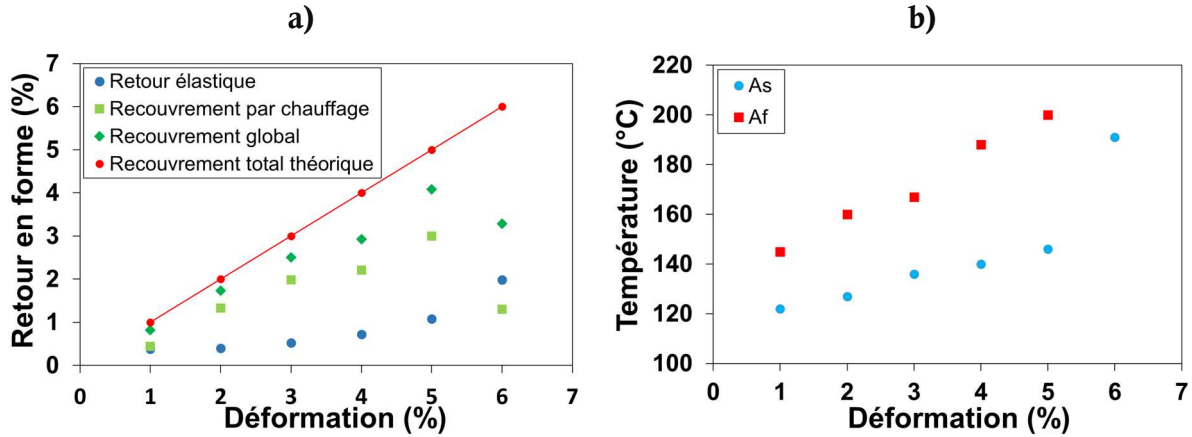


Figure IV-8 : Evolution de différents paramètres au cours des essais de retour en forme de l'état recristallisé du Ti-20Zr-10Nb-2Sn en fonction de la déformation imposée : a) évolution du retour en forme global des éprouvettes et des différentes contributions (retour élastique à la décharge et recouvrement de forme par chauffage) et b) évolution des températures de transformation de phase  $A_s$  et  $A_f$

Les DRX obtenus après les retours en forme sont montrés en Figure IV-9. Pour les alliages ayant subi une déformation allant de 1% à 5%, seule la phase mère  $\beta$  a été indexée. Cela montre bien que la martensite a bien été entièrement transformée lors du chauffage. La température maximale fixée pour le retour en forme est en effet supérieure aux températures  $A_f$  évaluées. Pour le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-6%-RF220, la majorité des pics indexés est associée à la phase  $\alpha''$ . Cette microstructure majoritairement martensitique peut provenir d'un chauffage effectué à une température maximale inférieure à la température  $A_f$ . Comme le montre la micrographie optique réalisée sur l'état déformé à 6% après retour en forme (voir Figure IV-10), des aiguilles de martensite sont encore visibles. Cela corrobore le résultat obtenu par DRX. Certaines bandes sont également relativement larges et semblent traverser plusieurs grains. Cela pourrait correspondre à des macles mécaniques. L'activation de mécanismes de déformation plastique pourrait ainsi expliquer l'augmentation drastique de la température  $A_f$  à 6% de déformation appliquée et, *a fortiori*, le maintien de la martensite lors du chauffage. D'ailleurs, comme le montre la Figure IV-8b, la température  $A_s$  augmente elle aussi drastiquement entre l'état déformé à 5% et celui déformé à 6%. Elle passe de 145 °C à 190 °C. Cela est cohérent avec le gain en stabilité de la phase  $\alpha''$  par la déformation.



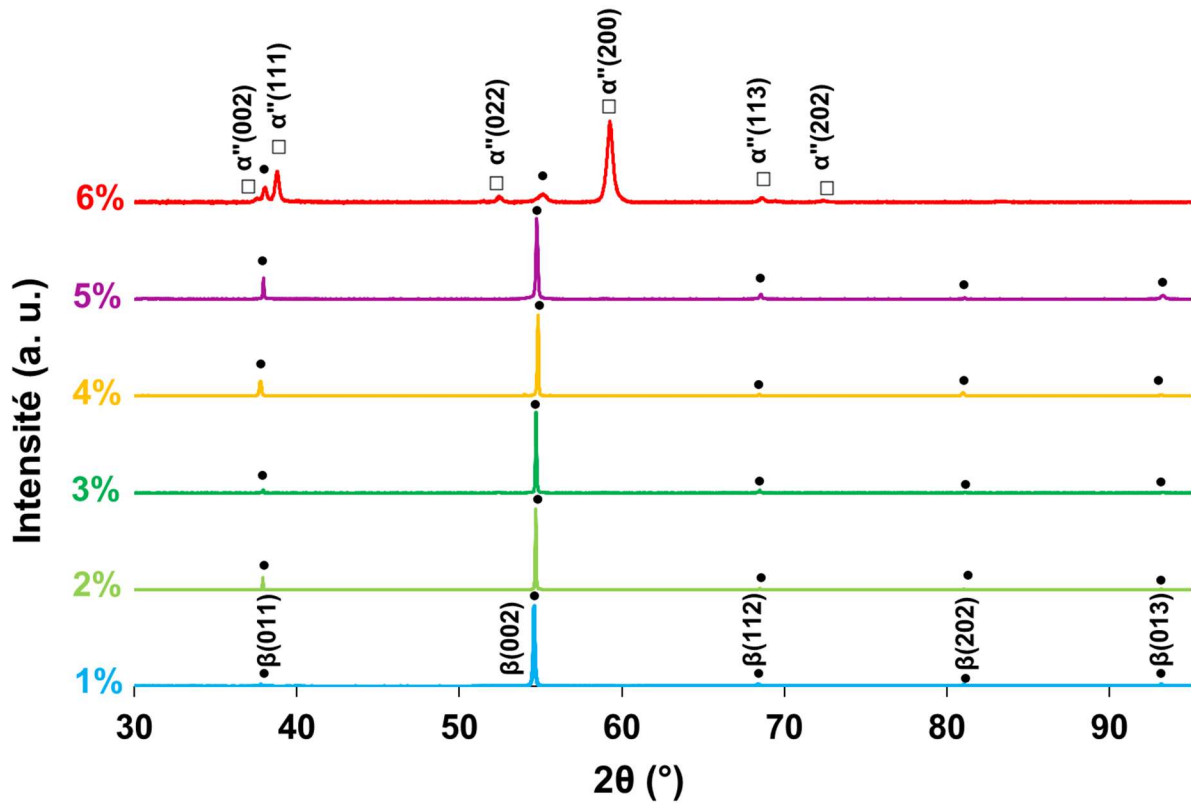


Figure IV-9 : DRX obtenus sur les éprouvettes après qu'elles aient subi une déformation allant de 1% à 6% et le retour en forme par une montée en température jusqu'à 220 °C (par souci de compréhension, la phase mère est indiquée par un rond et la phase martensitique est indiquée par un carré)

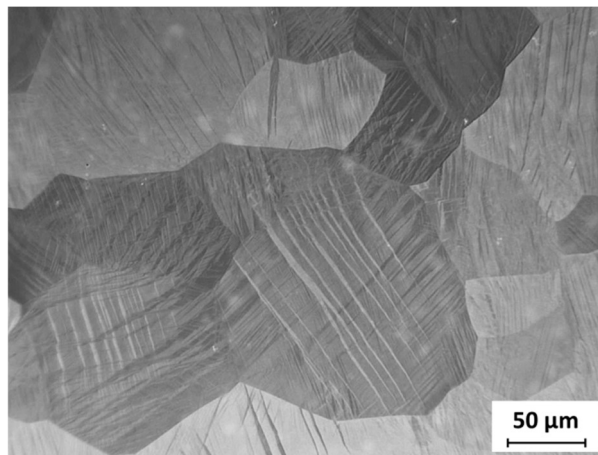


Figure IV-10 : Micrographie optique du Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST déformé à 6% après retour en forme

### 3. Comportement mécanique après retour en forme

Dans la présente étude, un essai de traction cyclique a été mené sur le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-4%-RF220. Cet essai a été réalisé dans le but de connaître le comportement de l'alliage après retour en forme. Contrairement à certains alliages qui présentent une forte stabilité de l'effet mémoire de forme comme le Ti-32Ta évalué par P. J. S. Buenconsejo *et al.* [16], celui de l'état recristallisé du Ti-20Zr-10Nb-2Sn s'est révélé très instable.

Comme le montre la courbe de traction de Figure IV-11a, le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-4%-RF220 est superélastique après avoir subi le cycle thermique à 220°C pour évaluer son effet mémoire de forme. Il présente alors une déformation recouvrable maximale de 3,3% comme le montre la Figure IV-12a. Sa contrainte de transformation martensitique induite sous contrainte est de 480 MPa. A titre de comparaison, un recuit réalisé pendant 10 min à 220 °C, et ce directement à partir de l'état recristallisé (Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT220-10WQ), a également rendu l'alliage superélastique. Toutefois, la contrainte SIM n'est que de 380 MPa dans ce cas comme montré en Figure IV-11b et la déformation recouvrable maximale est seulement de 2,1% (voir Figure IV-12a). *A contrario*, comme décrit précédemment dans le chapitre III, le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ a une contrainte de transformation martensitique induite sous contrainte de près de 380 MPa et arbore une déformation recouvrable maximale de 3,2% (voir respectivement Figure IV-11c et Figure IV-12a). La déformation résiduelle augmente rapidement pour le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT220-10WQ (voir Figure IV-12b) alors qu'elle est la plus faible jusqu'à une déformation appliquée de 4% pour le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ. Ensuite, la déformation résiduelle augmente le plus faiblement pour le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-4%-RF220. Les Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ et Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-4%-RF220 montrent des déformations recouvrables maximales comparables. Toutefois, au vu de leurs contraintes SIM respectives, il apparaît que le traitement thermique inhérent à l'évaluation du retour en forme augmente fortement la stabilité de la phase mère. Cela peut provenir d'un temps de recuit lors du cycle thermique pour évaluer l'effet mémoire relativement long, avec une vitesse de chauffe et de refroidissement fixée à 5 °C / min. Il est en effet connu que des traitements thermiques à plus faibles températures réalisés plus longtemps peuvent avoir un effet similaire à des traitements courts menés à températures plus élevées. Cela est notamment vérifié lorsqu'une précipitation de phase apparaît [17]. La déformation recouvrable du Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT220-10WQ étant la plus faible, cela montre bien l'intérêt d'adapter le couple temps - température du recuit. Dans le cas du Ti-20Zr-10Nb-2Sn, les recuits réalisés à partir de l'état recristallisé influencent considérablement la stabilité de la phase  $\beta$ .

Pour comprendre l'origine des comportements particuliers arborés par cette nuance, des études plus approfondies ont été menées au microscope électronique en transmission sur deux de ces états : le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST et le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ.

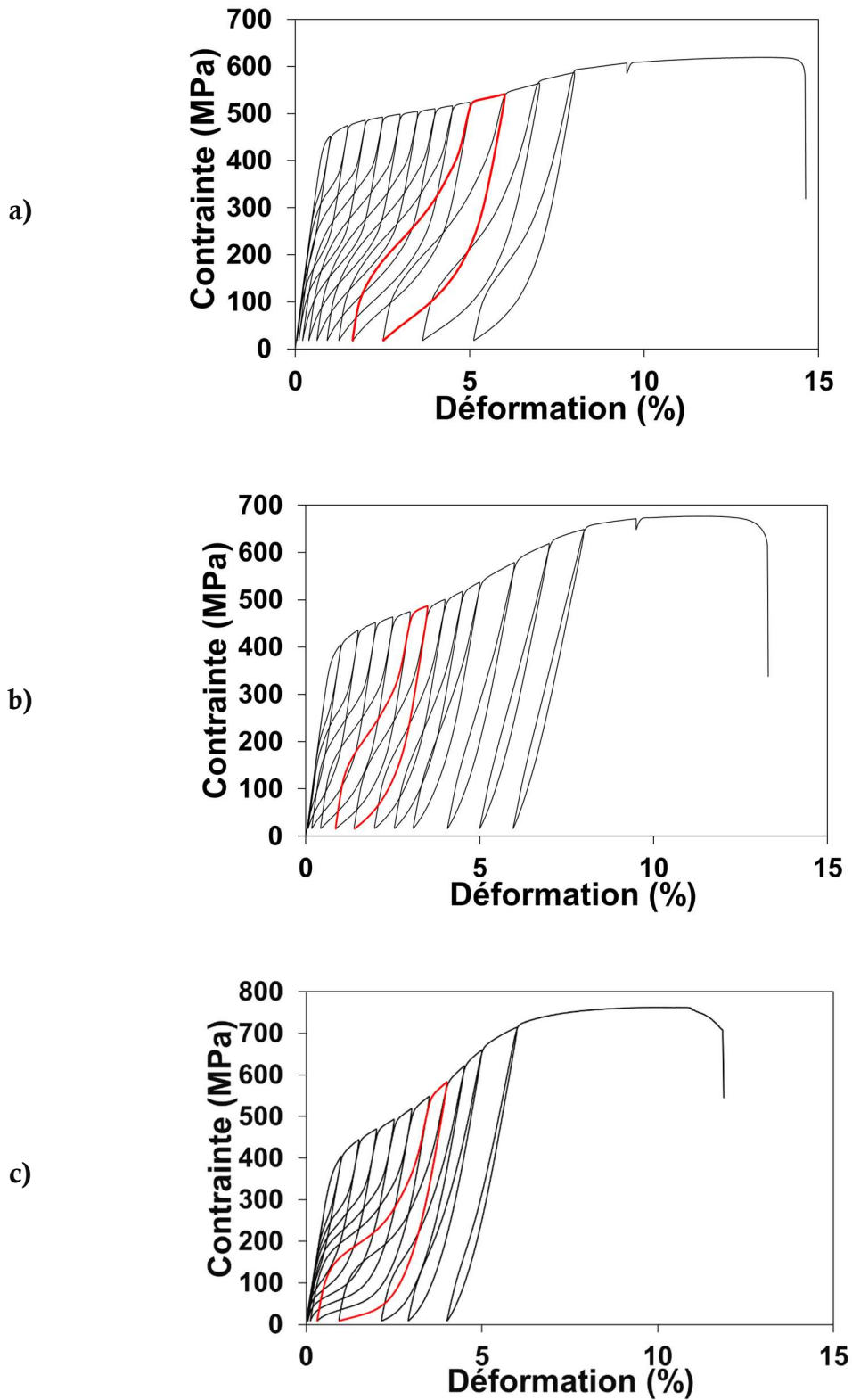


Figure IV-11 : Comportements mécaniques obtenus après des essais de traction cyclique pour différents états du Ti-20Zr-10Nb-2Sn : a) Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-4%-RF220, b) Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT220-10WQ et c) Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ

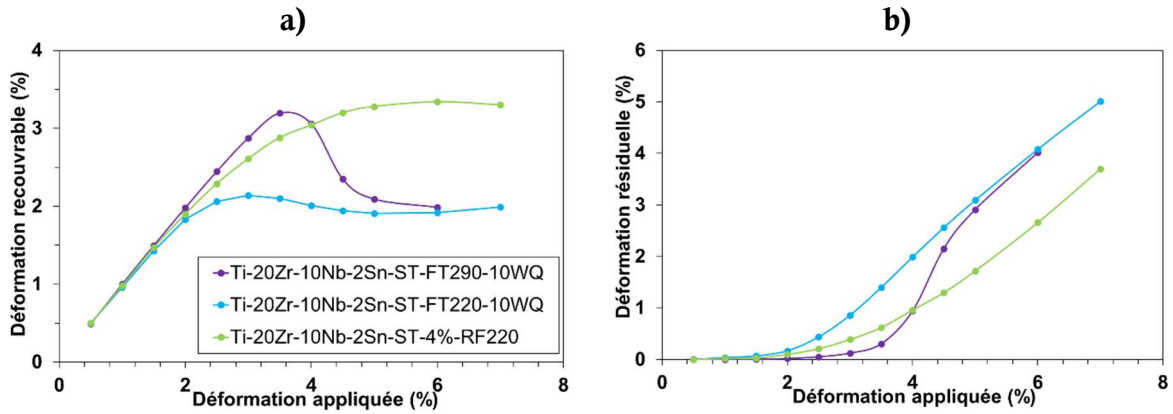


Figure IV-12 : Evolution des déformations a) recouvrables et b) résiduelles des alliages superélastiques obtenus après des recuits effectués à basses températures (trois états sont présentés : le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-4%-RF220, le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT220-10WQ et le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ)

## IV. Analyses MET

### 1. Observation de l'état recristallisé

En vue d'étudier plus finement la constitution de phases du Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST, des analyses au MET ont été menées sur l'état Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST avant déformation. Il est, en effet, connu que certaines phases telles que la phase  $\omega$  par exemple sont difficiles à détecter en DRX. Au travers des analyses MET effectuées, la phase  $\beta$  est très majoritairement observée, mais de très fines aiguilles de martensite ont parfois été observées comme le montre la micrographie TEM en champ sombre de la Figure IV-13a. L'aiguille présentée a une largeur de 0,8  $\mu\text{m}$ . Au vu du peu d'aiguilles présentes et de leurs dimensions, il est cohérent que la phase  $\alpha''$  n'ait pas pu être identifiée par des techniques de caractérisation plus conventionnelles comme la diffraction des rayons X ou la microscopie optique. Les aiguilles observées présentent une sous-structure correspondant à des pseudo-parois d'antiphase [18]. Entre autres, cela a été observé pour le Ti-25Ta-20Nb à l'état recristallisé trempé [19]. Néanmoins, la microstructure est majoritairement composée de phase mère, dont une image en champ clair est montrée en Figure IV-13b.

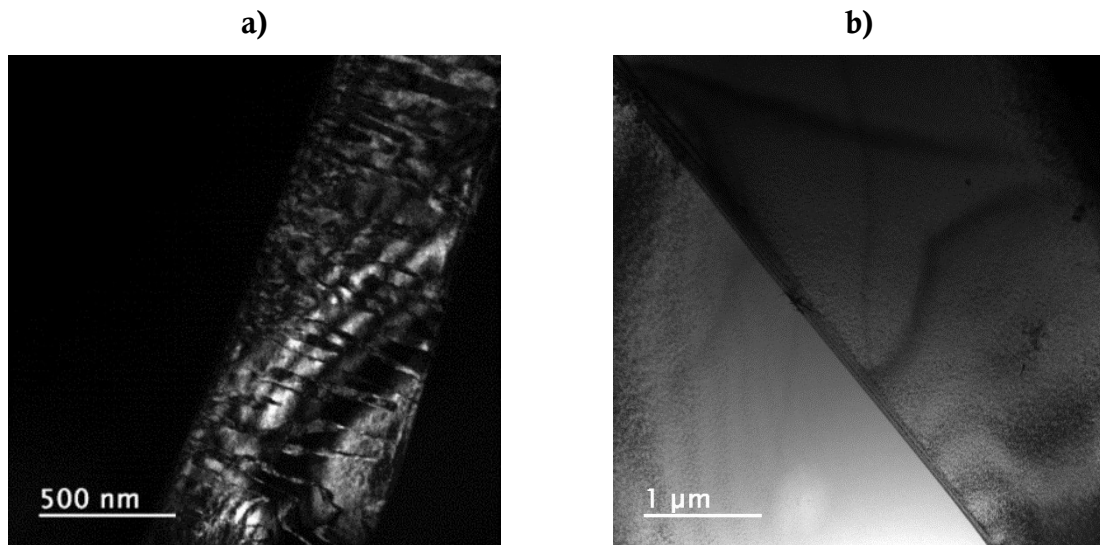


Figure IV-13 : a) Image en champ sombre d'une aiguille de martensite présentant des parois d'antiphase et b) image en champ clair de deux grains  $\beta$  avec présence d'un joint de grain

Le cliché de diffraction correspondant selon l'axe de zone  $[100]_{\beta}$  est montré en Figure IV-14a et b. Des taches de diffraction diffuses de faible intensité sont visibles selon les directions  $\langle 011 \rangle_{\beta}$  et deux d'entre elles, en position  $\frac{1}{2}\{013\}_{\beta}$ , sont entourées par des cercles rouges. La Figure IV-14c présente le profil d'intensité obtenu selon la ligne bleue tracée en pointillés sur le cliché de diffraction en Figure IV-14a et b. Il présente clairement des maxima secondaires d'intensité en positions  $\frac{1}{2}\{013\}_{\beta}$ . Les autres taches selon les directions  $\langle 011 \rangle_{\beta}$  présentes sur le cliché de diffraction sont dues à de la double diffraction [20]. Ces taches additionnelles en positions  $\frac{1}{2}\{013\}_{\beta}$  sont dues à la présence d'une structure orthorhombique [21]. Un cliché selon l'axe de zone  $[113]_{\beta}$  doit permettre de mettre en évidence des phases dont la présence n'est pas mise en lumière selon un axe  $[100]_{\beta}$ , telles que la phase  $\omega$ . Le cliché correspondant est montré en Figure IV-14d et e. Des taches diffuses sont visibles en  $\frac{1}{2}\langle 112 \rangle_{\beta}$  et l'une d'entre elles est mise en évidence par le profil d'intensité en Figure IV-14f. Comme présenté dans la littérature, ces taches sont dues à la phase O' [22] et correspondent à la même phase orthorhombique identifiée sur le cliché de diffraction selon un axe  $[100]_{\beta}$ . Cette phase, ainsi que sa formation, seront présentées par la suite. Par contre, aucune tache de diffraction liée à la phase  $\omega$  n'est visible.

Sélectionner la tache entourée en rouge en Figure IV-14e a permis d'obtenir l'image en champ sombre présentée en Figure IV-15. Celle-ci présente une distribution relativement homogène de nanodomains de phase O'. La taille maximale de ces précipités a été déterminée comme étant de 2 nm.

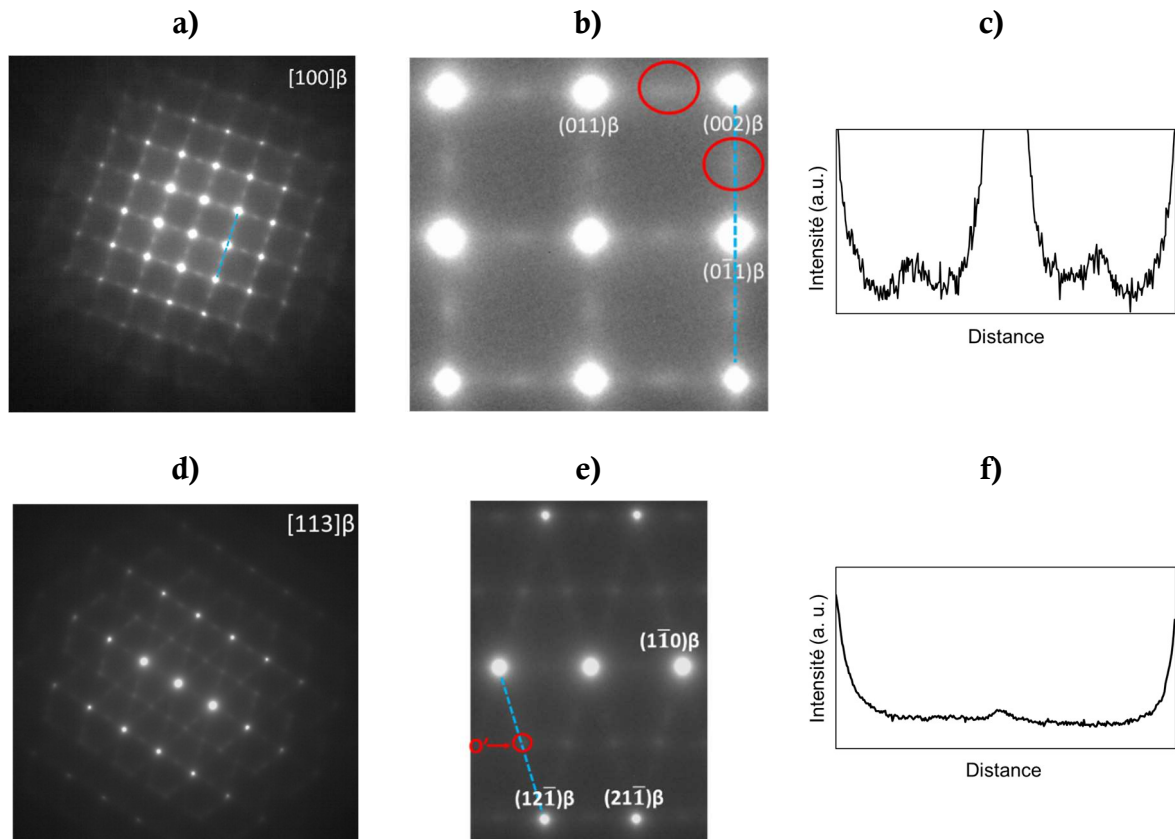


Figure IV-14 : Analyses MET de l'état recristallisé : a) cliché de diffraction selon l'axe de zone  $[100]_{\beta}$ , b) partie centrale du cliché de diffraction précédent avec des taches de diffraction entourées par des cercles rouges, c) profil d'intensité relevé selon la ligne tracée en bleu sur le cliché de diffraction, d) cliché de diffraction selon l'axe de zone  $[113]_{\beta}$ , e) partie centrale du cliché de diffraction précédent montrant une tache en  $1/2\langle 112 \rangle_{\beta}$  entourée par une cercle rouge et f) profil d'intensité relevé selon la ligne bleue tracée en pointillés sur le cliché de diffraction

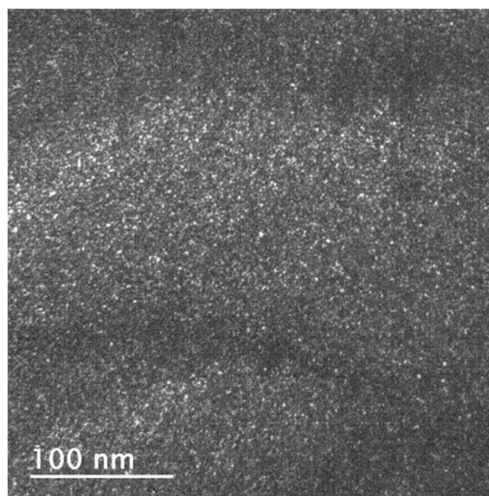


Figure IV-15 : Image en champ sombre présentant une distribution homogène de phase  $O'$



## 2. Observation de l'état recuit

Des analyses MET ont été réalisées sur l'état recuit à 290 °C durant 10 min de la nuance Ti-20Zr-10Nb-2Sn (état Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ). En raisonnant en comparatif par rapport aux analyses MET réalisées sur l'état recristallisé, cela doit permettre de déterminer l'origine des comportements observés pour les différents états du Ti-20Zr-10Nb-2Sn. Les résultats obtenus sont présentés ci-après en Figure IV-16.

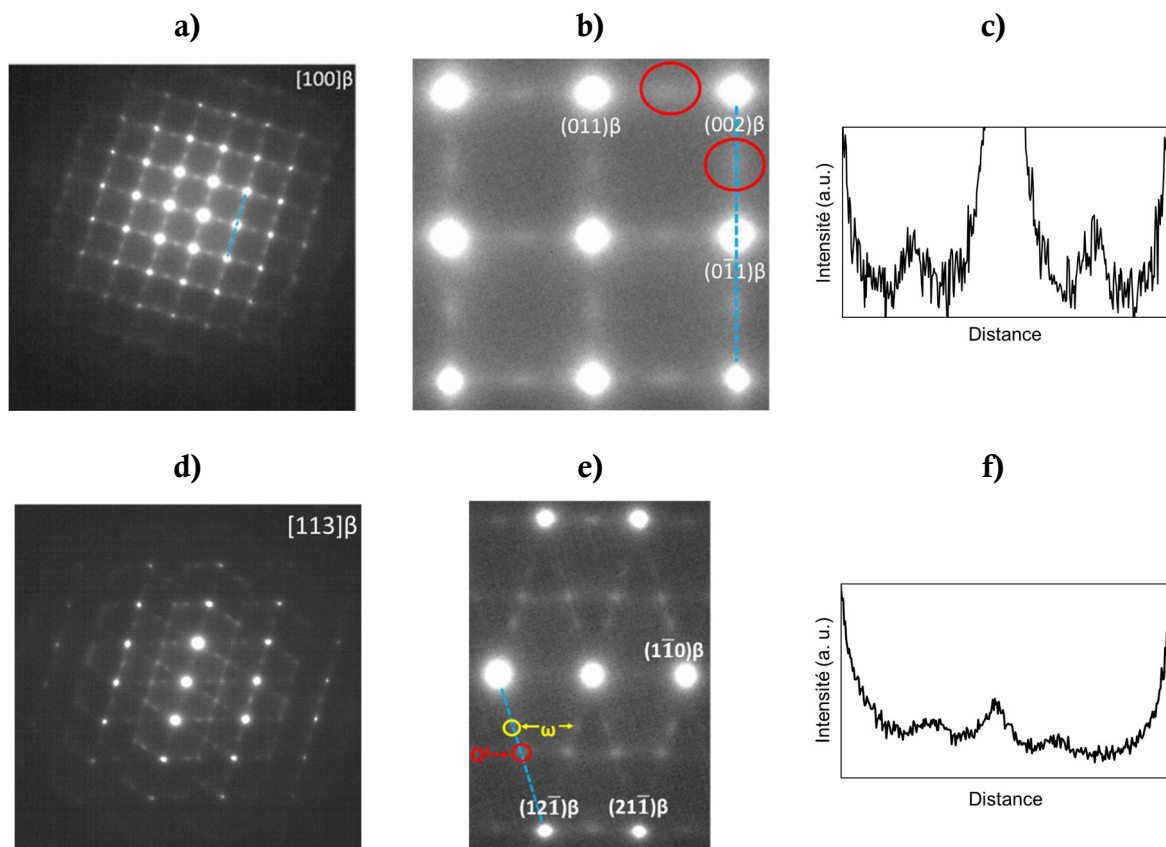


Figure IV-16 : Analyses MET de l'état Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ : a) cliché de diffraction selon l'axe de zone  $[100]_{\beta}$ , b) partie centrale du cliché de diffraction précédent avec des taches de diffraction entourées par des cercles rouges, c) profil d'intensité relevé selon la ligne tracée en bleu sur le cliché de diffraction, d) cliché de diffraction selon l'axe de zone  $[113]_{\beta}$ , e) partie centrale du cliché de diffraction précédent pour une meilleure observation et f) profil d'intensité relevé selon la ligne tracée en bleu sur le cliché de diffraction

Comme pour l'état recristallisé, le cliché de diffraction selon l'axe de zone  $[100]_{\beta}$  présenté en Figure IV-16a et b met en évidence des taches de diffraction diffuses supplémentaires selon les directions  $\langle 011 \rangle_{\beta}$ . Le profil d'intensité en Figure IV-16c met en exergue la présence de taches en

positions  $\frac{1}{2}\{013\}_\beta$ . Aucune différence par rapport au cliché de diffraction selon l'axe  $[100]_\beta$  obtenu sur l'état ST n'est constatée. Le cliché de diffraction selon l'axe de zone  $[113]_\beta$  montré Figure IV-16d et e diffère, quant à lui, de celui obtenu sur l'état ST. En plus des taches en positions  $\frac{1}{2}\langle 112 \rangle_\beta$  toujours visibles et relatives à la présence de la phase O', d'autres taches selon les directions  $\langle 112 \rangle_\beta$  sont également présentes. Cela est confirmé par le profil d'intensité en Figure IV-16f, obtenu selon la ligne bleue en pointillés présente sur le cliché de diffraction en Figure IV-16e. Ces taches sont localisées en  $1/3$  et  $2/3\langle 112 \rangle_\beta$ . Lorsqu'elles sont observées selon un axe de zone  $[113]_\beta$ , ces taches correspondent à la présence de phase  $\omega$ .

Dans le cas présent, cette phase  $\omega$  s'est formée lors du recuit à basse température. Sélectionner les taches de diffraction présentes selon la direction  $\langle 112 \rangle_\beta$  permet de mettre en évidence les précipités de la phase associée. Comme précédemment, l'image en champ sombre correspondant à la tache en  $\frac{1}{2}\langle 112 \rangle_\beta$ , entourée par un cercle rouge en Figure IV-16e, montre une distribution homogène de précipité dont la taille maximale est de 2 nm (voir Figure IV-17a). L'image en champ sombre obtenue en sélectionnant la tache entourée par un cercle jaune, sur le cliché de diffraction en Figure IV-16e, met en évidence des précipités de phase  $\omega$  isotherme. Bien qu'ils soient répartis de façon relativement homogène dans la matrice  $\beta$  environnante, ces précipités ont des tailles assez hétérogènes (voir Figure IV-17b). La taille maximale de ces précipités a été déterminée comme étant de 9 nm.

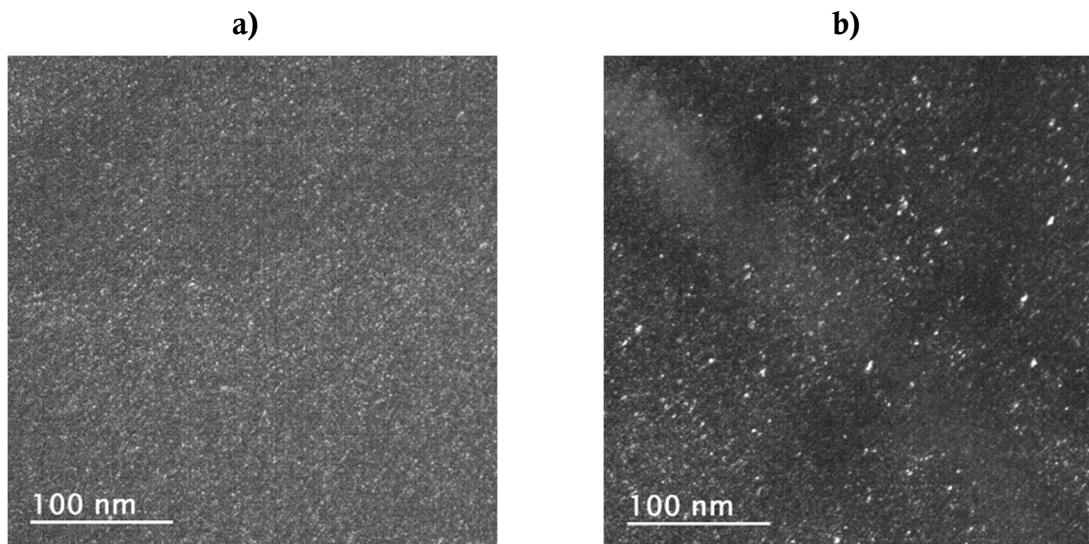


Figure IV-17 : Images en champ sombre présentant a) une distribution homogène de phase O' et b) une précipitation de phase  $\omega$  isotherme sur la même zone observée



### 3. Phase O'

Les observations au microscope électronique en transmission ont mis en exergue la présence de la phase O'. A dessein, cette phase n'a pas été présentée dans le chapitre introductif afin de suivre la logique de la présentation des résultats et de la discussion qui en découlera dans le paragraphe suivant.

Les phases martensitiques  $\alpha'$  (de structure hexagonale compacte) et  $\alpha''$  (de structure orthorhombique) se forment par un *shuffle*  $\{011\}_\beta \langle 0\bar{1}1 \rangle_\beta$  consécutif à un cisaillement  $\{11\bar{2}\}_\beta \langle 111 \rangle_\beta$  (voir Figure IV-18a). Seule l'amplitude de ce *shuffle* diffère entre ces deux phases. Il est à rappeler que la structure hexagonale compacte de la phase  $\alpha'$  peut être assimilée à une structure orthorhombique possédant un paramètre  $b = \sqrt{3}a$ . Le plan  $\{0001\}_\alpha$  présenté sur la Figure IV-18a, pour montrer la formation de la phase martensitique, peut ainsi être assimilé au plan  $\{001\}_{\alpha'}$ . Y. Zheng *et al.* ont montré que la phase O' se forme alors uniquement par un *shuffle*  $\{011\}_\beta \langle 0\bar{1}1 \rangle_\beta$  de même amplitude que pour former  $\alpha''$  mais sans cisaillement préalable, comme le montre la Figure IV-18b [20]. Cette phase possède alors le même groupe d'espace que la phase  $\alpha''$  (groupe d'espace n°63, Cmc<sub>2</sub>m).

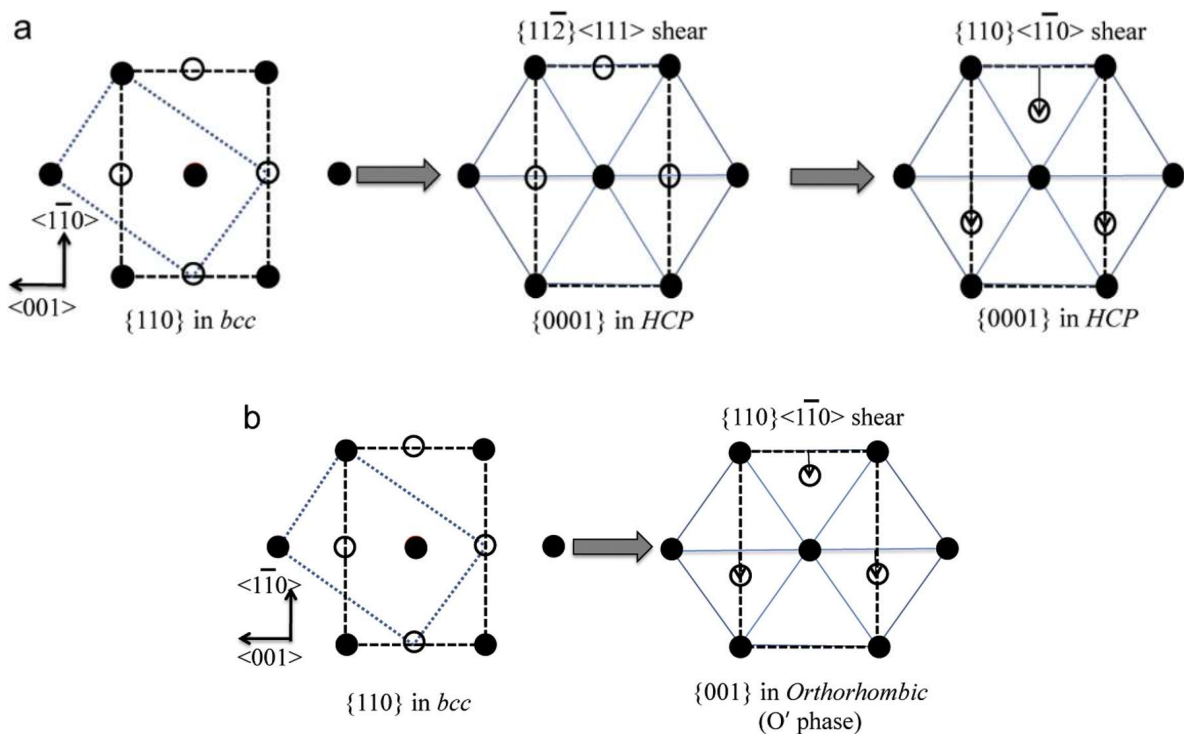


Figure IV-18 : Représentations schématiques des formations a) des phases martensitiques par la succession d'un cisaillement et d'un shuffle et b) de la phase O' via le shuffle uniquement (la formation de la phase martensitique à structure orthorhombique est similaire à celle possédant une structure hexagonale compacte, le plan  $\{0001\}_\alpha$  pouvant se ramener alors au plan  $\{001\}_{\alpha'}$ ) [20]

Les auteurs notent que la phase O' est une phase intermédiaire aux phases  $\beta$  et  $\alpha''$ . Cela vient du fait qu'une partie des mécanismes nécessaires à la formation de la phase martensitique  $\alpha''$  a déjà été réalisée. Des auteurs ont montré que sa formation est un régulateur de la phase  $\alpha''$  [21]. Lorsque le *shuffle* précède le cisaillement, le nombre de systèmes de cisaillement possibles passe de douze à deux. La formation de la martensite est donc limitée. Toutefois, lorsqu'une contrainte est appliquée, des auteurs supposent que la phase O' pourrait être un précurseur à la formation de la phase  $\alpha''$  [21]. Le réarrangement atomique étant déjà réalisé, la phase martensitique peut se former sous contrainte par l'intermédiaire de ces nanodomains de phase O'. La phase  $\alpha''$  se formerait alors à l'aide d'un chemin singulier, minimisant l'énergie du système :  $\beta \rightarrow O' \rightarrow \alpha''$ .

## V. Origine des comportements mécaniques

### 1. Etat recristallisé

Comme mis en évidence dans le chapitre III, le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST présente une texture préférentielle pour les alliages de titane  $\beta$ -métastable afin de présenter une superélasticité intéressante [24-26]. Pour autant, son comportement mécanique est celui d'un mémoire de forme comme montré en Figure IV-1a. La plateau apparaît à une contrainte faible, évaluée comme étant égale à 115 MPa. Des essais de traction menés à différents niveaux de déformation ont permis d'expliquer son origine. Comme montré en Figure IV-2 et Figure IV-3, plus la déformation imposée est importante et plus la proportion de martensite est forte. Elle se forme à partir de la phase  $\beta$ , retenue à température ambiante après la trempe. Après rupture, seule la phase martensitique est présente et toute la phase mère s'est donc transformée. Le Ti-20Zr-10Nb-2Sn à l'état recristallisé présente un comportement original à mémoire de forme basé sur une transformation martensitique non réversible induite sous la contrainte. Son effet mémoire de forme n'est donc pas dû à une réorientation de la martensite autoaccommodante de trempe, comme classiquement observé pour de tels alliages [17, 22, 23]. Il est en effet dû à la formation, sous contrainte, de martensite déjà orientée favorablement selon la direction de traction, qui accommodent la déformation de façon optimale. La contrainte à laquelle s'amorce la transformation SIM est un indicateur à prendre en considération pour comparer la stabilité des phases. Celle-ci n'est que de 115 MPa pour l'état recristallisé. A titre de comparaison, pour des alliages du même système quaternaire, la contrainte SIM oscille entre 270 MPa et 470 MPa pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn (voir chapitre III) et entre 450 MPa et 540 MPa pour le Ti-20Zr-12Nb-2Sn [27]. Ces contraintes de transformation martensitique dépendent évidemment du traitement thermique effectué. Ainsi, bien que suffisamment stable pour être maintenue à température ambiante, la phase mère est facilement transformée dans le cas du Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST. Un faible niveau de contrainte permet donc à la martensite de se former.

Elle est ensuite stabilisée et est maintenue lors de la décharge. Des cycles thermiques effectués jusqu'à 220 °C permettent alors de déstabiliser cette phase. De façon concomitante, un retour en forme de l'alliage s'effectue.

Peu d'auteurs ont fait part d'un tel comportement singulier [28, 14]. T. W. Duerig *et al.* ont étudié le Ti-10V-2Fe-3Al et auraient noté un comportement mémoire de forme à partir d'une microstructure de trempe entièrement composée de phase  $\beta$  [28]. Les auteurs ont noté la présence de phase  $\omega$  athermique à l'état recristallisé. Ils ont ainsi émis l'hypothèse que la stabilité plus ou moins importante de la phase  $\omega$  influençait directement celle de la phase mère  $\beta$  et, *a fortiori*, la contrainte de transformation SIM.

Dans le cas du Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST, des analyses MET ont été réalisées afin d'observer plus finement sa constitution microstructurale. Des précipités nanométriques de phase O' ont été mis en évidence sans par ailleurs observer de phase  $\omega$ . Cette phase O' a déjà été observée dans le cas des alliages Ti-26Nb-2Zr [20] et Ti-24Nb-4Zr-8Sn [21]. Lorsque le *shuffle* précède le cisaillement, il a été montré que le nombre de systèmes de cisaillement possibles est drastiquement réduit et la formation de la martensite est donc limitée. Toutefois, les auteurs notent que la présence de phase O' pourrait être un précurseur à la formation de la phase  $\alpha''$  sous contrainte. En outre, d'un point de vue thermodynamique, étant donné que le *shuffle* nécessaire à la formation de la phase fille est déjà réalisé, il peut être souligné que la phase  $\beta$  n'est pas suffisamment stable à température ambiante pour être totalement maintenue. D'ailleurs, au travers des analyses effectuées au MET, de très fines aiguilles de martensite de trempe ont été parfois observées comme le montre la Figure IV-13a. Ce résultat prouve bien l'instabilité de la phase mère à température ambiante. Ainsi, une faible contrainte est suffisante pour transformer la phase  $\beta$  en  $\alpha''$ , alors énergétiquement plus stable à température ambiante. Partant de ce postulat, il paraît cohérent que le comportement de cet état soit mémoire de forme.

## 2. Etat recuit

Le chapitre III a mis en exergue le fait qu'aucune différence d'ordre microstructurale n'était visible en microscopie optique et DRX entre les états Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST et Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ avant déformation. Toutefois, la phase mère  $\beta$  est davantage stabilisée par un recuit et le comportement de l'alliage devient alors superélastique par le fait que la transformation martensitique induite sous contrainte est réversible dans ce cas. Des analyses MET ont permis d'étudier plus finement la constitution microstructurale de nos alliages. Aucune différence n'est visible entre les clichés de diffraction selon l'axe de zone  $[100]_{\beta}$  de l'état recristallisé (voir Figure IV-14a et b) et de l'état recuit (voir Figure IV-16a et b). La phase O' est aussi observée après recuit et est bien mise en évidence par le profil d'intensité en Figure IV-16c. Les clichés de diffraction

selon l'axe de zone  $[113]_{\beta}$  ont, quant à eux, permis d'observer une différence entre les deux états. La phase  $\omega$  isotherme a été mise en évidence dans l'état Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ (voir Figure IV-16d, e et f) alors qu'elle est absente dans l'état Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST.

En 2014, A. Ramalohary *et al.* ont rapporté une méthode singulière afin d'obtenir un comportement superélastique pour le Ti-24Nb-0,5Si [14]. Après recristallisation, l'état présente une microstructure entièrement martensitique associée à un comportement mémoire de forme. Un recuit à basse température réalisé sur l'état recristallisé a alors permis à l'alliage d'arborer un comportement superélastique à partir d'une microstructure entièrement  $\beta$ . Des analyses MET après recuit ont également montré que la phase  $\omega$  isotherme avait précipité. Les auteurs ont alors émis l'hypothèse qu'une précipitation fine de phase  $\omega$  isotherme pouvait s'avérer appropriée afin d'enrichir la matrice  $\beta$  en éléments bétagènes par déplétion. De nombreux auteurs, comme T. W. Duerig *et al.*, ont aussi rapporté ce phénomène [28]. Cette théorie s'avère cohérente dans le cas du Ti-20Zr-10Nb-2Sn étudié. La précipitation de phase  $\omega$  isotherme constatée permet d'expliquer l'augmentation de la contrainte de transformation martensitique induite sous contrainte au travers de l'augmentation de la stabilité de la phase mère. L'enrichissement de la matrice en éléments bétagènes induit, de façon inhérente, l'instabilité de la phase martensitique  $\alpha''$  à être maintenue à température ambiante. Cette instabilité permet alors à la transformation SIM inverse de se produire lors de la décharge. Des auteurs ont également souligné le fait que le gradient de concentration en éléments bétagènes au sein de la matrice  $\beta$ , du fait de la formation de la phase  $\omega$ , est une zone préférentielle à la germination de la phase  $\alpha''$ , facilitant la transformation SIM [30]. Contrairement aux hypothèses formulées par Y. Cui *et al.* [31] et S. Cai *et al.* [32], il apparaît donc que le rôle inhibiteur de l'étain sur la formation de la phase  $\omega$  ne soit pas suffisant dans le cas du Ti-20Zr-10Nb-2Sn pour éviter l'apparition de la phase  $\omega_{iso}$  lors d'un recuit.

Une autre hypothèse, autre que celle basée sur la précipitation de phase  $\omega$  isotherme, expliquant l'augmentation de la stabilité de la phase  $\beta$  a été soulevée par N. L. Church *et al.* [33]. Après une mise en solution suivie d'une trempe à l'eau, les auteurs ont noté que le Ti-24Nb-4Zr-8Sn présentait une microstructure biphasée  $\beta+\alpha''$ . Après plusieurs mesures en DSC (pour *Differential Scanning Calorimetry*) au chauffage et au refroidissement, les auteurs ont noté une stabilisation de la phase mère à température ambiante. Pour autant, des analyses au MET n'ont pas révélé la présence de phase  $\omega$  isotherme dans le cas du Ti-24Nb-4Zr-8Sn après recuit. Les auteurs ont donc soulevé l'hypothèse que les contraintes internes avaient un impact prépondérant dans cet alliage. Lorsqu'elles se dissipent lors d'un recuit, la phase mère  $\beta$  est stabilisée. Cette théorie peut aussi expliquer le comportement observé pour le Ti-20Zr-10Nb-2Sn. En effet, à l'état recristallisé, lorsqu'une contrainte est appliquée, la phase martensitique est comme piégée et stabilisée par le niveau de contraintes résiduelles de l'alliage. Ces dernières n'autorisent donc pas la transformation martensitique inverse et aucun retour superélastique n'est possible. Bien qu'ils ne l'aient pas directement observé, N. L. Church *et al.* ont évoqué ce point. Ainsi, dans le cas du Ti-20Zr-10Nb-2Sn, le comportement superélastique apparaît dès lors que les contraintes internes ont

pu être relaxées lors d'un recuit consécutif à la mise en solution. Dans ces conditions, la stabilité de la phase mère est augmentée. De nombreuses études ont également mis en évidence le fait que la phase  $\omega$  peut se former lorsque des contraintes internes importantes sont exercées. Cela est tout particulièrement vrai lorsqu'il s'agit de contraintes de compression [34, 35]. Lors du recuit, une action concomitante entre la formation de la phase  $\omega_{\text{iso}}$  et la relaxation des contraintes internes permettrait d'expliquer l'augmentation de la stabilité de la phase  $\beta$  et, *a fortiori*, le comportement superélastique qui s'ensuit.

## VI. Conclusion

Des essais de traction menés à différents niveaux de déformation sur l'état recristallisé du Ti-20Zr-10Nb-2Sn ont permis de suivre l'évolution de sa séquence de déformation. A partir d'une microstructure identifiée en DRX et en microscopie optique comme entièrement  $\beta$ , ces essais ont révélé une proportion d'autant plus importante en phase fille martensitique que la déformation appliquée est élevée. Induite sous contrainte, cette phase martensitique est stable et n'est pas réversible à la décharge. Bien qu'une transformation SIM s'opère dans l'alliage, et ce à partir d'une microstructure entièrement  $\beta$ , le comportement de cet état est à mémoire de forme. Cela diffère drastiquement de ce qui est conventionnellement observé pour les alliages de titane  $\beta$ -métastable [36-38]. Des analyses EBSD réalisées sur les états recristallisés et déformés à 2% et 4% ont permis d'étudier les variantes qui se forment préférentiellement afin d'accommoder la déformation. Globalement, il ressort que les grains  $\beta$  dont l'orientation s'éloigne de la direction préférentielle  $\langle 110 \rangle_{\beta}$  se transforment en plusieurs variantes de martensite. Majoritairement, il s'agit des variantes qui, théoriquement, maximisent la déformation engendrée par la transformation martensitique sous traction. Dans tous les cas, les grains favorablement orientés selon  $\langle 110 \rangle_{\beta}$ , quant à eux, forment prioritairement la variante qui maximise la déformation sous traction. Ensuite, à partir de 4%, des variantes de compression apparaissent. Ce résultat peut s'expliquer par une accommodation de champs de contraintes adverses engendrés par la sollicitation sous traction.

Bien que la phase martensitique  $\alpha''$  soit stabilisée à température ambiante après déformation, une montée en température au-delà de  $A_f$  a permis de la déstabiliser entièrement pour des déformations appliquées allant de 1% à 5%. L'effet mémoire de forme de l'état recristallisé du Ti-20Zr-10Nb-2Sn a ainsi été vérifié. L'effet stabilisateur de la déformation sur la martensite a été observé avec une augmentation progressive des températures  $A_s$  et  $A_f$  en fonction de la déformation appliquée. Après retour en forme, la microstructure  $\beta$  initiale est restaurée et un comportement superélastique est cette fois visible.

Des observations au MET ont été menées sur les états Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST et Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ. Il apparaît qu'une phase intermédiaire aux phases  $\beta$  et  $\alpha''$  s'est

formée après le traitement de mise en solution. De façon concomitante, il est montré que la formation de cette phase limite celle de la phase martensitique. Cette phase O' se forme par un *shuffle*  $\{011\}_\beta \langle 0\bar{1}1 \rangle_\beta$ . Ce mécanisme, lorsqu'il est consécutif à un cisaillement  $\{11\bar{2}\}_\beta \langle 111 \rangle_\beta$ , conduit à la formation de la phase  $\alpha''$ . La présence de cette phase intermédiaire O' témoigne de l'instabilité de la phase  $\beta$  à être maintenue à température ambiante. Après recuit, la présence de phase  $\omega$  isotherme a été observée. Cette phase est connue pour augmenter, par déplétion, la stabilité de la phase  $\beta$ . Cela pourrait ainsi expliquer l'obtention d'un comportement superélastique après recuit. Le recuit pourrait également s'accompagner d'une relaxation des contraintes et ainsi augmenter la stabilité de la phase mère vis-à-vis de la phase fille [33].

## Références bibliographiques

1. Y. W. Chai, H. Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki. Self-accommodation in Ti-Nb shape memory alloys. *Acta materialia*. 2009, vol. 57, p. 4054-4064.
2. C. Zhang. Thèse de doctorat. *Crystallographic study on microstructure and martensitic transformation of NiMnSb meta-magnetic multi-fonctional alloys*. Science des Matériaux. Université de Lorraine. 2017.
3. M. Tahara, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki. Lattice modulation and superelasticity in oxygen-added  $\beta$ -Ti alloys. *Acta Materialia*. 2011, vol. 59, p. 6208-6218.
4. J. J. Jonas, S. Mu, T. Al-Samman, G. Gottstein, L. Jiang, E. Martin. The role of the strain accommodation during the variant selection of primary twins in magnesium. *Acta Materialia*. 2011, vol. 59, p. 2046-2056.
5. B. D. Bishoyi, R. K. Sabat, J. Sahu, S. K. Sahoo. Effect of temperature on microstructure and texture evolution during uniaxial tension of commercially pure titanium. *Materials Science & Engineering A*. 2017, vol. 703, p. 399-412.
6. E. Bertrand, P. Castany, Y. Yang, E. Menou, T. Gloriant. Deformation twinning in the full- $\alpha''$  martensitic Ti-25Ta-20Nb shape memory alloy. *Acta Materialia*. 2016, vol. 105, p. 94-103.
7. H. Tobe, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, T. H. Nam, S. Miyazaki. Effect of Nb content on deformation behavior and shape memory properties of Ti-Nb alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013, vol. 577, p. 435-438.
8. N. Chen, H. Kou, Z. Wu, F. Qiang, C. Wang, J. Li, J. M. Molina-Aldareguia. Stress-induced  $\alpha''$  martensitic phase transformation and martensitic twinning in a metastable  $\beta$  titanium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021, vol. 859, p. 157809.
9. A. Roth, M. A. Lebyodkin, T. A. Lebedkina, J. S. Lecomte, T. Richeton, K. E. K. Amouzou. Mechanisms of anisotropy of mechanical properties of  $\alpha$ -titanium in tension conditions. *Materials Science & Engineering A*. 2014, vol. 596, p. 236-243.
10. X. Wang, L. Jiang, A. Luo, J. Song, Z. Liu, F. Yin, Q. Han, S. Yue, J. J. Jonas. Deformation of twins in a magnesium alloy under tension at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, vol. 594, p. 44-47.
11. S. Rawat, N. Mitra. Evolution of tension twinning in single crystal Ti under compressive uniaxial strain conditions. *Computational Materials Science*. 2018, vol. 141, p. 302-312.
12. P. Ye, J. Yao, B. Wang, H. Liu, L. Deng, C. Wang, J. Chen, Q. Li. A comparative study between  $\{11-22\}$  twinning and  $\{10-12\}$  twinning variant selection mechanisms during uniaxial compression in pure titanium. *Materials Characterization*. 2020, vol. 162, p. 110188.

13. C. Xiong, L. Yao, B. Yuan, W. Qu, Y. Li. Strain induced martensite stabilization and shape memory effect of Ti-20Zr-10Nb-4Ta alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2016, vol. 658, p. 28-32.
14. V. A. Chernenho, J. Pons, E. Cesari, I. K. Zsimechuk. Transformation behaviour and martensite stabilization in the ferromagnetic Co-Ni-Ga Heusler alloy. *Scripta Materialia*. 2004, vol. 50, p. 225-229.
15. X. Song, C. Xiong, F. Zhang, Y. Nie, Y. Li. Strain induced martensite stabilization in  $\beta$  Ti-Zr-Nb shape memory alloy. *Materials Letters*. 2020, vol. 259, p. 126914.
16. P. J. S. Buenconsejo, H. Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyasaki. Shape memory behavior of Ti-Ta and its potential as a high-temperature shape memory alloy. *Acta Materialia*. 2009, vol. 57, p. 1068-1077.
17. H. Y. Kim, J. I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyasaki. Effect of thermo-mechanical treatment on mechanical properties and shape memory behaviour of Ti-(26-28) at. %Nb alloys. *Materials Science and Engineering A*. 2006, vol. 438-440, p. 839-843.
18. D. Banerjee, K. Muraleedharan, J. L. Strudel. Substructure in titanium alloy martensite. *Philosophical Magazine A*. 1998, vol. 77, p. 299-323.
19. E. Bertrand. Thèse de Doctorat. *Elaboration et caractérisation d'alliages biocompatibles Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques et à mémoire de forme*. Rennes : Institut National des Sciences Appliquées. 2011.
20. Y. Zheng, R. E. A. Williams, S. Nag, R. Banerjee, H. L. Fraser, D. Banerjee. The effect of alloy composition on instabilities in the beta phase of titanium alloys. *Scripta Materialia*. 2016, vol. 116, p. 49-52.
21. Q. Liang, D. Wang, Y. Zheng, S. Zhao, Y. Gao, Y. Hao, R. Yang, D. Banerjee, H. L. Fraser, Y. Wang. Shuffle-nanodomain regulated strain glass transition in Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy. *Acta Materialia*. 2020, vol. 186, p. 415-424.
22. C. Xiong, L. Yao, B. Yuan, W. Qu, Y. Li. Strain induced martensite stabilization and shape memory effect of Ti-20Zr-10Nb-4Ta alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2016, vol. 658, p. 28-32.
23. P. Xue, Y. Li, F. Zhang, C. Zhou. Shape memory effect and phase transformations of Ti-19.5Zr-10Nb-0.5Fe alloy. *Scripta Materialia*. 2015, vol. 101, p. 99-102.
24. S. Li, T. Nam. Superelasticity and tensile strength of Ti-Zr-Nb-Sn alloys with high Zr content for biomedical applications. *Intermetallics*. 2019, vol. 112, p. 106545.
25. J. J. Gao, I. Thibon, D. Laille, P. Castany, T. Gloriant. Influence of texture and transformation strain on the superelastic performance of a new Ti-20Zr-3Mo-3Sn alloy. *Materials Science & Engineering A*. 2019, vol. 762, p. 138075.
26. J. Fu, H. Y. Kim, S. Miyasaki. Effect of annealing temperature on microstructure and superelastic properties of a Ti-18Zr-4.5Nb-3Sn-2Mo alloy. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2017, vol. 65, p. 716-723.



27. J. J. Gao, I. Thibon, P. Castany, T. Gloriant. Effect of grain size on the recovery strain in a new Ti-20Zr-12Nb-2Sn superelastic alloy. *Materials Science & Engineering: A*. 2020, vol. 793, p. 139878.
28. T. W. Duerig, J. Albrecht, D. Richter, P. Fischer. Formation and reversion of stress induced martensite in Ti-10V-2Fe-3Al. *Acta materialia*. 1982, vol. 30, p. 2161-2172.
29. A. Ramalohary, P. Castany, P. Laheurte, F. Prima, T. Gloriant. Superelastic property induced by low-temperature heating of a shape memory Ti-24Nb-0.5Si biomedical alloy. *Scripta Materialia*. 2014, vol. 88, p. 25-28.
30. Y. Ohmori, T. Ogo, K. Nakai, S. Kobayashi. Effects of omega-phase precipitation on  $\beta$  to  $\alpha$  and  $\alpha''$  transformations in a metastable beta titanium alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2001, vol. 312, p. 680-687.
31. Y. Cui, Y. Li, K. Luo, H. Xu. Microstructure and shape memory effect of Ti-20Zr-10Nb alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2010, vol. 527, p. 652-656.
32. S. Cai, L. Wang, J. E. Schaffer, J. Gao, Y. Ren. Influence of Sn on martensitic beta Ti alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2019, vol. 743, p. 764-772.
33. N. L. Church, C. E. P. Talbot, N. G. Jones. On the influence of the thermal history on the martensitic transformation in Ti-24Nb-4Zr-8Sn (wt %). *Shape Memory and Superelasticity*. 2021, vol. 7, p. 166-178.
34. E. Sakedai, M. Shimoda, H. Nishizawa, Y. Nako. Nucleation of beta to omega phase transformation in beta-type Ti-Mo alloys. *Materials Transactions*. 2011, vol. 52, p. 324-330.
35. B. Chen, W. Sun. Omega transitional structure associated with  $\{112\}\langle 111\rangle$  deformation twinning in a metastable beta Ti-Nb alloy, revealed by atomic resolution high-angular dark-field scanning transmission electron microscopy. *Journal of alloys and compounds*. 2018, vol. 766, p. 123-130.
36. C. Xiong, Y. Li, J. Zhang, Y. Wang, W. Qu, Y. Ji, L. Cui, X. Ren. Superelasticity over a wide temperature range in metastable  $\beta$ -Ti shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021, vol. 853, p. 157090.
37. S. Li, Y. W. Kim, M. S. Choi, T. H. Nam. Microstructure, mechanical and superelastic behaviors in Ni-free Ti-Zr-Nb-Sn shape memory alloy fibers prepared by rapid solidification processing. *Materials Science and Engineering: A*. 2020, vol. 782, p. 139283.
38. S. Li, M. S. Choi, T. H. Nam. Role of fine nano-scaled isothermal omega phase on the mechanical and superelastic properties of a high Zr-containing Ti-Zr-Nb-Sb shape memory alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2020, vol. 782, p. 139278.

# Chapitre V : Etude comparative de la tenue en fatigue des alliages

<b>I. Introduction .....</b>	<b>167</b>
<b>II. Intérêts des essais de fatigue.....</b>	<b>167</b>
<b>III. Les états superélastiques .....</b>	<b>170</b>
1. Courbe de déformation maximale – nombre de cycles.....	170
2. Evolution du comportement mécanique .....	171
3. Faciès à rupture.....	176
<b>IV. Les états à forte élongation .....</b>	<b>179</b>
1. Courbe de déformation maximale – nombre de cycles.....	179
2. Evolution du comportement mécanique .....	180
3. Faciès à rupture.....	183
<b>V. Conclusion .....</b>	<b>185</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>186</b>



## I. Introduction

Les chapitres III et IV ont permis de mettre en exergue les stratégies thermomécaniques employées sur les différentes nuances issues du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn afin de stabiliser la phase  $\beta$ . Ils s'attellent à corréler les comportements mécaniques des différents états obtenus avec leurs microstructures. Certains états pour lesquels la phase mère est suffisamment stabilisée à température ambiante arborent une superélasticité intéressante. Le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT présente ainsi une déformation recouvrable maximale de près de 4,7% et le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ peut recouvrer une déformation maximale de 3,2%. Egalement, issu du système ternaire Ti-Mo-Nb, le Ti-8Mo-16Nb-ST montre un comportement particulier par rapport aux états Ti-Zr-Nb-Sn. De façon concomitante, une transformation de phase  $\beta \rightarrow \alpha'$  s'opère ainsi qu'un maillage massif. Cet effet TRIP-TWIP permet au Ti-8Mo-16Nb-ST d'arborer une ductilité importante avec un allongement à la rupture de 48%.

Pour le moment, le comportement mécanique des différents états n'a été analysé qu'au travers d'essais de traction quasi-statique. Ces essais ne suffisent pas, à eux seuls, à dimensionner une pièce. Pour ce faire, évaluer l'évolution des propriétés des matériaux en se rapprochant des conditions d'utilisations est nécessaire. En vue de réaliser des stents auto-extensibles ou montés sur ballonnet gonflant, analyser la durabilité des états métallurgiques prend ainsi tout son sens. En effet, les stents implantés dans l'organisme sont soumis à des chargements radiaux cycliques du fait des contractions artérielles inhérentes à la pression sanguine [1].

Une caractérisation mécanique en dynamique est nécessaire afin d'évaluer la durée de vie des états. Des essais de fatigue oligocyclique ont donc été entrepris. Les états superélastiques Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT et Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ seront ainsi comparés et discutés par rapport à l'alliage de Nitinol utilisé pour la fabrication de stents auto-extensibles. L'état Ti-8Mo-16Nb-ST sera, quant à lui, comparé à l'alliage de Co-Cr utilisé pour la fabrication de stents montés sur ballonnet gonflant.

## II. Intérêts des essais de fatigue

De nombreux incidents, comme l'accident de Meudon en 1842 [2], ont rendu l'étude du phénomène de fatigue indispensable à l'évaluation de la tenue d'un matériau et d'une pièce en fonctionnement.

La fatigue peut se définir comme une détérioration d'un matériau sous l'effet de sollicitations cycliques [3]. L'étude des matériaux sous chargement dynamique est d'autant plus nécessaire que la contrainte à rupture en fatigue est largement inférieure à celle obtenue sous

chargement monotone. Cela peut donc totalement conditionner l'utilisation d'une pièce. Une succession de mécanismes s'opère et modifie les propriétés locales du matériau. L'apparition et le développement spatial de déformations inélastiques dans les grains, avec le mouvement de dislocations par exemple, est le principal mécanisme responsable de l'amorce des fissures.

D'ailleurs, plutôt que de différencier les régimes oligocyclique et polycyclique en termes de durée de vie, ils peuvent être différenciés par l'étendue du développement de ces déformations inélastiques. Ce développement spatial est inhérent à l'amplitude de sollicitations. Ainsi, en fatigue polycyclique, ces déformations s'opèrent à l'échelle mésoscopique des grains. En fatigue oligocyclique, pour des chargements plus importants, ils interviennent à l'échelle des grains et peuvent s'étendre à l'échelle macroscopique de l'échantillon [2]. La Figure V-1 rend compte de la différence entre les deux types de sollicitations sur la plasticité engendrée au sein du matériau.

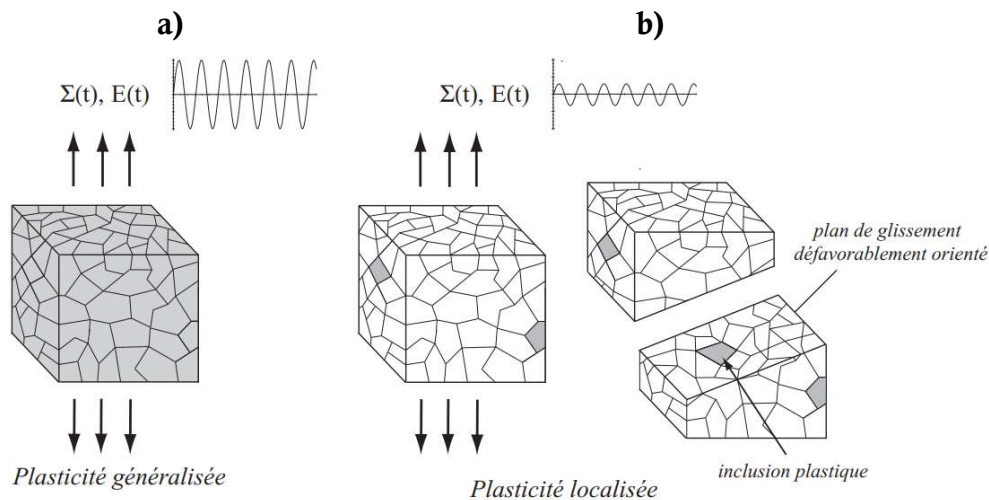


Figure V-1 : Représentations schématiques de la plasticité engendrée dans le matériau en a) fatigue oligocyclique et b) fatigue polycyclique

Nombreuses sont les études qui rendent compte des propriétés en fatigue du Nitinol, tant ce matériau est actuellement utilisé. Selon J. Van Humbeeck [4], l'étude du Nitinol en fatigue peut être classée selon trois catégories. De prime abord, la fatigue structurelle s'attelle à expliquer l'origine de la diminution progressive de la capacité du matériau à résister à un chargement cyclique. La fatigue fonctionnelle correspond à l'évolution, en fonction des cycles, des propriétés inhérentes à l'alliage comme sa déformation recouvrable dans le cas d'un alliage superélastique [5]. Enfin, la fatigue qualifiée de thermique correspond à une modification des températures de transformation de phase de l'alliage lorsqu'il est soumis à des cycles thermiques [6].

Les essais contrôlés en contraintes sont tout à fait communs dans le cas du Nitinol [7, 8]. Cet alliage ayant vocation à être employé pour des applications biomédicales du fait de sa forte déformation recouvrable, les essais contrôlés en déformation sont aussi prépondérants dans la

littérature [9, 10]. La plupart des études s'attellent à étudier le comportement du Nitinol en fatigue polycyclique [8, 11]. Toutefois, ces études semblent s'éloigner de l'intérêt premier des alliages superélastiques. Ces alliages ont en effet pour vocation première de pouvoir fortement se déformer et de recouvrer leur forme d'origine. Ainsi, étudier de forts niveaux de déformation pour des applications biomédicales semble plus judicieux. Certains auteurs, comme Miyazaki *et al.* [12] et Kim *et al.* [13], ont par exemple entrepris des essais de fatigue contrôlés en déformation sur des alliages Ni-Ti à différentes températures, et ce pour des amplitudes de déformation maximale de 3%. Ces deux études confirment une augmentation d'autant plus importante de la durée de vie des alliages Ni-Ti que la température d'essai est faible.

Parmi les alliages de titane très utilisé dans l'aéronautique et le médical, l'alliage Ti-6Al-4V biphasé  $\alpha+\beta$  fait également l'objet de nombreuses études en fatigue [14-16]. Certains auteurs, comme Z. Wu *et al.*, ont ainsi remarqué qu'une proportion adaptée de phase  $\alpha$  améliore significativement la résistance en fatigue [17]. Pour des applications aéronautiques, d'autres alliages de titane  $\beta$ , ou faiblement biphasé, à forte résistance mécanique arborent également un intérêt certain. Toutes les études menées prouvent qu'un contrôle minutieux de la microstructure est essentiel afin d'obtenir une amélioration de la tenue en fatigue. Notamment, si elle apparaît, la précipitation de phase  $\alpha$  se doit d'être fine et homogène [18]. Ainsi, sur l'alliage Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe, X. Shi *et al.* ont rapporté une amélioration des propriétés en fatigue de l'alliage à partir d'un double recuit [19]. Les alliages de titane  $\beta$  peuvent ainsi être très compétitifs par rapport au Ti-6Al-4V [20].

Concernant les alliages de titane  $\beta$ -métastable superélastiques, les études en fatigue sont plus récentes. D'ailleurs, rares sont les études qui tendent à mener une véritable analyse comparative entre l'évolution des propriétés des alliages de titane  $\beta$ -métastable en fatigue par rapport à celles de matériaux actuellement utilisés dans le secteur du biomédical. Pour autant, ce type d'études est primordial afin de comparer les matériaux entre eux. Cela est d'autant plus important dans le cas d'essais sous sollicitations cycliques tant les conditions initiales des essais peuvent varier d'une étude à l'autre (dimension des éprouvettes, température d'essai, équipements, type et amplitude de chargement, fréquence imposée, *etc.*). Ainsi, S. J. Li *et al.* ont étudié la tenue en fatigue de l'alliage Ti-24Nb-4Zr-7,6Sn superélastique par rapport au Ti-6Al-4V ELI [21]. L'alliage de titane  $\beta$ -métastable présente alors une durée de vie bien supérieure à l'alliage biphasé  $\alpha+\beta$ . Evidemment, pour l'alliage superélastique, du fait de sa transformation martensitique réversible, les mécanismes de plasticité s'amorcent bien moins rapidement que dans le cas de l'alliage Ti-6Al-4V ELI. Cela contribue à la bonne tenue en fatigue du Ti-24Nb-4Zr-7,6Sn. De plus, les auteurs soulignent l'intérêt de la transformation SIM inverse afin de relaxer les contraintes induites lors de l'essai et, *a fortiori*, de retarder l'apparition et la propagation des fissures. Au laboratoire, une étude comparant plusieurs alliages de titane  $\beta$ -métastable superélastiques par rapport à un alliage Ni-Ti superélastique a été menée [22]. C'est dans ce prolongement que les travaux du présent chapitre s'inscrivent.

Comme décrit dans le chapitre II, le niveau de déformation des alliages de titane  $\beta$ -métastable étant le principal critère pris en considération pour leurs utilisations, les essais de fatigue conduits sont des essais de fatigue oligocyclique contrôlés en déformation traction-traction. Ceux-ci sont plus sévères que les essais en traction-compression, notamment dans le cas du Nitinol [8]. Les sollicitations correspondent à une phase de chargement jusqu'à atteindre la déformation fixée et une phase de déchargement qui correspond à une valeur seuil fixée à 20 MPa. Fixer une valeur minimale en contrainte plutôt qu'une valeur seuil minimale en déformation permet d'éviter le flambage des éprouvettes. Cela permet aussi de suivre l'évolution de la déformation recouvrable. La durée de vie des alliages et l'évolution de leurs réponses mécaniques seront présentées. Egalement, des fractographies ont été réalisées et permettront de présenter les faciès à rupture des différents états métallurgiques.

### III. Les états superélastiques

#### 1. Courbe de déformation maximale – nombre de cycles

En Figure V-2 sont présentés les résultats correspondant à la durée de vie des états superélastiques, et ce selon le niveau de déformation maximale appliquée (0,5%, 1%, 1,5%, 2%, 3% et 4%). Pour les alliages présentés (deux nuances Ti-Zr-Nb-Sn et le Nitinol comme référence), la transformation martensitique se produit à environ 1% de déformation comme cela a été mis en évidence lors des essais de traction présentés dans le chapitre III.

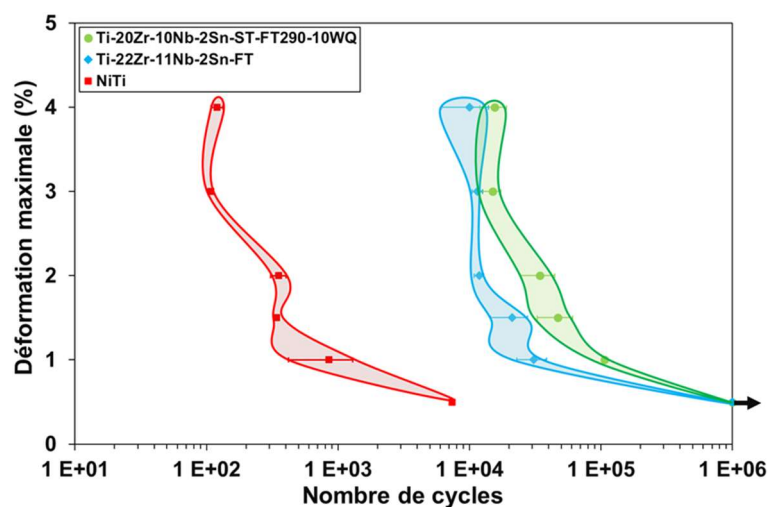


Figure V-2 : Courbes présentant la durée de vie des trois alliages superélastiques étudiés en fatigue oligocyclique (les zones colorées font état de la dispersion des résultats et sont utilisées afin de guider l'œil)

Au vu des résultats obtenus, en termes de durée de vie, une distinction est clairement visible entre les alliages Ti-Zr-Nb-Sn et le Nitinol. Les alliages de titane  $\beta$ -métastable ont des durées de vie bien supérieures à celle du Ni-Ti, et ce quelle que soit la déformation maximale imposée. Le comportement du Nitinol en fatigue a déjà été étudié et nombreuses sont les publications qui montrent son caractère fragile et faiblement tenace [23, 24]. Des études attribuent d'ailleurs le caractère fragile du Nitinol en fatigue à l'apparition de la phase R à faibles niveaux de déformation [22]. Les deux alliages  $\beta$ -métastable Ti-Zr-Nb-Sn présentent, quant à eux, des comportements similaires avec une forte tenue en fatigue. D'ailleurs, la durée de vie la plus élevée du Ni-Ti (à 0,5% de déformation imposée) est inférieure à la durée de vie la plus faible pour les alliages de titane  $\beta$ -métastable (à 4% de déformation appliquée). Bien que cette tendance soit confortée et corroborée par de précédentes études [22, 25], ce résultat doit toutefois être nuancé. Dans le cas présent, il se pourrait que la faible durée de vie du Ni-Ti soit en partie due à un écrouissage initial important de l'alliage.

Les courbes de durée de vie en fonction de la déformation imposée pour les alliages à l'étude présentent toutefois des allures semblables. Pour les trois alliages, de 1,5% à 4% de déformation appliquée, leurs durées de vie s'avèrent peu sensibles à la déformation imposée. Comme rapporté dans la littérature, la transformation SIM peut induire un tel phénomène [23]. A 1% de déformation appliquée, la durée de vie est un peu plus élevée. A ce niveau de déformation, la contrainte appliquée est sensiblement égale à la contrainte critique activant la transformation martensitique. On peut donc conclure que, pour ces alliages, la durée de vie en fatigue est très affectée par la transformation martensitique et que c'est celle qui se produit dans le Ni-Ti qui est la plus néfaste. A 0,5% de déformation, tous les alliages présentent des durées bien supérieures à celles obtenues pour les niveaux allant de 1% à 4% de déformation appliquée. Pour les alliages Ti-Zr-Nb-Sn, aucune rupture ne survient et le *run out*, fixé à  $10^6$  cycles, est atteint. Pour ce taux de déformation, la contrainte critique engendrant la transformation martensitique n'est pas censée être atteinte, ce qui démontre bien le rôle néfaste d'une transformation martensitique sur la durée de vie en fatigue.

La tenue en fatigue des alliages Ti-Zr-Nb-Sn étudiés les rend compétitifs par rapport à l'alliage Ni-Ti de référence. Il est aussi à noter que le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ arbore une tenue en fatigue sensiblement supérieure à celle de l'état Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT.

## 2. Evolution du comportement mécanique

Sous sollicitation cyclique, l'accumulation irréversible de changements structuraux peut modifier la réponse mécanique de l'alliage. Cette partie présente ce phénomène pour les trois alliages superélastiques. Tout d'abord, pour des cycles de déformation maximale appliquée de 2%, l'évolution du comportement superélastique est présentée en Figure V-3.



Ainsi, à 2% de déformation maximale appliquée, le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ présente une forte détérioration de son comportement superélastique (voir Figure V-3a). Cet état est capable de recouvrer sa forme initiale jusqu'au 100<sup>e</sup> cycle. Ensuite, les mécanismes de déformation plastique qui s'opèrent dans l'alliage détériorent la déformation recouvrable et la déformation résiduelle augmente graduellement. Peu avant de rompre, l'éprouvette ne recouvrait alors plus que 1,15% de déformation sur les 2% de déformation appliquée.

*A contrario*, le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT et le Nitinol recouvrent sensiblement leurs états initiaux pour une déformation appliquée de 2% (voir respectivement en Figure V-3b et c). Une faible déformation résiduelle est effectivement visible, par exemple pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT à partir d'une sollicitation supérieure à 10<sup>4</sup> cycles. Leurs comportements superélastiques sont donc nettement plus stables sous sollicitations cycliques que celui du Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ. Cela est tout particulièrement vrai pour l'état Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT dont la durée de vie est du même ordre de grandeur que celle du Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ. Des mécanismes de déformation plastique de plus faible intensité semblent ainsi intervenir dans l'état Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT par rapport à l'état Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ. La déformation recouvrable du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT se détériore, en effet, très faiblement pour des essais à 2% de déformation maximale imposée. L'amplitude de la déformation subie par l'alliage au cours des cycles est donc relativement constante, contrairement à l'état Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ. La durée de vie supérieure de l'état Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ peut ainsi s'expliquer par une diminution de l'amplitude de déformation au cours de l'essai, inhérente à l'augmentation de la déformation plastique résiduelle.

L'évolution de la réponse mécanique de différents états, et ce en fonction des niveaux de déformation imposée, est montrée en Figure V-4.

Pour le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ, excepté pour une déformation appliquée de 0,5% qui reste inférieure à la contrainte critique activant la transformation martensitique, la déformation recouvrable se détériore au cours des essais. L'augmentation de la déformation plastique résiduelle se produit ainsi d'autant plus rapidement que la déformation appliquée est élevée (voir Figure V-4a). Concernant le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT, il est capable de recouvrer sensiblement sa forme initiale jusqu'à une déformation appliquée de 2% (voir Figure V-4c). Ensuite, pour des essais à 3% et à 4% de déformation maximale imposée, une déformation résiduelle apparaît dès le premier cycle et correspond à celle relevée en traction cyclique. La déformation résiduelle n'évolue ensuite que très peu au cours de l'essai, et ce même à 4% de déformation appliquée. Les mêmes observations peuvent être faites dans le cas du Nitinol. Jusqu'à 2% de déformation appliquée, la déformation résiduelle est très faible et l'alliage recouvre presque intégralement sa forme d'origine (voir Figure V-4e). Ensuite, au cours des essais à 3% et 4% de déformation, une déformation plastique résiduelle stable est visible. Il est possible de noter que les niveaux de déformation résiduelle à 3% et 4% pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT et le Nitinol sont comparables.

Les évolutions des contraintes maximales atteintes au cours des cycles montrent qu'elles sont relativement constantes au cours des essais. Des effondrements en contrainte sont visibles dans le cas du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT, pour des déformations appliquées de 1% et 3% (voir Figure V-4d). La durée de vie qui a été considérée lorsque ce phénomène se produisait n'est pas la durée de vie à rupture. Une durée de vie correspondant à une chute de la contrainte de près de 25% par rapport à la valeur de la contrainte plateau a alors été privilégiée par souci de représentativité [26] (voir le chapitre II). Ce phénomène est dû à une propagation lente de la fissure, avant rupture. Cela témoigne du caractère tenace du matériau. Toutefois, un tel comportement est en partie dû au fait que la sollicitation s'opère avec une valeur seuil minimale en contrainte et non en déformation. En effet, de façon concomitante, la déformation résiduelle augmente drastiquement. Fixer une valeur seuil minimale en déformation aurait été un type d'essai beaucoup plus sévère et aurait alors minimisé ce phénomène d'effondrement en contrainte.

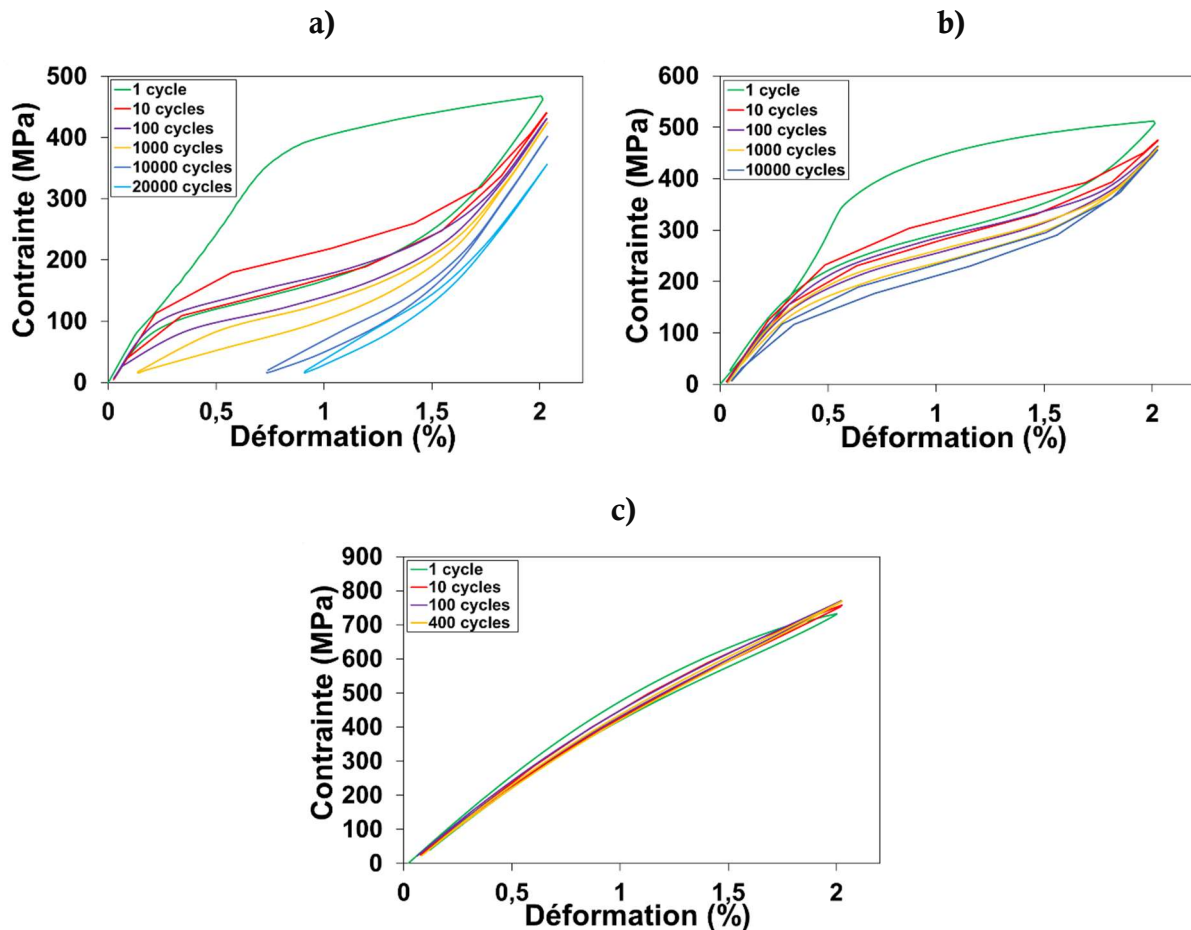


Figure V-3 : Evolution du comportement mécanique des états superélastiques pour des essais en fatigue à 2% de déformation maximale imposée : a) le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ, b) le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT et c) le Nitinol

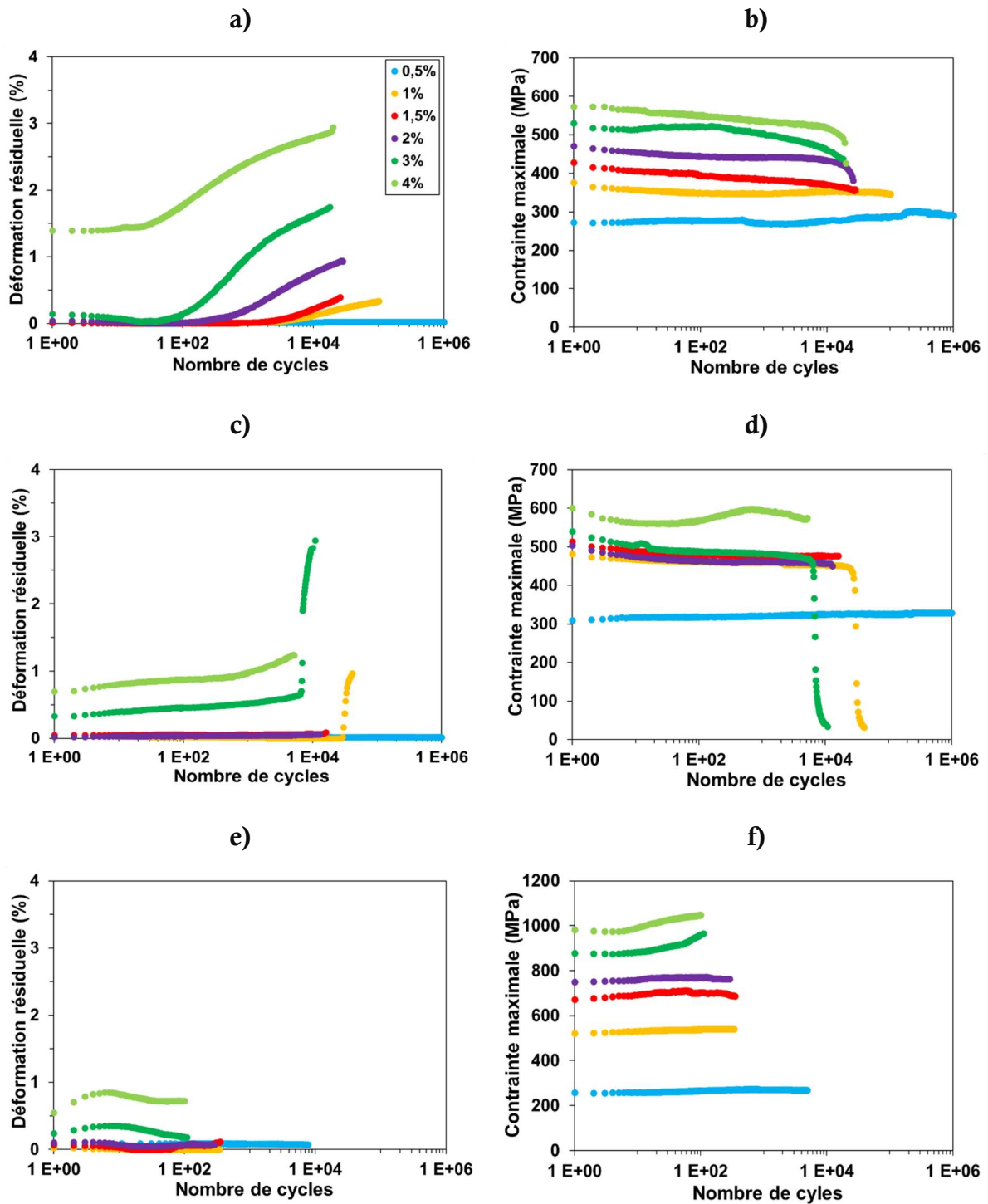


Figure V-4 : Evolution de la déformation résiduelle et de la contrainte maximale atteinte en fonction des cycles écoulés : a) et b) pour le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ, c) et d) pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT, e) et f) pour le Nitinol (la légende est identique à tous les graphes et correspond à la déformation imposée)

Il est aussi possible de constater que les niveaux de contrainte atteints lors des essais évoluent graduellement, en fonction du niveau de déformation appliquée, dans le cas du Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ et du Ni-Ti (voir respectivement Figure V-4b et f). Dans le cas du Ti-

22Zr-11Nb-2Sn-FT en Figure V-4d, ces niveaux de contrainte n'évoluent que très peu pour des déformations imposées sous sollicitations cycliques allant de 1% à 3%. Cela est dû à un plateau de transformation martensitique beaucoup plus marqué dans le cas du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT que dans le cas des deux autres états superélastiques. La rigidité associée à son plateau de transformation SIM est, en effet, la plus faible des trois états.

La constitution de phases des alliages superélastiques avant déformation et *post mortem* après des sollicitations cycliques à 2% et 4% est montrée en Figure V-5. La présence de phase martensitique est notée pour les Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ et Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT (voir respectivement Figure V-5a et b). Le Nitinol, quant à lui, montre une grande stabilité de la phase mère : seule la phase austénitique B2 est observée après déformation (voir Figure V-5c). L'augmentation de la déformation résiduelle et la diminution de la quantité d'énergie dissipée au cours des cycles sont dues à une augmentation progressive des mécanismes de plasticité dans l'alliage. Ils s'opèrent sans pour autant inhiber la transformation martensitique inverse.

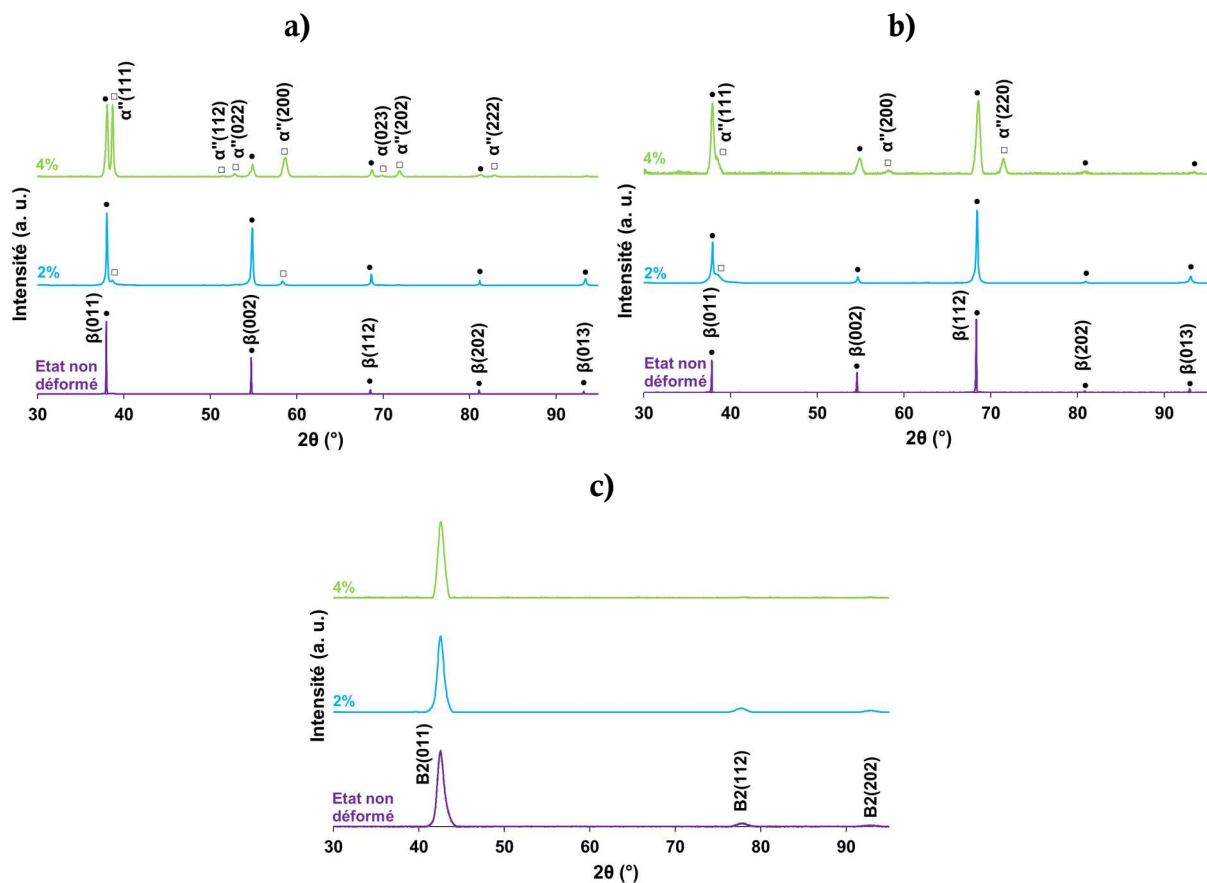


Figure V-5 : DRX obtenus à rupture après des sollicitations cycliques à 2% et 4% de déformation maximale : a) pour le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ, b) pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT et c) pour le Ni-Ti (les DRX obtenus avant déformation sont présentés à titre de comparaison)

### 3. Faciès à rupture

L'étude des matériaux en fatigue fait apparaître des efforts et des points de faiblesse localisés. La rupture du matériau se fait par l'amorce et la propagation de fissures, dont la vitesse d'apparition et de propagation peut être très variable selon le matériau étudié. L'observation des faciès à rupture met en lumière ces amorces de fissures et peut permettre de remonter aux causes de la rupture. Ce type d'analyses est utilisé afin d'améliorer la conception et les conditions d'utilisation de matériaux et pièces mécaniques [27-31].

Des fractographies ont été réalisées sur les états superélastiques déformés à 2% sous sollicitations cycliques. A ce niveau de déformation, pour les différents états, la transformation martensitique induite sous contrainte ainsi que des mécanismes de déformation plastique interviennent. L'étude de la zone à rupture doit renseigner sur le caractère ductile ou fragile du matériau.

La Figure V-6 montre les fractographies réalisées au MEB sur une éprouvette de l'état Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ. En Figure V-6a sont mises en évidence les fortes aspérités ou rugosités de la zone à rupture. De plus, le champ de contrainte ne semble pas uniquement localisé au niveau de la zone à rupture. Cela est mis en exergue par les nombreuses fissures sur les côtés de l'éprouvette, perpendiculaires à la zone de rupture. L'une de ces fissures est indiquée par la flèche rouge et est observée à plus fort grossissement en Figure V-6b. La Figure V-6c montre la zone à rupture de face avec trois zones d'intérêt. La zone 1 en Figure V-6d peut correspondre à un arrachement de matière alors que les zones 2 et 3 prouvent la présence de plusieurs sites d'amorce de fissures (en Figure V-6e et f). De ces observations, il semble ressortir que la rupture ait été progressive. Toutefois, en corrélant ce résultat avec la diminution drastique de déformation recouvrable, il apparaît que cette cassure provient d'une amplitude de déformation drastiquement amoindrie au cours de l'essai. Bien que cet alliage arbore la plus forte durée de vie, son comportement en fatigue n'en paraît pas moins relativement fragile.

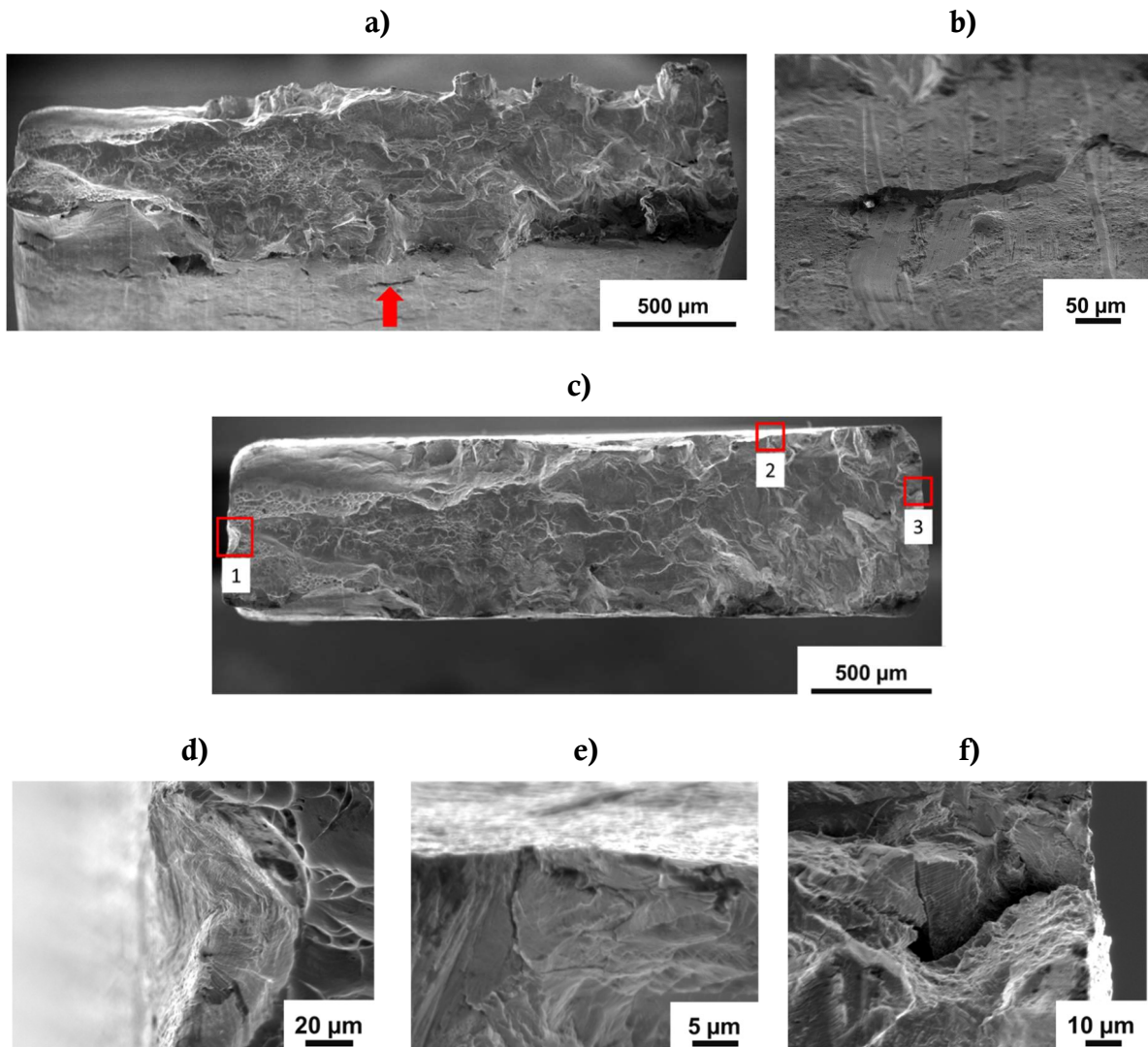
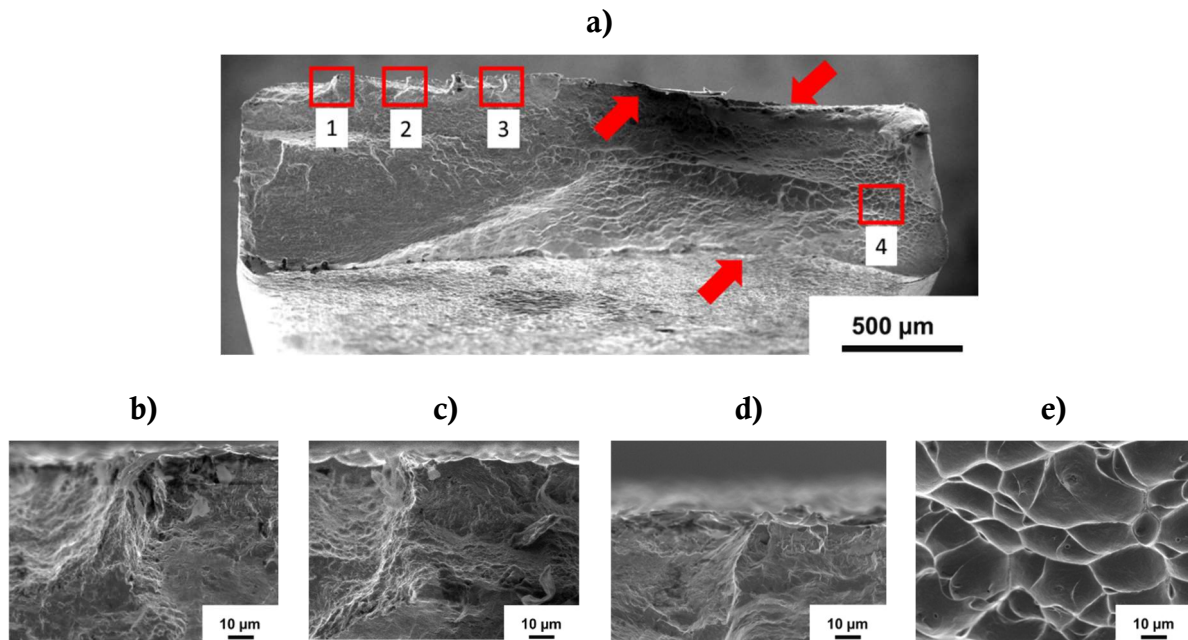


Figure V-6 : Fractographies MEB d'une éprouvette de Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ déformée à 2% sous sollicitations cycliques : a) observation de biais du faciès de l'éprouvette, b) observation à plus fort grossissement de la fissure présentée par la flèche rouge en a), c) fractographie prise de face avec présentation de trois zones d'intérêt, d) observation de la zone 1, e) observation de la zone 2 et f) observation de la zone 3

La Figure V-7 montre les fractographies réalisées au MEB sur une éprouvette de l'état Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT. En Figure V-7a est présentée la zone à rupture d'une éprouvette de Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT sollicitée de façon cyclique à 2% de déformation. Le faciès à rupture de cet alliage montre clairement l'existence d'une certaine plasticité cyclique. Quatre zones sont indiquées et les flèches rouges mettent en évidence la présence d'un phénomène de striction. La pluralité des sites d'amorce de fissures ne fait aucun doute dans le cas de cet alliage. Trois d'entre eux sont d'ailleurs présentés en Figure V-7b, c et d. Depuis les zones notées 1 à 3, de nombreuses stries sont visibles et témoignent du sens de propagation de la fissure. L'extrémité droite de l'éprouvette en Figure V-7a montre la présence de cupules qui peuvent être qualifiées d'équiaxes. La zone 4, observée à plus fort grossissement en Figure V-7e, prouve l'existence d'un tel faciès micrographique. L'observation



de cette zone à rupture met en évidence le caractère ductile du matériau. Cela coïncide bien avec sa durée de vie élevée.



*Figure V-7 : Fractographies d'une éprouvette de Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT déformée à 2% sous sollicitations cycliques : a) observation de biais du faciès à rupture de l'éprouvette avec quatre zones d'intérêt (les flèches rouges sont présentes afin de guider l'œil et ainsi mettre en lumière le phénomène de striction), b) observation à plus fort grossissement de la zone 1, c) observation de la zone 2, d) observation de la zone 3 et e) observation de la zone 4*

Le Nitinol, quant à lui, présente une zone à rupture dont le faciès diffère grandement de ceux observés pour les deux précédents alliages de titane  $\beta$ -métastable. La Figure V-8 montre les fractographies réalisées au MEB sur une éprouvette de Nitinol.

A dessein, la fractographie prise de biais sur toute la longueur de l'éprouvette n'est pas montrée car son observation n'apportait pas de réel complément d'informations. Seule celle prise de face, par rapport à la zone à rupture, est montrée en Figure V-8a. Un aspect très lisse, et ce sans aucun phénomène de striction, est visible. La zone 1 montre la région depuis laquelle s'est propagée la fissure comme le témoigne la présence des stries (voir Figure V-8b). Ensuite, sur la longueur de l'éprouvette, des fissures sont observées comme en zones 2 et 3 (voir Figure V-8c et d). Elles suivent le sens de propagation des stries présentes au niveau de la zone 1. Le faciès micrographique de cette éprouvette de Nitinol est en accord avec la faible durée de vie évaluée précédemment. Au vu du faciès à rupture, la propagation de la fissure, initiée en zone 1, semble avoir été très rapide. Il est possible d'émettre l'hypothèse qu'un défaut critique est à l'origine de la rupture rapide du matériau.

Ce type de faciès à rupture est typique des alliages de Ni-Ti [11]. Son observation corrobore ici le caractère fortement fragile de cet alliage.

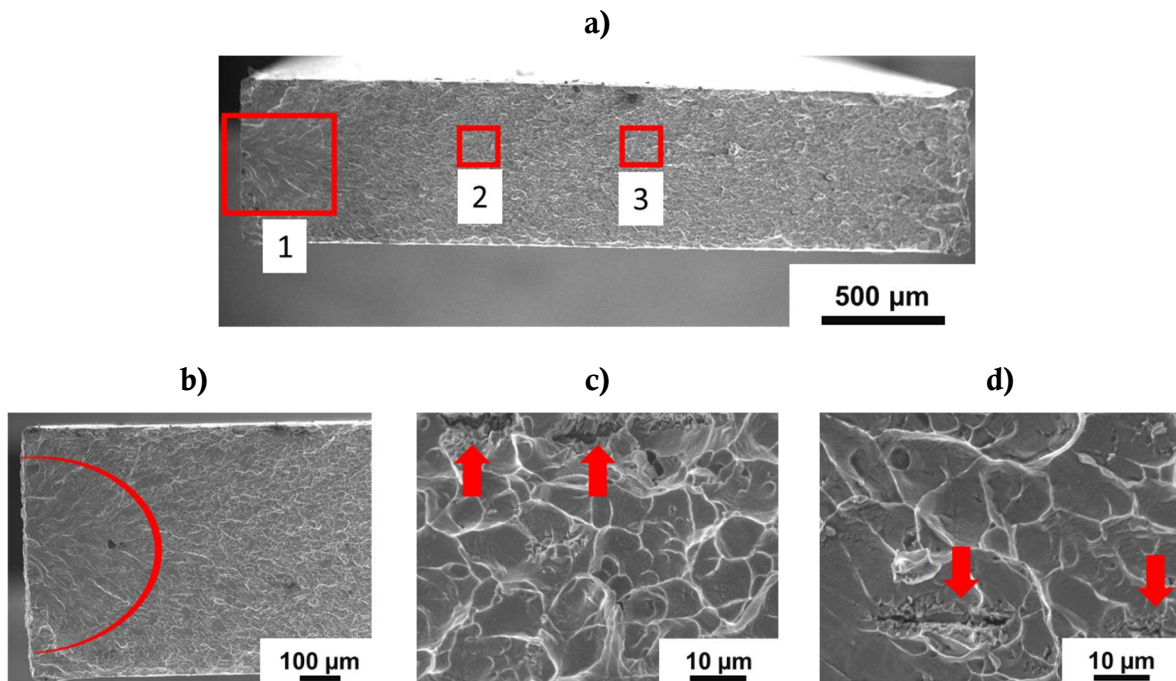


Figure V-8 : Fractographies d'une éprouvette de Nitinol déformée à 2% sous sollicitations cycliques : a) observation de face du faciès à rupture de l'éprouvette avec trois zones d'intérêt, b) observation à plus fort grossissement de la zone 1, c) observation de la zone 2 et d) observation de la zone 3 (les flèches rouges sont présentes afin de mettre en lumière la présence de fissures en c) et en d))

## IV. Les états à forte élongation

### 1. Courbe de déformation maximale – nombre de cycles

La Figure V-9 met en exergue la durée de vie des matériaux à forte élongation étudiés dans le cadre de cette thèse : le Ti-8Mo-16Nb-ST et le Phynox (alliage de Co-Cr). Par souci d'homogénéité des méthodes et procédés employés, par rapport à ceux utilisés pour évaluer le comportement en fatigue des états superélastiques, le même type d'essais a été mené. La valeur maximale d'un cycle en fatigue correspond à la déformation envisagée et la valeur minimale est fixée en contrainte à 20 MPa.

Il est clairement visible que le Phynox a une durée de vie bien plus élevée que l'état recristallisé du Ti-8Mo-16Nb. D'ailleurs, cet alliage atteint le *run out* fixé à  $10^6$  cycles pour une déformation de 1,5% sous sollicitation cyclique. De nombreuses études font part de l'importante



tenue en fatigue des alliages de Co-Cr [32, 33]. En comparaison, le Ti-8Mo-16Nb-ST atteint le *run out* pour une déformation maximale fixée à 0,5%.

Pour l'alliage de Co-Cr, sa durée de vie semble diminuer linéairement lorsque la déformation maximale augmente. Cela provient de défauts qui s'accumulent d'autant plus rapidement que l'alliage est sollicité au-delà de sa limite d'élasticité. En fatigue oligocyclique, comme montré par C. Sweeney *et al.*, les alliages de Co-Cr suivent alors la loi de Manson-Coffin [34]. En fatigue polycyclique, la loi de Basquin est vérifiée [1, 35]. Toutefois, pour les alliages de titane sollicités à forte déformation, une durée de vie peu dépendante du niveau de déformation imposée est observée. Ce phénomène a été observé, en amont, pour les alliages superélastiques et il est aussi visible pour l'état Ti-8Mo-16Nb-ST lorsqu'il est sollicité au-delà d'une déformation de 2%. Cela est dû à la combinaison d'une transformation martensitique qui accommode la déformation et des mécanismes de déformation plastique intervenant localement [23]. Au laboratoire, pour des essais en fatigue à faible nombre de cycles, ce phénomène a aussi été observé sur des alliages de titane  $\beta$ -métastable superélastiques : le Beta III-ST et le Ti-24Nb-4Zr-8Sn-ST [22]. Deux parties de courbes distinctes apparaissent en fatigue oligocyclique et la loi conventionnelle de Manson-Coffin ne peut pas être appliquée. C. Maletta *et al.* ont alors proposé une approche modifiée de cette loi pour décrire le comportement d'un alliage de Ni-Ti sous sollicitations cycliques [36].

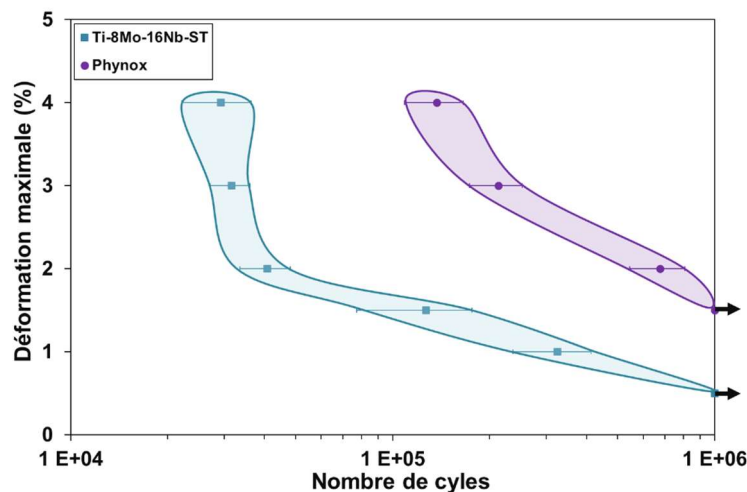


Figure V-9 : Courbes présentant la durée de vie du Ti-8Mo-16Nb-ST et du Phynox étudiés en fatigue oligocyclique (les zones colorées font état de la dispersion des résultats et sont utilisées afin de guider l'œil)

## 2. Evolution du comportement mécanique

Comme pour les états superélastiques, sous sollicitations cycliques à 2% de déformation maximale imposée, il est possible d'évaluer la stabilité du comportement mécanique. Cela est

montré en Figure V-10. Evidemment, contrairement aux états superélastiques, dès le premier cycle des mécanismes de déformation plastique apparaissent. Les alliages ne recouvrent donc que très peu leur forme d'origine. Il est possible de noter que la déformation recouvrée n'est donc due qu'à un retour élastique d'une partie de l'énergie emmagasinée par le matériau.

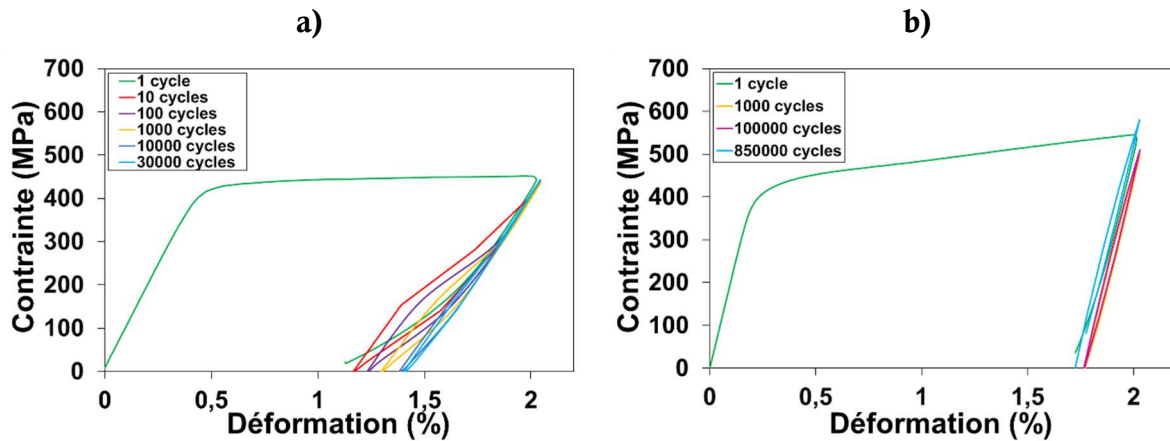


Figure V-10 : Evolution du comportement mécanique des alliages fortement ductiles pour des essais en fatigue à 2% de déformation maximale imposée : a) le Ti-8Mo-16Nb-ST et b) le Phynox

La Figure V-11 présente l'évolution de la déformation résiduelle pour les alliages à forte élongation en fonction de la déformation maximale imposée ainsi que l'évolution de la contrainte atteinte lors des essais. Dans les deux cas, pour chacun des essais considérés individuellement, il est possible de constater que la déformation résiduelle évolue très peu. Il en va de même pour les contraintes atteintes lors des cycles. Pour l'alliage de Co-Cr, les essais sous sollicitations cycliques à 0,5% et à 1% n'ont pas été réalisés étant donné que le *run out* est atteint pour une déformation maximale imposée de 1,5%. Il est également possible de constater que les contraintes atteintes, quelle que soit la déformation maximale fixée, oscillent entre les mêmes valeurs. Pour le Ti-8Mo-16Nb-ST et ce quel que soit l'essai considéré, les contraintes observées varient autour de la contrainte plateau qui est d'environ 420 MPa (voir Figure V-11b). *A contrario*, les contraintes atteintes pour les essais à 3% et à 4% réalisés sur le Phynox se détachent de celles observées pour les essais à 1,5% et à 2% (voir Figure V-11d). Il est cohérent que les contraintes atteintes soient d'autant plus élevées que la déformation imposée est importante pour cet alliage de Co-Cr. Cela correspond, en effet, à l'augmentation de contraintes observée sur la courbe de traction conventionnelle (voir chapitre III).

La Figure V-12 présente les DRX réalisés à rupture après des essais réalisés sous sollicitations cycliques à 2% et 4% de déformation imposée. Evidemment, pour le Phynox, il est possible de constater que la constitution de phase n'évolue pas. Pour le Ti-8Mo-16Nb-ST qui présente un effet TRIP-TWIP, la proportion de phase martensitique  $\alpha''$  augmente bien avec la déformation.

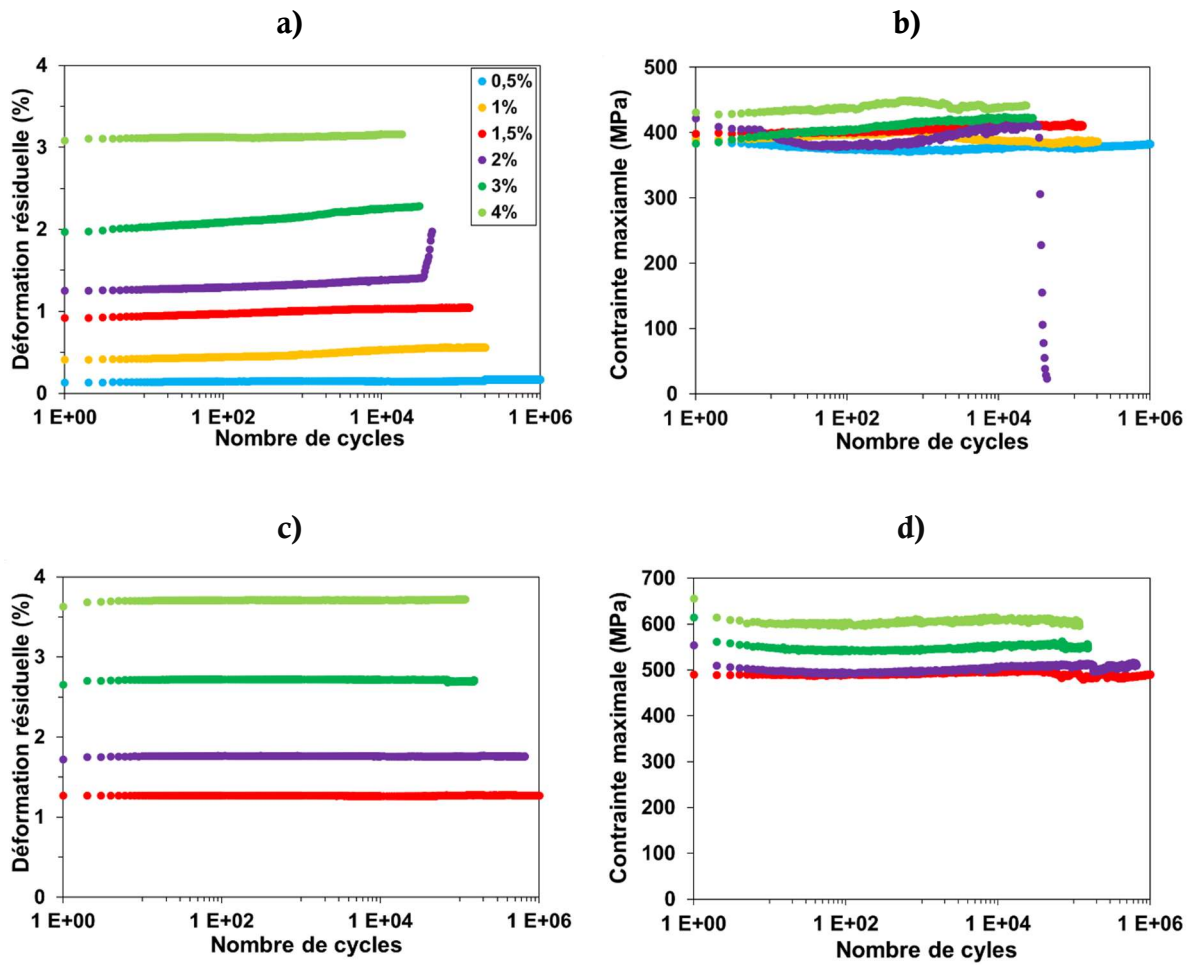


Figure V-11 : Evolution de la déformation résiduelle et de la contrainte maximale atteinte en fonction des cycles écoulés : a) et b) pour le Ti-8Mo-16Nb-ST, c) et d) pour le Phynox (la légende est identique à tous les graphes et correspond à la déformation imposée)

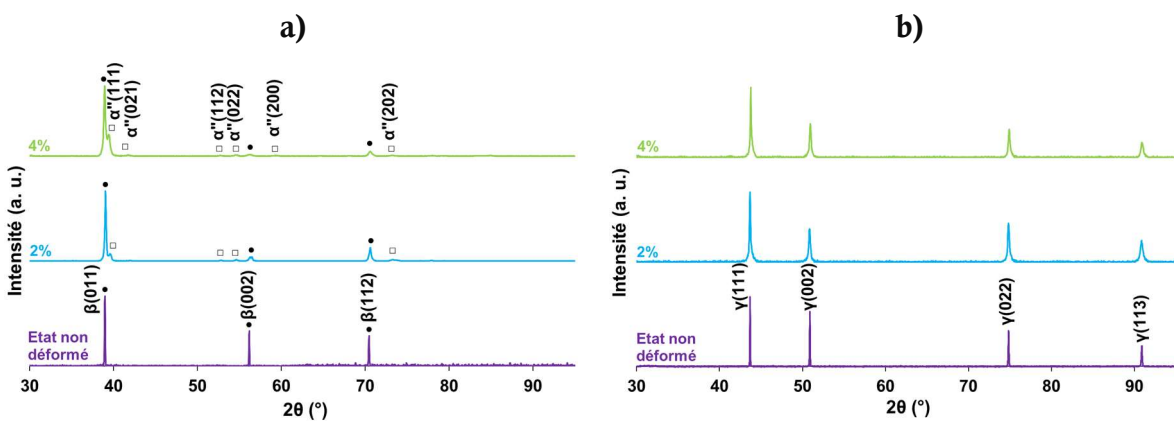


Figure V-12 : DRX obtenus à rupture après des sollicitations cycliques à 2% et 4% de déformation maximale : a) pour le Ti-8Mo-16Nb-ST et b) pour le Phynox (les DRX obtenus avant déformation sont présentés à titre de comparaison)

### 3. Faciès à rupture

De la même façon que ce qui a été fait pour les alliages superélastiques, des fractographies ont été réalisées pour ces alliages qui présentent une forte déformation plastique. L'étude de leurs faciès à rupture a été menée sur des éprouvettes déformées à 2%.

En Figure V-13 est montrée la zone à rupture d'une éprouvette de Ti-8Mo-16Nb-ST. A dessein, la zone à rupture n'est pas montrée de biais car son observation n'apportait pas de réel complément d'informations à celle vue de face présentée en Figure V-13a. De prime abord, il est possible de constater que les bords parallèles de la cassure sont relativement symétriques les uns par rapport aux autres. Ils sont également peu courbés ou déformés. La striction est ainsi de faible intensité. Un unique site d'initiation de la fissure est visible. Il est indiqué par la zone 1, dont une observation à plus fort grossissement est présentée en Figure V-13b. De nombreuses stries sont issues de cette zone 1. Elles couvrent toute la surface de la zone à rupture. Le faciès micrographique peut donc être qualifié de faciès à stries. Les zones 2 à 4 permettent de suivre l'évolution de la propagation de stries dans une même direction (voir Figure V-13c, d et e). Celles-ci sont d'autant plus marquées qu'elles sont proches de la zone d'amorce de fissure. D'ailleurs, la zone 2 présente des fissures indiquées par les flèches rouges. Au vu de ces observations, le comportement en fatigue de cet alliage semble relativement fragile.

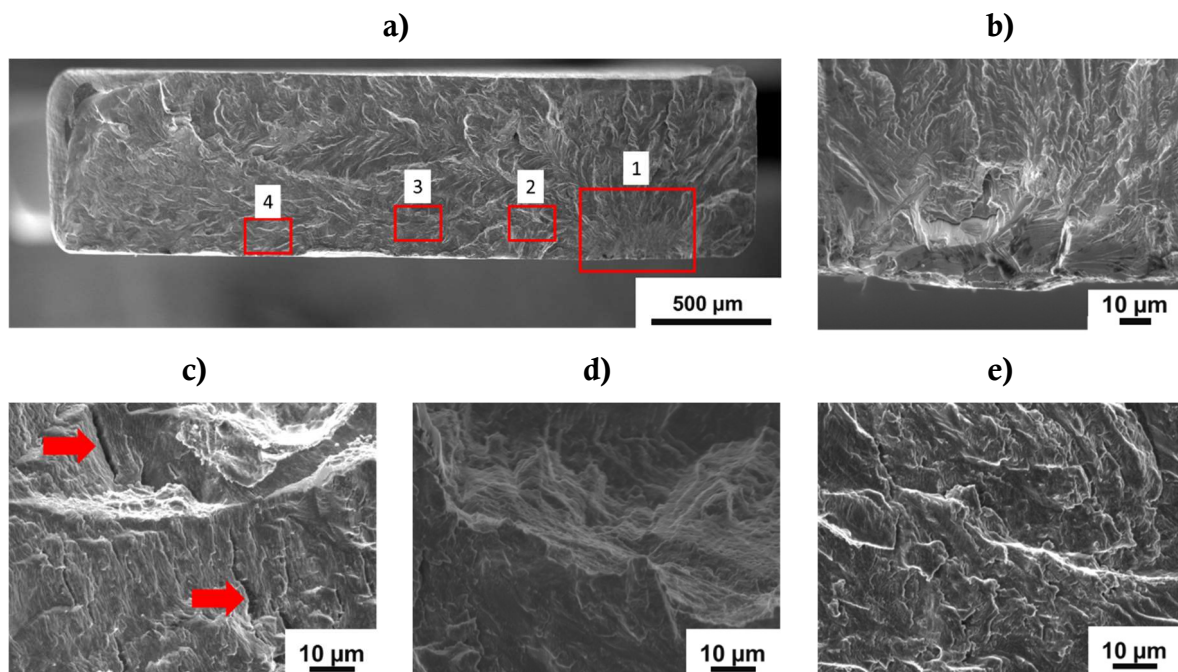


Figure V-13 : Fractographies d'une éprouvette de Ti-8Mo-16Nb-ST déformée à 2% sous sollicitations cycliques : a) observation de face du faciès à rupture de l'éprouvette avec quatre zones d'intérêt, b) observation à plus fort grossissement de la zone 1, c) observation de la zone 2 (les flèches rouges sont présentes afin de mettre en lumière la présence de fissures), d) observation de la zone 3 et e) observation de la zone 4

Le faciès à rupture de l'alliage de Co-Cr est drastiquement différent et les fractographies associées sont montrées en Figure V-14. Les flèches rouges en Figure V-14a et b montrent un phénomène de striction important. Ce phénomène de striction est d'ailleurs davantage marqué que celui observé pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT. L'aspect de la cassure est relativement lisse et le faciès inhérent est à cupules. Cela est montré par les observations à fort grossissement des zones 1 et 2 (voir Figure V-14c et d). Seules deux zones sont montrées à plus fort grossissement car le faciès micrographique est relativement similaire sur toute la longueur de l'éprouvette. Ce type de faciès à rupture pour des alliages de Co-Cr a déjà été décrit dans la littérature [33]. Au vu de ces observations, le caractère fortement ductile du Phynox ne fait aucun doute.

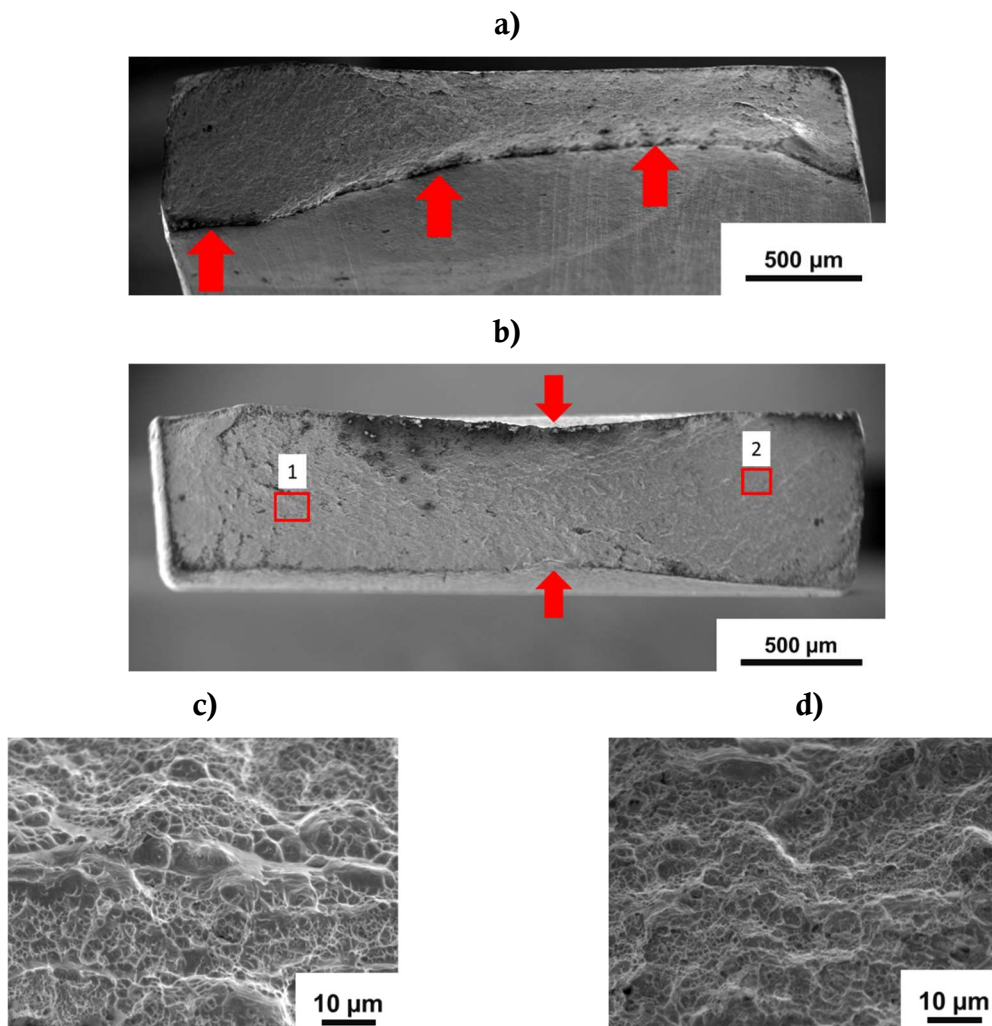


Figure V-14 : Fractographies d'une éprouvette de Phynox déformée à 2% sous sollicitations cycliques : a) observation de biais du faciès à rupture, b) observation de face du faciès à rupture avec deux zones d'intérêt, c) observation à plus fort grossissement de la zone 1 et d) observation de la zone 2 (les flèches rouges sont présentes afin de guider l'œil et ainsi mettre en lumière la présence du phénomène de striction)



## V. Conclusion

L'étude de la tenue en fatigue des alliages est d'un intérêt premier avant la conception et la mise en fonctionnement d'une pièce. Ce chapitre a permis de comparer la tenue en fatigue de différents alliages élaborés au laboratoire par rapport aux alliages de référence que sont le Nitinol et le Phynox.

Parmi les alliages superélastiques à l'étude, le Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ arbore la durée de vie en fatigue la plus élevée. Toutefois, son comportement superélastique est relativement peu stable sous sollicitations cycliques et il se détériore au fur et à mesure d'un même essai. Sa durée de vie élevée, par rapport à celle des Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT et Ni-Ti, peut ainsi s'expliquer par une forte détérioration de l'amplitude de sollicitation. Il est intéressant de noter que le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT et le Nitinol présentent des comportements superélastiques très stables en fatigue. De plus, leurs niveaux de déformation recouvrable, en fonction de la déformation maximale imposée, sont très similaires. Le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT montre une durée de vie bien supérieure à celle du Nitinol. L'observation des faciès à rupture de ces alliages à 2% de déformation confirme le caractère ductile de l'état *flash* traité du Ti-22Zr-11Nb-2Sn et le caractère fragile du Nitinol.

En ce qui concerne les alliages à forte élongation, sous sollicitations cycliques, il apparaît que la durée de vie du Ti-8Mo-16Nb-ST est bien moindre que celle du Phynox. L'étude des faciès à rupture de ces alliages à 2% de déformation donne des informations complémentaires. Le Ti-8Mo-16Nb-ST semble arborer un comportement en fatigue relativement fragile. *A contrario*, le faciès à rupture de l'alliage de Co-Cr témoigne d'une grande ductilité.

Globalement, des essais en fatigue réalisés, il apparaît que la transformation martensitique affecte considérablement la tenue en fatigue des alliages. Les alliages superélastiques présentent très nettement une durée de vie peu dépendante du niveau de déformation maximale appliquée, dès lors que la contrainte SIM est atteinte. D'ailleurs, il est à noter que la transformation martensitique intervenant dans l'alliage Ni-Ti est celle qui est la plus néfaste, en comparaison de celle intervenant dans les alliages de titane  $\beta$ -métastable. Pour l'état Ti-8Mo-16Nb-ST, la transformation SIM semble moins affecter sa durée de vie pour des déformations appliquées allant de 1% à 2%. Cela peut provenir de la pluralité des mécanismes de déformation apparaissant dans cet alliage pour des déformations appliquées supérieures à 0,5%. La transformation martensitique s'opère, en effet, en même temps qu'un maillage massif.

## Références bibliographiques

1. G. Khatibi, M. Lederer, A. Betzwar Kotas, M. Frotscher, A. Krause, S. Poehlmann. High-cycle fatigue behavior of thin-walled CoCr tubes. *International Journal of Fatigue*. 2015, vol. 80, p. 103-112.
2. E. Charkaluk. Habilitation à Diriger des Recherches. *Fatigue des matériaux métalliques : quelques contributions à une approche dissipative*. Mécanique. Université de Lille 1. 2006.
3. E. Seignobos. Thèse de Doctorat. *Compréhension des mécanismes physiques de fatigue dans le polyamide vierge et renforcé de verre*. Science des Matériaux. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées. 2009.
4. J. Van Humbeeck. Cyclic effects, fatigue and degradation of shape memory alloys. *Journal de Physique IV*. 1991, vol. 1, p. 189-197.
5. G. Eggler, E. Hornbogen, A. Yawny, A. Heckmann, M. Wagner. Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2004, vol. 378, p. 24-33.
6. A. R. Pelton. Nitinol Fatigue: a review of microstructures and mechanisms. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2011, vol. 20, p. 613-617.
7. Z. Moumni, W. Zaki, H. Maitournam. Cyclic behavior and energy approach to the fatigue of shape memory alloys. *Journal of Mechanics of Materials and Structures*. 2009, vol. 4, p. 395-411.
8. Z. Moumni, A. Van Herpen, P. Riberty. Fatigue analysis of shape memory alloys: energy approach. *Smart Materials and Structures*. 2005, vol. 14, p. S287.
9. A. R. Pelton, J. Fino-Decker, L. Vien, C. Bonsignore, P. Saffari, M. Launey, M. R. Mitchell. Rotary-bending fatigue characteristics of medical-grade Nitinol wire. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2013, vol. 27, p. 19-32.
10. M. Kollerov, E. Lukina, D. Gusev, P. Mason, P. Wagstaff. Influence of the structure on the strain-controlled fatigue of nitinol. *Materials Science Forum*. 2013, vol. 738-739, p. 316-320.
11. E. Alarcon, L. Heller, S. A. Chirani, P. Sittner, J. Kopecek, L. Saint-Sulpice, S. Calloch. Fatigue performance of superelastic NiTi near stress-induced martensitic transformation. *International Journal of Fatigue*. 2017, vol. 95, p. 76-89.
12. S. Miyasaki, K. Mizukoshi, T. Ueki, T. Sakuma, Y. Liu. Fatigue life of Ti-50 at% Ni and Ti-40Ni-10Cu (at %) shape memory alloy wires. *Materials Science and Engineering: A*. 1999, vol. 273-275, p. 658-663.
13. Y. Kim. Fatigue properties of the Ti-Ni base shape memory alloy wire. *Materials Transactions A*. 2002, vol. 43, p. 1703-1706.

14. W. Xu, X. Yang, B. Zhong, Y. He, C. Tao. Failure criterion of titanium alloy irregular sheet specimens for vibration-based bending fatigue testing. *Engineering Fracture Mechanics*. 2018, vol. 195, p. 44-56.
15. T. Akahori, M. Niinomi. Fracture characteristics of fatigued Ti-6Al-4V ELI as an implant material. *Materials Science and Engineering: A*. 1998, vol. 243, p. 237-243.
16. G. Q. Wu, C. L. Shi, W. Sha, A. X. Sha, H. R. Jiang. Effect of microstructure on the fatigue properties of Ti-6Al-4V titanium alloys. *Materials & Design*. 2013, vol. 46, p. 668-674.
17. Z. Wu, H. Kou, N. Chen, Z. Zhang, F. Qiang, J. Fan, B. Tang, J. Li. The effect of cubic-texture on fatigue cracking in a metastable  $\beta$  titanium alloy subjected to high-cycle fatigue. *International Journal of Fatigue*. 2020, vol. 141, p. 105872.
18. L. C. Campanelli, P. S. Carvalho Pereira da Silva, C. Bolfarini. High cycle fatigue and fracture behavior of Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr alloy with BASA and double aging treatments. *Materials Science & Engineering A*. 2016, vol. 658, p. 203-209.
19. X. Shi, W. Zeng, S. Xue, Z. Jia. The crack initiation behavior and the fatigue limit of Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe titanium alloy with basket-weave microstructure. *Journal of Alloys & Compounds*. 2015, vol. 631, p. 340-349.
20. T. Akahori, M. Niinomi. Fracture characteristics of fatigued Ti-6Al-4V ELI as an implant material. *Materials Science and Engineering : A*. 1998, vol. 243, p. 237-243.
21. S. J. Li, T. C. Cui, Y. L. Hao, R. Yang. Fatigue properties of a metastable beta-type titanium alloy with reversible phase transformation. *Acta Biomaterialia*. 2008, vol. 4, p. 305-317.
22. L. Héraud. Thèse de Doctorat. *Nouveaux alliages de titane superélastiques pour la fabrication de limes endodontiques : du matériau au prototype*. Sciences des Matériaux. Rennes : Institut National des Sciences Appliquées. 2016.
23. E. Sgambitterra, P. Magaro, F. Niccoli, D. Renzo, C. Maletta. Low-to-high cycle fatigue properties of a NiTi shape memory alloy. *Procedia Structural Integrity*. 2019, vol. 18, p. 908-913.
24. M. J. Mahtabi, N. Shamsaei, M. R. Mitchell. Fatigue of Nitinol: The state-of-the-art and ongoing challenges. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2015, vol. 50, p. 228-254.
25. M. Niinomi. Fatigue characteristics of metallic biomaterials. *International Journal of Fatigue*. 2007, vol. 29, p. 992-1000.
26. P. Rabbe, H-P. Lieurade, A. Galtier. Essais de fatigue – Partie II. *Techniques de l'ingénieur*. 2000.
27. J. Pokorný. Fractographie – Morphologie des cassures. *Techniques de l'ingénieur*. 2002.



28. X. Pan, S. Xu, G. Qian, A. Nikitin, A. Shanyavskiy, T. Palin-Luc, Y. Hong. The mechanism of internal fatigue-crack initiation and early growth in a titanium alloy with lamellar and equiaxed microstructure. *Materials Science and Engineering: A*. 2020, vol. 798, p. 140110.
29. W. Xu, X. Yang, B. Zhong, Y. He, C. Tao. Failure criterion of titanium alloy irregular sheet specimens for vibration-based bending fatigue testing. *Engineering Fracture Mechanics*. 2018, vol. 195, p. 44-56.
30. B. Koch, B. Skrotzki. Strain controlled fatigue testing of the metastable  $\beta$ -titanium alloy Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al (Timetal LCB). *Materials Science and Engineering: A*. 2011, vol. 528, p. 5999-6005.
31. Z. Wu, H. Kou, L. Tang, W. Chen, X. Han, Y. Deng, B. Tang, J. Li. Microstructural effects on the high-cycle fatigue and fracture behaviors of Ti-6Al-4V alloy. *Engineering Fracture Mechanics*. 2020, vol. 235, p. 107129.
32. R. V. Marrey, R. Burgermeister, R. B. Grishaber, R. O. Ritchie. Fatigue life prediction for cobalt-chromium stents: a fracture mechanics analysis. *Biomaterials*. 2006, vol. 27, p. 1988-2000.
33. M. Kanerva, Z. Besharat, T. Parnanen, J. Jokinen, M. Honkanen, E. Sarlin, M. Gothelid, D. Schlenzka. Miniature CoCr laser welds under cyclic shear: fatigue evolution and crack growth. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2019, vol. 99, p. 93-103.
34. C. A. Sweeney, B. O'Brien, F. P. E. Dunne, P. E. McHugh, S. B. Leen. Strain-gradient modelling of grain size effect on fatigue of CoCr alloy. *Acta Materialia*. 2014, vol. 78, p. 341-353.
35. H. Mughrabi. Fatigue, an everlasting materials problem – still en vogue. *Procedia Engineering*. 2010, vol. 2, p. 3-26.
36. C. Maletta, E. Sgambitterra, F. Furgiuele, R. Casati, A. Tuissi. Fatigue properties of a pseudoelastic NiTi alloy: Strain ratcheting and hysteresis under cyclic tensile loading. *International Journal of Fatigue*. 2014, vol. 66, p. 78-85.

## Conclusion générale

Le développement et la caractérisation de nouveaux alliages de titane  $\beta$ -métastable est au cœur de ces travaux de thèse. L'objectif global de cette étude est de proposer de nouveaux alliages susceptibles d'être utilisés pour la réalisation d'endoprothèses vasculaires. Ce travail s'attelle à optimiser et discuter les propriétés et comportements obtenus pour les alliages de titane  $\beta$ -métastable élaborés au laboratoire. La caractérisation de ces alliages est réalisée en comparaison de celle des alliages de référence que sont le Ni-Ti pour les stents auto-extensibles et les alliages de Co-Cr pour les stents montés sur ballonnet gonflant. Cette étude s'appuie sur les solides compétences du laboratoire en termes d'élaboration des alliages de titane, de leurs traitements thermomécaniques ainsi que de leurs caractérisations mécaniques au travers, notamment, d'essais de traction cyclique. Ce type d'essais s'avère particulièrement adapté pour caractériser le comportement mécanique d'alliages superélastiques.

Bien que les stratégies thermomécaniques employées au cours de cette thèse aient déjà été déployées sur d'autres nuances, cette étude fait état de la pertinence de leur utilisation en vue d'une optimisation du comportement superélastique d'alliages Ti-Zr-Nb-Sn. Une fois les comportements optimisés, des protocoles détaillés et définis nous ont permis d'obtenir des comportements reproductibles expérimentalement malgré la pluralité des traitements utilisés et la métastabilité de la phase  $\beta$ . En se basant sur un protocole d'essais mécaniques en dynamique, il a été possible d'étudier la tenue en fatigue des alliages de titane  $\beta$ -métastable vis-à-vis des alliages de référence.

Au vu des températures de transformation de phase relativement faibles, un nouveau protocole de polissage électrolytique a été employé afin de révéler la microstructure des alliages Ti-Zr-Nb-Sn. Ce protocole a été mis en place par analogie à celui employé pour l'amincissement électrolytique des échantillons pour une observation au microscope électronique en transmission. Il permet la conservation de la microstructure initiale, en toute ou partie martensitique, sans déstabilisation de la phase  $\alpha''$  par une quelconque montée en température lors de l'enrobage de l'échantillon. Les microstructures ont ainsi pu être observées en microscopie optique et analysées en EBSD.

A partir du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn, ce sont trois nuances qui ont été élaborées et étudiées : le Ti-22Zr-11Nb-2Sn, le Ti-20Zr-10Nb-2Sn et le Ti-20Zr-9Nb-2Sn (% atomique). Le zirconium et le niobium sont des éléments réputés pour augmenter la stabilité de la phase mère à température ambiante et influencer sur leur teneur induit des comportements et microstructures variés. Différentes stratégies thermomécaniques ont ainsi pu être mises en place afin d'optimiser le comportement superélastique de ces alliages. Deux alliages présentant des déformations recouvrables intéressantes ont ainsi été comparés à un alliage de Ni-Ti. En se basant sur de

précédentes études, le Ti-8Mo-16Nb (% massique) a été élaboré afin d'obtenir un alliage à forte élongation et d'être comparé au Phynox. Le Tableau présenté en page 194 synthétise les traitements thermiques employés sur les différentes nuances et récapitule leurs comportements et propriétés obtenus.

Le chapitre III présente l'intérêt des stratégies d'optimisation utilisées et discute des propriétés mécaniques obtenues. Chacun des états métallurgiques des alliages de titane  $\beta$ -métastable étudiés présente un comportement mécanique marqué par la présence d'un plateau en contrainte, synonyme d'une transformation martensitique  $\alpha''$  ou d'une réorientation de la martensite  $\alpha''$  autoaccommodante. Afin de raisonner en comparatif entre les différents alliages, à partir de l'état brut de laminage, le même traitement conventionnel de mise en solution a été réalisé.

La nuance Ti-22Zr-11Nb-2Sn, à l'issue de ce traitement de recristallisation, arbore un comportement superélastique avec une déformation recouvrable de près de 1,9% et une microstructure constituée de grains équiaxes  $\beta$  dont 80% d'entre eux ont une taille supérieure à 42  $\mu\text{m}$ . Du fait d'une teneur en éléments bétagènes forte, une stratégie basée sur un traitement *flash* consécutif à l'étape de laminage a permis d'améliorer drastiquement la superélasticité de la nuance. L'état Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT présente d'ailleurs une déformation recouvrable de près de 4,7%. Malgré des traitements de recristallisation distincts, les deux états présentent des textures similaires. Celles-ci sont d'ailleurs optimales, avec une majorité de grains qui est orientée selon la direction  $\langle 110 \rangle_{\beta}$  vis-à-vis de la direction de sollicitation. La différence de comportement est inhérente à l'obtention d'une microstructure affinée après le traitement *flash* : 80% des grains ont une taille inférieure à 3  $\mu\text{m}$ . Cette petite taille de grain a pour effet d'augmenter la contrainte critique de glissement des dislocations et donc de retarder leur apparition vis-à-vis de la transformation martensitique. Les interfaces martensite – austénite sont ainsi plus mobiles grâce à l'absence de dislocation, ce qui permet une meilleure réversibilité de la transformation. Par conséquent, une plus grande déformation recouvrable est permise.

Il a également été remarqué que l'état Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST présente un comportement singulier. Malgré une microstructure entièrement composée de phase mère  $\beta$ , il présente un comportement mémoire de forme. Une transformation martensitique induite sous contrainte s'opère pour un niveau de contrainte faible. Une fois formée, la phase martensitique  $\alpha''$  est stable et n'est pas réversible lors du relâchement de la contrainte. Un traitement thermique court, consécutif à la mise en solution, a alors permis d'obtenir un comportement superélastique avec une déformation recouvrable de 3,2%. Evidemment, aucune différence microstructurale entre les états recristallisé et recuit n'a été observée par des analyses en DRX, EBSD ou microscopie optique. Seule la phase  $\beta$  est visible et ces deux états présentent des textures identiques. Des analyses plus poussées ont été nécessaires afin d'expliquer ces différences.

Avec une teneur en éléments bétagènes moindre, l'état Ti-20Zr-9Nb-2Sn-ST présente une microstructure biphasée  $\beta+\alpha''$  et son comportement est mémoire de forme. Des recuits

additionnels permettent alors de stabiliser davantage la phase mère à température ambiante. Pour autant, leurs comportements ne sont pas superélastiques.

Le Ti-8Mo-16Nb-ST arbore un comportement différent des alliages Ti-Zr-Nb-Sn. Bien que la déformation soit en partie accommodée par une transformation martensitique, un maclage massif intervient également. Cet effet TRIP-TWIP permet à cet alliage de présenter un fort allongement à la rupture avec une élongation maximale supérieure à 45%. Seul un maclage de type  $\{332\}_\beta <113>_\beta$  a été identifié.

Le comportement mémoire de forme de l'état recristallisé de l'alliage Ti-20Zr-10Nb-2Sn fait l'objet du chapitre IV. Pour l'état Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST, du fait de la stabilité de la phase martensitique à être maintenue lors du relâchement de la contrainte, la séquence d'apparition des variantes de phase  $\alpha''$  a pu être analysée en EBSD. Il ressort que les grains dont l'orientation se rapproche de la direction préférentielle  $<110>_\beta$  alignée avec la direction de sollicitation forment prioritairement la variante qui maximise la déformation. Les grains  $\beta$  dont l'orientation s'éloigne de cette orientation majoritaire se transforment en plusieurs variantes. Certaines variantes de compression sont visibles à plus forte déformation. Cela peut s'expliquer par des champs de contraintes de compression induits lors d'une sollicitation en traction. Ces variantes accommodent ainsi les champs de contraintes adverses.

L'état Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST, à microstructure  $\beta$  pour lequel la transformation SIM n'est pas réversible, a fait l'objet d'essais de retour en forme. Comme rapporté dans la littérature, l'effet stabilisateur de la déformation sur la phase martensitique est évident : les températures de transformation  $A_s$  et  $A_f$  augmentent avec la déformation appliquée. L'effet mémoire de forme du Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST s'avère particulièrement instable. En effet, un comportement superélastique est obtenu après l'évaluation de son effet mémoire de forme.

Afin de distinguer les états recristallisé et recuit de la nuance Ti-20Zr-10Nb-2Sn, des analyses MET ont été réalisées. Celles-ci ont mis en lumière la présence d'une phase découverte il y a quelques années par Y. Zheng *et al.* Les auteurs révèlent ainsi que les nanodomains parfois observés dans la littérature seraient, en réalité, dus à la précipitation fine de cette phase O'. La présence de cette phase intermédiaire entre les phases  $\beta$  et  $\alpha''$  témoigne de l'instabilité de la phase  $\beta$ . Après recuit, une autre phase a été identifiée : la phase  $\omega_{iso}$ . La déplétion qui accompagne sa formation est connue pour enrichir la matrice environnante en éléments bétagènes et ainsi faciliter la transformation martensitique. De récentes études mettent aussi en avant la relaxation de contraintes pour expliquer l'augmentation de la stabilité de la phase mère. Ces deux mécanismes ne sont pas antagonistes et peuvent tout à fait se produire conjointement. La superélasticité de l'état recuit du Ti-20Zr-10Nb-2Sn (Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ) peut ainsi être attribuée à l'un de ces mécanismes ou bien à la concomitance des deux.

Le cinquième chapitre présente les résultats de la tenue en fatigue des alliages. En effet, des stratégies d'optimisation et études préliminaires conduites, des essais en dynamique ont pu être

envisagés sur l'état Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT et l'état recuit du Ti-20Zr-10Nb-2Sn (Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ). Tous deux arborent des déformations recouvrables intéressantes. Cette étude a été réalisée en comparaison de l'alliage Ni-Ti. Le Ti-8Mo-16Nb-ST a, quant à lui, été comparé au Phynox. Par souci d'homogénéité des méthodes, les mêmes essais de fatigue ont été employés sur ces deux catégories d'alliages. La valeur maximale est fixée en déformation alors que la valeur minimale est fixée en contrainte, ce qui permet de suivre la stabilité du comportement de l'alliage au cours de l'essai.

Concernant les alliages superélastiques, sous sollicitations cycliques, il apparaît que l'état *flash* traité du Ti-22Zr-11Nb-2Sn (Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT) et le Ni-Ti arborent des comportements stables. Ils présentent d'ailleurs des niveaux de déformation résiduelle similaires. En outre, ils évoluent peu au cours des essais. Le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT montre toutefois une durée de vie nettement supérieure au Nitinol. Les fractographies réalisées étayent ce résultat. Le faciès à rupture du Ni-Ti montre un comportement fragile en fatigue alors que celui du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT présente les signes d'un caractère ductile. Bien que présentant la durée de vie la plus élevée parmi les alliages superélastiques, l'état recuit du Ti-20Zr-10Nb-2Sn (Ti-20Zr-10Nb-2Sn-ST-FT290-10WQ) montre un comportement superélastique instable en fatigue. Au cours des essais, la déformation résiduelle augmente de manière significative.

Concernant le Ti-8Mo-16Nb-ST, il apparaît que sa durée de vie est inférieure à celle de l'alliage de Co-Cr. Les fractographies réalisées corroborent ces résultats et témoignent d'un comportement relativement fragile sous sollicitations cycliques pour le Ti-8Mo-16Nb-ST et d'un comportement ductile pour le Phynox. Toutefois, notre étude menée en collaboration avec une équipe de la faculté de biologie de l'Université de Bucarest, qui a fait l'objet d'une publication récente, a montré l'excellente biocompatibilité de l'alliage Ti-8Mo-16Nb-ST. Cela peut constituer un point discriminant quant à son utilisation pour des applications biomédicales.

Au vu des résultats obtenus, les alliages de titane  $\beta$ -métastable présentent bon nombre d'avantages indéniables en faveur de leur utilisation pour la réalisation de stents. Cela est tout particulièrement vrai pour l'état *flash* traité du Ti-22Zr-11Nb-2Sn. Tout d'abord, sa mise en forme est aisée et la stratégie basée sur un traitement *flash* est particulièrement adaptée à une application industrielle. Le traitement thermique inhérent ne nécessite en effet ni de temps long ni d'une atmosphère sous vide. Après l'étape de laminage, un unique traitement thermique de 5 minutes sous air ambiant a été employé. Sa déformation recouvrable de 4,7% est très intéressante. Elle est l'une des plus élevées que l'on ait obtenue au laboratoire et est très compétitive vis-à-vis de celles rapportées dans la littérature pour les alliages de titane  $\beta$ -métastable. En comparaison du Nitinol, sa déformation due à la transformation martensitique pourrait être moins dépendante à la direction de sollicitation. Cela est tout particulièrement approprié pour des pièces complexes, sujettes à des contraintes diverses. Sous sollicitations cycliques, ses niveaux de déformation résiduelle sont équivalents à ceux arborés par l'alliage Ni-Ti. Le caractère ductile en fatigue du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-

FT est également un argument en faveur de son utilisation pour la réalisation d'endoprothèses vasculaires auto-extensibles.

En vue de réaliser une étude de durabilité complète, nous avons entrepris une collaboration avec l'Institut de Chimie-Physique de l'Académie Roumaine afin de réaliser des tests de biocorrosion et ainsi étayer les résultats issus des essais de fatigue. Les premiers résultats obtenus mettent en exergue des taux de corrosion globalement inférieurs pour les alliages de titane  $\beta$ -métastable par rapport au Nitinol et au Co-Cr. Les alliages de titane  $\beta$ -métastable montrent également des réponses face à différents milieux corrosifs beaucoup plus homogènes que les alliages de référence. Cela est particulièrement vrai pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-FT et le Ti-8Mo-16Nb-ST. Le zirconium, le niobium et le molybdène sont en effet connus pour améliorer la résistance à la corrosion des alliages de titane. Bien que ces premiers résultats soient encourageants, les tests de corrosion se doivent d'être poursuivis afin de vérifier la résistance à la corrosion des alliages. Par exemple, de nouvelles analyses potentiodynamiques pourraient permettre de connaître le potentiel de corrosion associé à chaque alliage dans les différentes conditions étudiées. La corrélation entre ce potentiel de corrosion et le taux de corrosion permettrait alors de statuer quant à la résistance à la corrosion des différents états à l'étude.

Enfin, en vue de s'approcher des conditions en fonctionnement des matériaux, réaliser des prototypes de stents pourrait être l'étape suivante à ce projet de thèse. Réaliser des prototypes de stents auto-extensibles avec les deux états superélastiques étudiés en fatigue jusqu'alors et des stents à forte déformation plastique avec le Ti-8Mo-16Nb-ST serait pertinent au vu des résultats qui ont déjà été obtenus. La durabilité des prototypes, et non pas uniquement du matériau, serait alors à évaluer. Une étude à part entière serait ainsi à considérer. Il est possible d'envisager de mener des essais de fatigue sous sollicitations cycliques dans des directions variées. Par exemple, différentes contraintes radiales pourraient être appliquées afin de s'approcher des forces auxquelles sont soumis les stents en fonctionnement. Également, il serait intéressant de mener à terme une étude basée sur le revêtement des matériaux et des prototypes à partir de polymères (cyclodextrine ou polydopamine) capables d'encapsuler des substances médicamenteuses. En effet, une fois les stents implantés dans l'organisme, une nouvelle obstruction de l'artère peut survenir. En vue d'éviter ces cas de resténoses, après l'angioplastie et ce à plus ou moins long terme, le patient est soumis à une prise de médicaments quotidienne par voie orale. Cette posologie peut néanmoins être évitée. Des études ont montré qu'une administration localisée du médicament était beaucoup plus efficace pour traiter ce genre de pathologie. C'est là tout l'intérêt des stents dits actifs.

Etats	Traitements thermiques		Comportement (phases initialement présentes → phases présentes à rupture)	Propriétés mécaniques						Durabilité			
	Recristallisation	Recuit		$\sigma_{plateau}$ (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	Rm (MPa)	E (GPa)	A (%)	$\epsilon_{rec\ max}$ (%)	Moyenne de la durée de vie à 2% (cycles)	Evolution du comportement superélastique en fatigue	Caractère du comportement en fatigue	Vitesse de corrosion
Ti-22Zr-11Nb-2Sn ST	Mise en solution		Superélastique ( $\beta \rightarrow \beta+\alpha''$ )	270	590	620	57	15,3	1,9				
Ti-22Zr-11Nb-2Sn FT	Traitement <i>flash</i>		Superélastique ( $\beta \rightarrow \beta+\alpha''$ )	470	760	795	57	11,8	4,7	11887	Très stable	Ductile	Faible
Ti-20Zr-10Nb-2Sn ST	Mise en solution		Mémoire de forme ( $\beta \rightarrow \alpha''$ )	115	675	784	53	15,3					
Ti-20Zr-10Nb-2Sn ST-FT290-10WQ	Mise en solution	290 °C - 10 min - trempé	Superélastique ( $\beta \rightarrow \beta+\alpha''$ )	380	680	743	55	12	3,2	34542	Instable	Fragile	Moyenne
Ti-20Zr-9Nb-2Sn ST	Mise en solution		Mémoire de forme ( $\beta+\alpha'' \rightarrow \alpha''$ )	305	715	745	71	14,2					
Ti-20Zr-9Nb-2Sn ST-FT290-10WQ	Mise en solution	290 °C - 10 min - trempé	Mémoire de forme ( $\beta+\alpha'' \rightarrow \alpha''$ )	175	684	750	65	10,4					
Ti-20Zr-9Nb-2Sn ST-FT290-10FC	Mise en solution	290 °C - 10 min - refroidissement lent	Mémoire de forme ( $\beta \rightarrow \beta+\alpha''$ )	375	677	720	59	11,4					
Ni-Ti			Superélastique (B2 → B2)	590	1200	1310	49	11,5	6,2	354	Très stable	Fragile	Elevée (PBS pH = 11,3)
Ti-8Mo-16Nb ST	Mise en solution		TRIP-TWIP ( $\beta \rightarrow \beta+\alpha''$ )	420	420	640	80	48		40752		Fragile	Faible
Phynox			Elastoplastique ( $\gamma \rightarrow \gamma$ )		498	950	215	47		732390		Ductile	Elevée (PBS pH = 2,7)

Tableau : Synthèse des propriétés et comportements obtenus pour les différents alliages en fonction des stratégies thermomécaniques employées





**Titre :** Caractérisations mécanique et microstructurale de nouveaux alliages de titane présentant une transformation martensitique pour la réalisation d'endoprothèses vasculaires

**Mots clés :** Alliages de titane, traitements thermomécaniques, superélasticité, transformation martensitique, effet mémoire de forme, endoprothèse vasculaire

**Résumé :** Les alliages de Ni-Ti (Nitinol) et de Co-Cr sont largement utilisés dans le domaine biomédical. Du fait de leurs propriétés mécaniques particulièrement adaptées, ils sont notamment utilisés pour réaliser des endoprothèses vasculaires. La superélasticité et l'effet mémoire de forme du Nitinol permettent son utilisation pour la réalisation de stents auto-extensibles. Compressé dans un cathéter, le stent recouvre de lui-même sa forme initiale une fois relâché dans la zone artérielle sujette à pathologie. Du fait notamment de leur forte élongation, les alliages de Co-Cr peuvent, quant à eux, être utilisés pour la conception de stents montés sur ballonnet gonflant. Lors de l'angioplastie, le ballon est gonflé et le stent en Co-Cr est déformé jusqu'à atteindre le diamètre envisagé.

Toutefois, l'utilisation de ces alliages de Ni-Ti et de Co-Cr est controversée. Cela vient principalement de la cytotoxicité avérée des éléments comme le nickel, le cobalt ou le chrome. Des études montrent que l'emploi de tels alliages peut conduire à des cas d'allergies, métalloses ou nécroses.

Les alliages de titane  $\beta$ -métastable, pouvant être élaborés à partir uniquement d'éléments biocompatibles comme le zirconium, le niobium, l'étain ou le molybdène, s'avèrent tout particulièrement adaptés pour pallier ce type d'effets adverses. En fonction de la teneur en éléments  $\beta$ -tagènes et des traitements thermomécaniques subis, l'alliage peut arborer un comportement superélastique, un effet mémoire de forme ou bien encore un fort allongement à la rupture. Cette étude s'attelle à déterminer l'intérêt des alliages de titane  $\beta$ -métastable pour la réalisation d'endoprothèses vasculaires.

Dans ce travail de thèse, différentes nuances ont été élaborées. Issus du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn, les alliages Ti-22Zr-11Nb-2Sn, Ti-20Zr-10Nb-2Sn et Ti-20Zr-9Nb-2Sn (% atomique) ont été étudiés. Le Ti-8Mo-16Nb (% massique) a également été obtenu. Dans un premier temps, différents traitements thermomécaniques ont été employés afin d'optimiser le comportement superélastique des alliages Ti-Zr-Nb-Sn. Les stratégies d'optimisation utilisées font l'objet de discussions. Leurs influences sur la microstructure et la texture des alliages sont notamment présentées au travers d'analyses en DRX (Diffraction des Rayons X), microscopie optique et EBSD (*Electron Back Scattered Diffraction*). Certains états issus du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn présentent des comportements particuliers avec une transformation martensitique induite sous contrainte non réversible à la décharge. Par montée en température, ils sont capables de recouvrer leurs formes initiales. Après une mise en solution conventionnelle, le Ti-8Mo-16Nb présente un allongement important du fait d'une combinaison d'une transformation martensitique et d'un maillage massif.

Enfin, des essais de fatigue ont été entrepris afin de comparer la durabilité des alliages de titane  $\beta$ -métastable élaborés au laboratoire par rapport à celle des alliages de référence actuellement utilisés. Ce sont ainsi deux alliages Ti-Zr-Nb-Sn superélastiques, dont la déformation recouvrable dépasse les 3%, qui ont été comparés à un alliage de Ni-Ti superélastique. Le Ti-8Mo-16Nb a, quant à lui, pu être comparé à un alliage de Co-Cr fortement ductile.

**Title:** Mechanical and microstructural characterizations of new titanium alloys exhibiting a martensitic transformation for the manufacture of vascular stents

**Keywords:** Titanium alloys, thermomechanical treatments, superelasticity, martensitic transformation, shape memory effect, vascular stent

**Abstract:** Ni-Ti (Nitinol) and Co-Cr alloys are widely used in the biomedical field. Due to their suitable mechanical properties, they are especially used for the manufacture of stents. The superelasticity and shape memory effect of Nitinol allow this material to be used for self-expandable stents. Firstly compressed into a catheter, the stent is then able to recover by itself its initial shape when released into the arterial region which is prone to pathology. In the case of Co-Cr alloys, due to their high elongation, they can be used for the manufacture of balloon expandable stents. During angioplasty, the balloon is inflated and the stent is consequently deformed until it reaches the wanted diameter.

Nevertheless, the use of Ni-Ti and Co-Cr alloys is controversial. This is because of the proven cytotoxicity of elements such as nickel, cobalt or chromium. Some studies point out that the use of such alloys could lead to several diseases (allergy, metallosis or necrosis).

The  $\beta$ -metastable titanium alloys, which can be elaborated with only biocompatible elements such as zirconium, niobium, tin or molybdenum, turn out to be particularly suitable in order to compensate this type of adverse effects. Depending on the content of  $\beta$ -stabilizing elements and the thermomechanical treatments performed, the alloy can exhibit either a superelastic behaviour, a shape memory effect or a high elongation. This thesis aims at determining the interest of  $\beta$ -metastable titanium alloys for the manufacture of stents.

In this work, different nuances were synthesized. From the quaternary Ti-Zr-Nb-Sn system, the Ti-22Zr-11Nb-2Sn, Ti-20Zr-10Nb-2Sn et Ti-20Zr-9Nb-2Sn (atomic %) alloys were studied. The Ti-8Mo-16Nb (weight %) was also elaborated. First of all, several thermomechanical treatments were conducted in order to optimize the superelastic behaviour of the Ti-Zr-Nb-Sn alloys. The optimization strategies performed are well-discussed. Their influences on the microstructure and the texture of the alloys are presented based on different analyses such as XRD (X-Ray Diffraction), optical microscopy and EBSD (Electron Back Scattered Diffraction). Some of the states obtained from the quaternary Ti-Zr-Nb-Sn system exhibit specific behaviours with a stress-induced martensitic transformation which is non reversible under unloading. Under a rise in temperature, they are able to recover their initial shapes. After performing a conventional solution treatment, the Ti-8Mo-16Nb shows a high elongation which is due to a combination of a martensitic transformation and a massive twinning.

Finally, fatigue tests were conducted with aims at comparing the durability of the laboratory elaborated  $\beta$ -metastable titanium alloys to that of the reference alloys currently used. Therefore, two Ti-Zr-Nb-Sn superelastic alloys whose recoverable strain has been evaluated to be higher than 3% were compared to the superelastic Ni-Ti alloy. On the other hand, the Ti-8Mo-16Nb was compared to a highly deformable Co-Cr alloy.