Développement de nouveaux alliages biocompatibles instables mécaniquement à bas module d'Young

Wafa Elmay

▶ **To cite this version:**

Wafa Elmay. Développement de nouveaux alliages biocompatibles instables mécaniquement à bas module d'Young. Autre. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2013. Français. NNT : 2013ENAM0007 . pastel-00915166

HAL Id: pastel-00915166
https://pastel.hal.science/pastel-00915166

Submitted on 6 Dec 2013

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.

2013-ENAM-0007

École doctorale n°432 : Sciences des Métiers de l' Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité " Mécanique-matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Wafa ELMAY

le 22 mars 2013

Développement de nouveaux alliages de titane biocompatibles instables mécaniquement à bas module d'Young

Directeur de thèse : **Etienne PATOOR**
Co-encadrement de la thèse : **Pascal LAHEURTE**

Jury

Mme Marie-Jeanne PHILIPPE, Professeur des Universités, LEM3, Université de Lorraine, Metz	Président
Mme Elisabeth AEBY-GAUTIER, Directrice de Recherche CNRS, IJL, Ecole des Mines, Nancy	Rapporteur
M. Denis FAVIER, Professeur des Universités, Laboratoire 3S-R, Université Joseph Fourier, Grenoble	Rapporteur
M. Frédéric PRIMA, Maitre de Conférences, Groupe de Métallurgie Structurale, ENSCP, Paris	Examinateur
M. Thierry GLORIANT, Professeur des Universités, Chimie-Métallurgie, INSA, Rennes	Examinateur
M. Etienne PATOOR, Professeur des Universités, LEM3, Arts et Métiers ParisTech, Metz	Directeur de thèse
M. Pascal LAHEURTE, Maitre de Conférences, LEM3, Université de Lorraine, Metz	Co-directeur thèse

T H È S E

Arts et Métiers ParisTech - Centre de Metz
Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux

A mes parents

A mon mari Sadok

A toute ma famille

A ma belle famille

A tous mes amis

Et à tous ceux qui m'aiment.

Remerciements

L'achèvement de ce travail n'aurait pas été possible sans la précieuse contribution de nombreuses personnes.

J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Etienne Patoor et à mon co-directeur Pascal Laheurte pour m'avoir encadré durant ces travaux de thèse et pour la confiance qu'ils m'ont accordée. Leurs précieux conseils et leurs compétences mais également leurs qualités humaines et leur soutien m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier Marie-jeanne Philippe de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance, ainsi qu'à Elisabeth Aeby-Gautier et Denis Favier pour avoir rapporté ce travail. Merci aussi à Thierry Gloriant et Frédéric Prima d'avoir participé à ce jury en tant qu'examinateur.

Je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à mes travaux de thèse, en particulier, Laurent Peltier pour sa disponibilité et son aide pour les essais expérimentaux avec toujours la bonne humeur et l'optimisme, Boris Piotrowski pour son aide précieuse pour la partie modélisation, Christophe Collard pour son l'intérêt qu'il a accordé pour mon travail, Sophie Berveiller pour son apport scientifique en analyse de texture, Nathalie Gey pour son aide en EBSD, Bernard Bolle pour ses conseils avisés en DRX et les nombreuses discussions intéressantes, Jean-Sébastien Lecompte et Célia Cear pour leur aide en programmation, Yudong Zhong pour sa disponibilité et son aide en microscopie électronique en transmission.

J'adresse également mes remerciements à Fréderic Prima et à Thierry Gloriant pour les échanges scientifiques fructueux qu'on a eus tout au long de la thèse et pour leur collaboration et disponibilité. J'exprime aussi ma gratitude à André Eberhardt qui m'a transmis le goût de la recherche et la curiosité scientifique.

Mes remerciements vont aussi à tous ceux qui travaillent au sein de LEM3 pour avoir contribué au bon déroulement de ma thèse. Je remercie également mes collègues et doctorants pour l'ambiance conviviale et très agréable.

J'adresse mes remerciements à l'IUT de Forbach pour avoir mis à disposition leurs instrumentations afin d'effectuer une partie des mes essais expérimentaux ainsi que pour m'avoir permis une première expérience d'enseignement durant les trois ans.

Ma reconnaissance et ma gratitude s'adressent également au professeur Abdelmajid Ben amara, actuel directeur de l'ENIM-Monastir, qui a le mérite de batailler pour que la coopération entre les deux écoles du même nom ENIM (Monastir & Metz) devienne une réalité, ce qui m'a permis d'effectuer mes études d'ingénieur en France et d'arriver aujourd'hui à cette position.

J'exprime ma profonde reconnaissance à mes parents pour leur confiance et pour avoir su m'épauler et surtout me supporter durant toutes mes années d'étude malgré la distance qui nous sépare. Je tiens à leur dire qu'ils sont pour beaucoup dans la réussite de cette thèse. Un énorme merci à mon fiancé Sadok pour son soutien, sa patience, ses encouragements et pour tout le bonheur qu'il m'apporte. Je remercie également tous mes amis pour leur soutien indéfectible et leur encouragement.

Une pensée chaleureuse pour mes grands-parents présents dans mon cœur avec les quels j'ai eu de la chance de partager beaucoup de moments de complicité dans le passé et que je sais pertinemment qu'ils sont très fiers de moi là où ils sont.

Table des matières

Introduction générale **1**

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Introduction **6**

I.1 Les alliages de titane **7**

I.1.1 Classification des alliages de titane 7
I.1.1.1 Effet des éléments d'addition 7
I.1.1.2 Alliages α 8
I.1.1.3 Alliages α/β 8
I.1.1.4 Alliages β 9

I.1.2 Les phases métastables dans les alliages de type β 10
I.1.2.1 Les phases ω 10
I.1.2.2 La phase martensitique α'' 11

I.2 Les mécanismes de déformation dans les alliages β-métastables **12**

I.2.1 Mécanismes de plasticité 12

I.2.2 Comportement thermomécanique lié à la transformation martensitique 14
I.2.2.1 Transformation martensitique 14
I.2.2.2 Superélasticité 18
I.2.2.3 Effet mémoire de forme simple sens 19
I.2.2.4 Effet caoutchoutique 20

I.3 Les alliages de titane β et le domaine biomédical **20**

I.3.1 Biocompatibilité chimique et mécanique 20

I.3.2 Evolution des biomatériaux 23
I.3.2.1 Première génération 23
I.3.2.2 Seconde génération 24

I.4 Développement et voies d'optimisation **25**

CHAPITRE II : Techniques expérimentales

Introduction **34**

II.1 Elaboration des alliages **35**

II.1.1 Fusion : Four à induction en semi-lévitation magnétique 35

II.1.2 Traitements thermiques et mécaniques 37
II.1.2.1 Traitement d'homogénéisation et trempe 37
II.1.2.2 Mise en forme 38
II.1.2.3 Préparation métallographique 38

II.2 Outils de caractérisation microstructurale 38
II.2.1 Microscopie optique 39
II.2.2 Diffraction des rayons X 39
II.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) 41
II.2.3.1 Analyse chimique par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) 41
II.2.3.2 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) 42
II.2.4 Microscopie électronique en transmission (MET) 44
II.3 Caractérisation mécanique et analyse thermique 45
II.3.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 45
II.3.2 Comportement mécanique 46
Conclusion 47

CHAPITRE III : Caractérisation des alliages binaires Ti-(24-26)Nb

Introduction 50
III.1 Sélection des matériaux 51
III.1.1 Effet des éléments d'addition 51
III.1.1.1 Approche électronique de Morinaga 51
III.1.1.2 Nombre d'électrons par atome e/a 53
III.1.1.3 Etude préliminaire 56
III.1.2 Choix des compositions 59
III.2 Caractérisation des lingots 'brut d'élaboration' 60
III.2.1 Protocole thermomécanique 60
III.2.2 Etude d'homogénéité 61
III.2.3 Analyse chimique quantitative par EDX 62
III.3 Caractérisation des alliages binaires à l'état de référence 64
III.3.1 Aspect microstructural 64
III.3.1.1 Microscopie optique 64
III.3.1.2 Diffraction des Rayons X 65
III.3.2 Mesure des températures de transformation 72
III.3.2.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 72
III.3.2.2 Traction sous contrainte constante 73
III.3.3 Comportement mécanique 76
III.3.3.1 Essai de traction 76
III.3.3.2 Caractérisation de l'effet mémoire de forme 78
Conclusions 82

CHAPITRE IV : Etude des mécanismes de déformation

Introduction **84**

IV.1 Identification des mécanismes de déformation pour le Ti-26Nb **85**

IV.1.1Cartographie EBSD avant déformation (état ST) 85

IV.1.2 Caractérisation en traction in situ 86
IV.1.2.1 Description de l'essai réalisé et matériels utilisés 87
IV.1.2.2 Choix des points de mesure 88
IV.1.2.3 Evolution de la transformation martensitique 89

IV.1.3 Mécanisme de déformation par maclage 91

IV.1.4 Sélection des systèmes de maclage 96
IV.1.4.1 Application de la loi de Schmid au maclage 96
IV.1.4.2 Comparaison avec l'expérience 100

IV.2 Identification des mécanismes de déformation pour le Ti-24Nb **102**

IV.2.1 Caractérisation avant déformation (état ST) 102

IV.2.2 Caractérisation en traction in situ 103
IV.2.2.1 Conditions expérimentales de l'essai et matériels 103
IV.2.2.2 Choix des points de mesure 105

IV.2.3 Observations in-situ 106
IV.2.3.1 Evolution de la microstructure 106
IV.2.3.2 Evolution de la texture cristallographique 108
IV.2.3.3 Déformation de la maille martensitique 112

Conclusions **115**

CHAPITRE V : Optimisation des propriétés des alliages binaires

Introduction **118**

V.1 Stratégie d'optimisation **119**

V.2 Caractérisation après traitements thermomécaniques **120**

V.2.1 Comportement mécanique 120

V.2.2 Analyse microstructurale 123

V.3 Interprétation des résultats **127**

V.3.1 Rôle de l'affinement de la microstructure et des précipités 127

V.3.2 Effet des traitements nanostructurants sur la stabilité de la phase β 128

V.3.3 Rôle de la martensite α" sur l'évolution des propriétés 131

Conclusions **136**

CHAPITRE VI : Modélisation du comportement

Introduction **138**

VI.1 Théorie cristallographique de la transformation martensitique **139**

VI.1.1 Les théories phénoménologiques 139

VI.1.2 Théorie cristallographique de Ball et James 141

VI.1.2.1 Propriétés 141

VI.1.2.2 Variantes de martensite 144

VI.2 Application au Ti-26Nb **145**

VI.2.1 Description de la configuration étudiée 145

VI.2.2 Méthodes de résolution 146

VI.2.3 Détermination des matrices de déformation 148

VI.2.4 Caractérisation de l'interface martensite/martensite 151

VI.2.5 Caractérisation de l'interface martensite/austénite 154

VI.3 Modélisation du comportement mécanique **155**

VI.3.1 Généralités 155

VI.3.2 Comportement du monocristal 156

Conclusions **160**

Conclusion générale **161**

Annexes **167**

Annexe 1 169

Annexe 2 171

Annexe 3 173

Annexe 4 185

Références bibliographiques **195**

Introduction générale

L’intérêt porté aux matériaux utilisés dans le domaine médical pour le remplacement et la reconstruction des tissus osseux a considérablement augmenté durant les dernières décennies. Leur champ d’application est vaste: chirurgie orthopédique, odontologie... Les biomatériaux représentent un enjeu économique et sociétal considérable. Le marché mondial est estimé à 50 milliards d’euros en 2009 avec une croissance de 10% par an. 1,6 millions de personnes sont porteurs d’implants orthopédiques en France et plus de 5% de la population dans le monde.

Du fait de l’augmentation de l’espérance de vie, les biomatériaux sont amenés à répondre à un cahier de charge de plus en plus spécifique en termes de biocompatibilité chimique mais également mécanique afin de perdurer dans le corps humain tout en assurant un bon fonctionnement à long terme. L’adaptation et l’amélioration des propriétés des biomatériaux constituent un champ d’investigation crucial en pleine expansion.

La réussite de la pose d’un implant repose essentiellement sur les mécanismes complexes d’ostéointégration comportant à la fois des aspects mécaniques et biochimiques (phénomènes chimiques se produisant à l’interface implant/tissus environnants). L’ostéointégration d’origine mécanique, qui conditionne une grande part du remodelage osseux (reconstruction osseuse), est restée largement ignorée dans les problématiques de choix des biomatériaux lors de la conception des prothèses et implants. Les critères recherchés ont été longtemps principalement limités à une bonne tenue en corrosion, une résistance mécanique élevée et une bonne ductilité pour faciliter la mise en forme.

Or, la présence d'un implant dans l'os conduit à une redistribution des contraintes mécaniques (phénomène appelé "stress-shielding"). Une trop forte différence de rigidité entre l’os et l’implant entraîne l’apparition de zones de concentration des contraintes et de zones non chargées. Les propriétés mécaniques des biomatériaux et particulièrement le module d’élasticité doivent être alors soigneusement choisis car ils conditionnent la qualité du transfert de contrainte à l’interface implant/os.

Le titane pur (T40), l’alliage Ti-6Al-4V et les alliages à mémoire de forme nickel-titane constituent une première génération de biomatériaux déjà largement utilisés pour les applications médicales. Cependant, l’inadéquation du module d’élasticité de ces alliages affecte le remodelage osseux. Ils présentent également des risques de toxicité liés à la présence de certains éléments d’addition (Al, V, Ni). Ces aspects sont susceptibles d’induire

le rejet de l'implant par l'organisme et sont souvent évoqués par les professionnels de la santé parmi les causes d'échec de l'implant.

Les recherches se sont récemment orientées vers le développement de nouveaux biomatériaux dont le biomimétisme ne serait pas limité à l'environnement chimique mais prendrait également en compte l'adaptation des propriétés mécaniques des implants à la matrice osseuse.

Les alliages de titane comportant uniquement des éléments non-toxiques représentent une excellente alternative aux alliages cités précédemment. Plus particulièrement, les alliages de titane de type β et β-métastable suscitent un grand intérêt pour les applications biomédicales. Ces alliages se caractérisent par un changement de phase à l'état solide d'une phase mère β, stable à haute température, à une phase martensitique α" qui leur confère l'effet mémoire de forme et/ou l'effet superélastique. Induite par simple variation de température ou par l'application d'une contrainte, cette transformation martensitique contribue également à l'abaissement du module d'élasticité. De nombreuses études récentes ont montré qu'il est possible de tirer parti des propriétés particulières de ces alliages de titane qui possèdent déjà intrinsèquement un bas module d'élasticité (70-85 GPa). L'instabilité mécanique de ces alliages peut être alors utilisée pour moduler et améliorer les propriétés mécaniques par le contrôle de la microstructure.

Le présent travail de thèse, effectué au sein du LEM3 (laboratoire d'Etude des microstructures et de Mécanique des matériaux), s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR intitulé TiBBiA « Titane Bêta Biocompatible Adaptatif » ayant pour objectif l'étude et le développement de nouveaux alliages de titane fonctionnels présentant des propriétés biomimétiques. Ce travail est réalisé en collaboration avec deux partenaires scientifiques (Laboratoire de Science Chimique-INSA Rennes et Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces - ENSCP Paris) ainsi que deux partenaires industriels (les sociétés AMF et Nimesis technology).

Durant ces travaux de thèse, deux compositions différentes d'alliages binaires sont étudiées : un alliage superélastique Ti-26Nb et un alliage à mémoire de forme Ti-24Nb. La majorité des travaux réalisés jusqu'à présent portent sur les alliages superélastiques caractérisés par la présence de la phase β à température ambiante. L'étude de l'alliage purement martensitique Ti-24Nb constitue une originalité de ce travail. Après l'élaboration de ces deux alliages, une caractérisation complète et approfondie est réalisée sur le plan microstructural et mécanique afin de consolider les connaissances relatives à ces alliages. Nous nous sommes également intéressés à l'étude des mécanismes de déformation activés au cours d'une déformation en traction en couplant divers moyens expérimentaux (observations microscopiques, essai de traction avec des mesures in-situ en DRX, étude EBSD).

Dans l'objectif d'adapter les propriétés de ces alliages aux applications médicales, une stratégie d'optimisation basée sur des traitements thermomécaniques courts a été établie. Le contrôle des paramètres définissant les différentes étapes de cette stratégie est primordial afin

d'obtenir le compromis optimal entre les propriétés de résistance mécanique et de superélasticité tout en conservant un bas module d'élasticité. Les caractéristiques finales obtenues pour les deux alliages sont discutées en relation avec les microstructures engendrées, contribuant ainsi à la compréhension des effets des traitements thermomécaniques sur la stabilité de la phase β, les mécanismes de déformation et l'évolution des propriétés mécaniques.

La modélisation du comportement de ces alliages, récemment développés, est également abordée durant ces travaux de thèse. Une étude préalable ayant pour but de déterminer les caractéristiques cristallographiques de la transformation martensitique propre à l'alliage superélastique Ti-26Nb est réalisée en adoptant une théorie de minimisation d'énergie.

Le manuscrit est articulé autour de six chapitres.

Le premier chapitre est consacré à introduire les alliages de titane et plus particulièrement à présenter les spécificités des alliages de type β-métastable. Une description des mécanismes liés à la transformation martensitique et des comportements thermomécaniques résultants est apportée. Ce chapitre est clôturé par un état de l'art détaillé sur les moyens d'optimisation des propriétés des alliages de titane développés par diverses équipes scientifiques.

On propose dans le deuxième chapitre une description de la procédure d'élaboration des alliages de titane mise en œuvre ainsi qu'une description de l'ensemble des techniques de caractérisation microstructurale à différentes échelles et mécaniques employées dans le cadre de ces travaux de thèse.

Dans le troisième chapitre, une première partie est dédiée à la sélection des matériaux étudiés. Nous présentons une étude préliminaire portant sur trois compositions différentes en s'appuyant sur des approches électroniques. Le choix des alliages binaires de composition Ti-24Nb et Ti-26Nb étudiés pour la suite des travaux est justifié en se basant sur les résultats révélés dans cette étude préliminaire. La deuxième partie est consacrée à la caractérisation microstructurale et mécanique des lingots élaborés afin d'étudier leurs comportements mécaniques et caractériser la transformation martensitique associée à chaque nuance. Nous nous sommes également intéressés à caractériser l'effet mémoire de forme des deux alliages.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des mécanismes de déformation activés au cours d'une déformation en traction dans les deux alliages par des essais de traction avec des mesures in-situ en DRX et une étude EBSD. La différence relevée entre les deux alliages sur le plan microstructural nous a amenés à employer des méthodologies expérimentales différentes. On présente également une étude basée sur la loi de Schmid ayant pour but d'évaluer sa pertinence à prédire la sélection de variantes dans le cas d'un maclage.

Le cinquième chapitre est dédié à l'optimisation des propriétés de ces alliages. Une stratégie d'optimisation basée sur les traitements thermomécaniques nano-structurants est

établie visant l'obtention d'un compromis entre superélasticité, module d'élasticité et résistance mécanique. L'obtention des propriétés mécaniques optimisées et l'évolution des microstructures engendrées par ces traitements thermomécaniques sont étudiées par des essais de traction avec chargement cyclique, diffraction de rayons X et microscopie électronique à transmission.

Le dernier chapitre est consacré à la modélisation du comportement mécanique de l'alliage binaire Ti-26Nb. Une première partie est dédiée à la détermination des caractéristiques cristallographiques de la transformation martensitique en utilisant une théorie de minimisation de l'énergie. La seconde partie concerne la modélisation du comportement du monocristal.

Chapitre I

Etude bibliographique

Table des matières

Introduction 6

I.1 Les alliages de titane 7

I.1.1 Classification des alliages de titane 7
I.1.1.1 Effet des éléments d'addition 7
I.1.1.2 Alliages α 8
I.1.1.3 Alliages α/β 8
I.1.1.4 Alliages β 9

I.1.2 Les phases métastables dans les alliages de type β 10
I.1.2.1 Les phases ω 10
I.1.2.2 La phase martensitique α'' 11

I.2 Les mécanismes de déformation dans les alliages β-métastables 12

I.2.1 Mécanismes de plasticité 12

I.2.2 Comportement thermomécanique lié à la transformation martensitique 14
I.2.2.1 Transformation martensitique 14
I.2.2.2 Superélasticité 18
I.2.2.3 Effet mémoire de forme simple sens 19
I.2.2.4 Effet caoutchoutique 20

I.3 Les alliages de titane β et le domaine biomédical 20

I.3.1 Biocompatibilité chimique et mécanique 20

I.3.2 Evolution des biomatériaux 23
I.3.2.1 Première génération 23
I.3.2.2 Seconde génération 24

I.4 Développement et voies d'optimisation 25

Introduction

Le titane pur présente une résistance mécanique spécifique élevée (rapport de la résistance à la traction sur la masse volumique) et une excellente résistance à la corrosion. Ces caractéristiques intéressantes font du titane un métal de choix pour de nombreuses applications, notamment dans les domaines aéronautique et aérospatial. En plus de ces qualités, le titane est l'un des métaux les plus biocompatibles et il présente un module d'élasticité relativement faible (E=110GPa), ce qui le rend incontournable dans le domaine médical.

Il est le siège d'une transformation allotropique α/β de type martensitique au voisinage de 882 °C appelé 'transus β' (Figure I-1). La phase β de structure cubique centrée est stable à haute température et la phase α de structure hexagonale est stable à basse température (en dessous du transus β).
Au cours de cette transformation, le passage de la phase β à la phase α se fait selon le mécanisme proposé par Burgers mettant en jeu un très faible déplacement coordonné d'atomes (inférieur à une distance interatomique) et par un léger réarrangement atomique (*Burgers, 1934*).

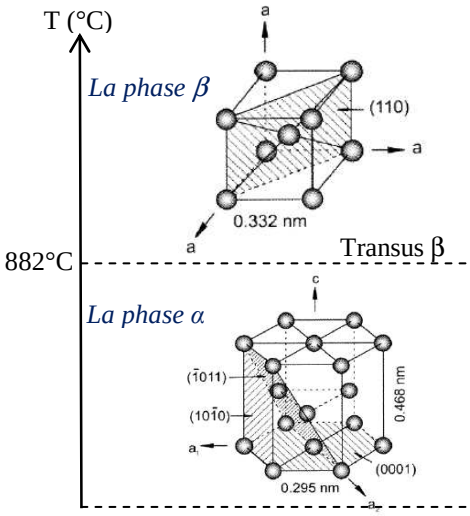


Figure I-1. Variétés allotropiques du titane

Les alliages de titane, constitués uniquement d'éléments parfaitement biocompatibles, sont des biomatériaux de choix dans le domaine biomédical. Ce premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les alliages de titane avec une attention particulière portée sur les alliages de titane β-métastables. Nous présentons dans une première partie les différentes classes d'alliages de titane. Nous rapportons dans une seconde partie les mécanismes de déformation dans ces alliages ainsi que les différents comportements thermomécaniques liés à la transformation martensitique. La chronologie de l'évolution dans le choix des biomatériaux ainsi que les propriétés nécessaires en termes de biocompatibilité chimique et mécanique exigées par les applications médicales sont présentées. Enfin, les travaux récents de diverses équipes scientifiques portés sur le développement et l'optimisation de ces alliages pour le biomédical font l'objet d'un état de l'art détaillé.

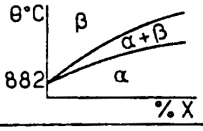
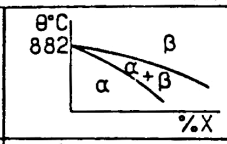
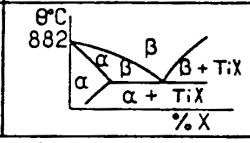
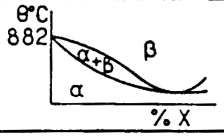
I.1 Les alliages de titane

I.1.1 Classification des alliages de titane

I.1.1.1 Effet des éléments d'addition

Le titane, métal de transition, peut former des solutions solides avec un grand nombre d'éléments d'addition. Ces éléments modifient le domaine de stabilité respective des phases β et α. En fonction de leur influence sur cette stabilité, on distingue les éléments aphagènes, betagènes et les éléments neutres (Tableau I-1).

Tableau I-1. Classification des différents éléments d'addition pour les alliages de titane (Combres, 1997).

caractère	type de diagramme		insertion	substitution
ALPHAGENE			O_2, N_2, B, C	Al
BETAGENE	isomorphe			Mo, V Nb, Ta.
	eutectoïde		H_2	Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, W, Co, Ag, Au, Si.
NEUTRE				Sn, Zr. Hf, Ga.

- Les éléments alphagènes tendent à étendre le domaine de stabilité de la phase α. On trouve dans cette famille de nombreux éléments d'insertion. L'aluminium est un élément puissamment alphagène, il permet en solution solide un durcissement important de la phase α. Un équivalent en éléments alphagènes est proposé par la formule suivante (*Banerjee and Mukhopadhyay, 2007*) où l'aluminium est pris comme référence pour quantifier le pouvoir alphagène des éléments.

$$Al_{eq} = [Al] + [Sn]/3 + [Zr]/6 + 10\,[O+N]$$; [Elément] en pourcentage massique (%mass.)

- Les éléments bêtagènes tendent à stabiliser la phase β. On distingue les éléments bêtagènes isomorphes qui sont de structure cubique centrée et donc miscibles dans la phase β du titane et les éléments bétagènes eutectoïdes de structure généralement différente et qui ne sont que partiellement miscibles dans la phase β du titane et peuvent former des précipités. Le pouvoir bétagène des éléments d'addition est quantifié en prenant comme référence le molybdène (*Banerjee and Mukhopadhyay, 2007*):

$$Mo_{eq} = 1{,}0\,[Mo] + 0{,}2\,[Ta] + 0{,}28\,[Nb] + 0{,}4\,[W] + 0{,}67\,[V] + 1{,}25\,[Cr] + 1{,}25\,[Ni] + 1{,}7\,[Mn] + 1{,}7\,[Co] + 2{,}5\,[Fe]$$; [Elément] en pourcentage massique (%mass.).

- Les éléments neutres n'ont que peu d'effet sur la stabilité des deux phases. Le caractère neutre ne leur est attribué que s'ils sont présents en faible proportion.

Les alliages de titane sont classés en trois catégories en fonction de la teneur en éléments alphagènes ou bétagènes et de la structure d'équilibre à température ambiante (Figure I-2) : les alliages α, les alliages α-β et les alliages β.

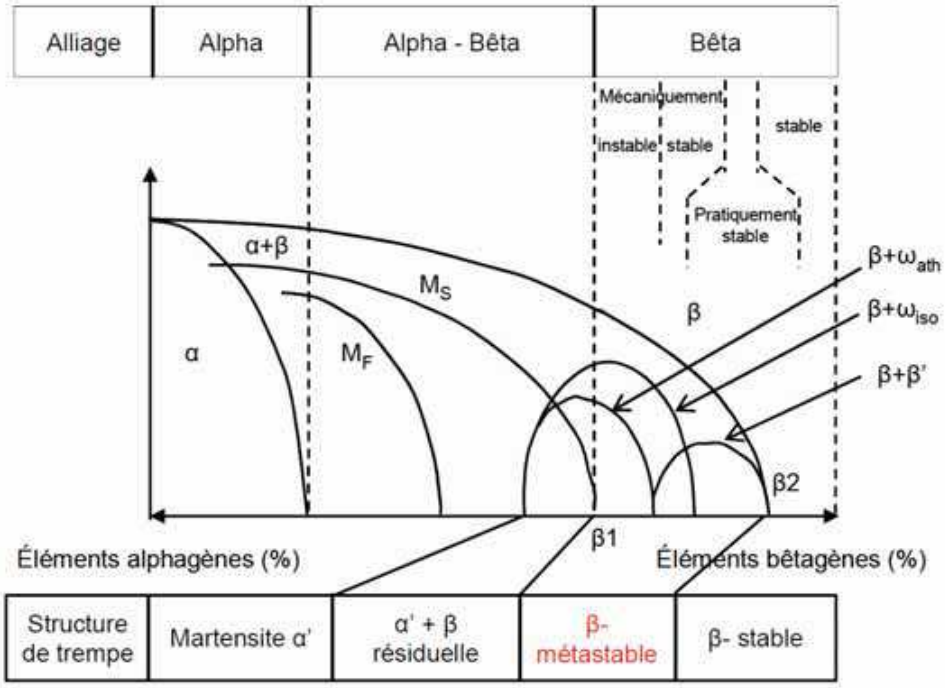


Figure I-2. Diagramme pseudo-binaire des alliages de titane (*Combres and Champin, 1995*).

I.1.1.2 Alliages α

Ce sont des alliages contenant essentiellement des éléments d'addition alphagène (Figure I-2). Leur composition ne permet pas à la phase β d'être retenue par trempe sous forme métastable à température ambiante. Ces alliages ne permettent pas le durcissement structural. Ils sont peu sensibles aux traitements thermiques et leur mise en forme est difficile. Cependant, ils présentent une bonne soudabilité et une bonne tenue au fluage. Les alliages sont dits «pseudo-alpha» quand aux éléments alphagènes est ajoutée une faible proportion d'éléments bêtagènes. Dans ce cas, une faible proportion de phase β peut être retenue à température ambiante sous forme métastable.

I.1.1.3 Alliages α/β

Les éléments alphagènes et bêtagènes sont présents dans ces alliages en quantité suffisante pour obtenir un large domaine biphasé (α+β). Une grande diversité de microstructures peut être obtenue à température ambiante (*Geetha et al. 2009*). Ces microstructures sont dépendantes de la composition, des traitements thermiques appliqués et de la vitesse de refroidissement. Cette catégorie représente la grande majorité des alliages de titane disponibles sur le marché.

Lors d'une trempe depuis le domaine β, la phase β peut se décomposer partiellement en phase α ou en martensite α' selon la vitesse de trempe et la teneur en éléments bêtagènes. Dans le cas d'un refroidissement lent, la décomposition de la phase β se fait suivant un processus de germination-croissance. La formation de la phase α débute aux joints de grains puis se propage à l'intérieur des grains β pour donner une structure en lattes. Lors d'un refroidissement rapide, la phase β se décompose partiellement en martensite α' ayant une structure hexagonale et une morphologie typique sous forme d'aiguilles ou de plaquettes.

Les traitements de mise en solution dans le domaine α/β conduisent à des structures bimodales constituées de grains α primaires dans une matrice « β-transformée ». La fraction volumique de chacune des phases varie dans une large mesure en fonction de la température et de la durée du traitement thermique.

Ainsi, selon la nature des procédés thermomécaniques réalisés, la proportion et la morphologie des phases obtenues peuvent être facilement modulées. Ces alliages offrent un bon compromis de propriétés mécaniques.

I.1.1.4 Alliages β

Cette classe comporte les alliages ayant une concentration en éléments bêtagènes au-dessus de la valeur β_1 (Figure I-2). On distingue les alliages β-métastables et les alliages β-stables.

Les alliages β-stables sont des alliages très fortement chargée en éléments bêtagènes (au dessus de β_2), ce qui confère une grande stabilité thermodynamique à la phase β. La microstructure est exclusivement β à température ambiante. Les traitements thermiques n'entraînent pas sa décomposition et tout mécanisme de durcissement structural est inexistant. Ces alliages présentent donc quant à leur métallurgie un intérêt limité.

Pour les alliages β-métastables, moins chargés en éléments bêtagènes, les traitements de mise en solution conduisent à l'apparition de phases métastables, telles que la phase ω et la martensite α'' de structure orthorhombique pour les alliages les moins stables. Cette phase martensitique peut également être induite sous contrainte lors de la déformation à froid de la phase β dans le cas des alliages mécaniquement instables. Ces alliages présentent en plus d'une bonne résistance mécanique, une forte aptitude à la déformation à froid ce qui facilite leur mise en forme.

Pour la suite, nous nous limiterons aux alliages β-métastables objet de notre étude. Ces alliages offrent l'avantage de générer un nombre important de microstructures mais cela conduit également à l'activation possible de plusieurs mécanismes liés à la décomposition de la phase β suite aux traitements thermiques et/ou mécaniques appliqués. La section suivante est dédiée aux différentes phases métastables qui proviennent de la décomposition de la phase β.

I.1.2 Les phases métastables dans les alliages de type β

I.1.2.1 Les phases ω

Dans les alliages de titane β-métastables, la phase ω peut se former soit d'une manière athermique après une trempe depuis le domaine β (ω athermique), soit au cours d'un maintien isotherme à une température comprise entre 200 et 500°C (ω isothermique) (*Hanada et al., 1985*).

- La phase ω athermique

Cette phase possède une structure hexagonale simple (groupe d'espace P6/mmm) avec 3 atomes dont les positions sont les suivantes: (0, 0, 0) (1/3, 2/3, 1/2) et (2/3, 1/3, 1/2) (*Duerig et al., 1980*). La vitesse de refroidissement rapide exclut tout phénomène de diffusion. De Fontaine a décrit la transformation $\beta \rightarrow \omega_{ath}$ par un mécanisme à caractère displacif et sans diffusion qui consiste en l'effondrement périodique de certains plans $\{111\}_\beta$ (*De Fontaine et al., 1971*).

La phase ω athermique possède la même composition que la phase β dont elle est issue. Cette phase produit des précipités nanométriques qui sont difficilement résolues par imagerie conventionnelle en microscopie électronique en transmission. Elle est mise en évidence par des tâches caractéristiques diffuses de forme allongée sur les clichés de diffraction (indiquées par des flèches à la figure I-3(a)).

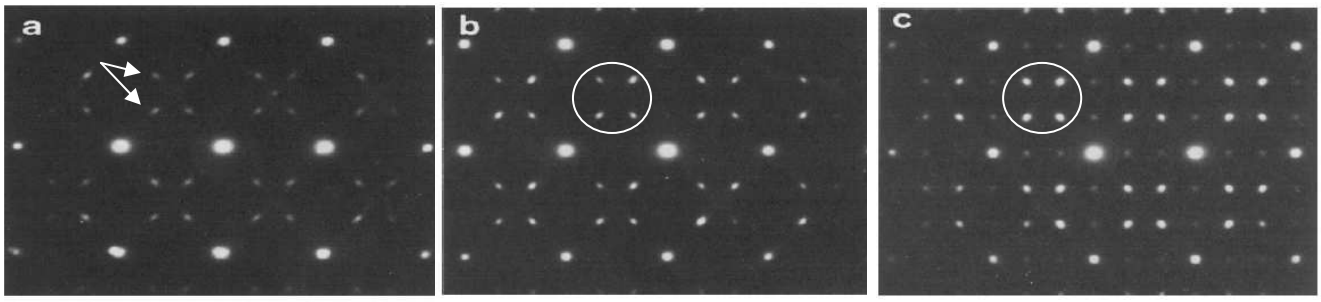


Figure I-3. Clichés de diffraction d'un alliage Ti-36Nb (%mass.) à l'état trempé (a), vieilli à 300°C-1.2ks (b) et vieilli à 300°C-10.8ks(c) (Hanada et al., 1985).

- La phase ω isothermique

La phase ω isothermique est obtenue suite à un traitement de vieillissement d'alliages de titane β-métastables dans un domaine de température assez étendu (entre 200°C et 500°C). Les précipités de la phase ω isothermique présentent une forme ellipsoïdale ou cuboïdale. Les ellipsoïdes ont les grands axes dirigés selon les directions $[0001]_\omega$ et les faces des petits cubes sont parallèles aux six plans équivalents de types $\{20\bar{2}1\}$ qui sont eux-mêmes parallèles aux plans $\{100\}_\beta$ (*Morniroli, 1974*).

La taille des précipités de la phase ω isothermique varie de façon importante avec la température et la durée de vieillissement. Elle est généralement plus grande que pour la phase

ω athermique et peut atteindre 0,2µm. Les taches associées sur les clichés de diffraction sont alors mieux définies (Figure I-3 (b-c)). Il a été montré que la transformation de la phase β en phase ω isothermique est une transformation par germination et croissance qui fait intervenir le phénomène de diffusion (*Morniroli, 1974*).

I.1.2.2 La phase martensitique α''

La phase martensitique α'' peut être obtenue de deux manières différentes: soit lors de la trempe depuis le domaine β pour les alliages ayant une teneur en éléments bétagènes légèrement inférieure à celle nécessaire pour stabiliser la phase β, soit sous l'action d'une contrainte externe dans les alliages mécaniquement instables.

Cette phase possède une structure orthorhombique et appartient au groupe spatial Cmcm (N°63). La transformation martensitique de la phase β cubique centrée à la phase martensitique α'' implique une correspondance entre les deux réseaux (*Kim et al., 2006b*). Cette correspondance est décrite par les relations d'orientation suivantes (Figure I-4):

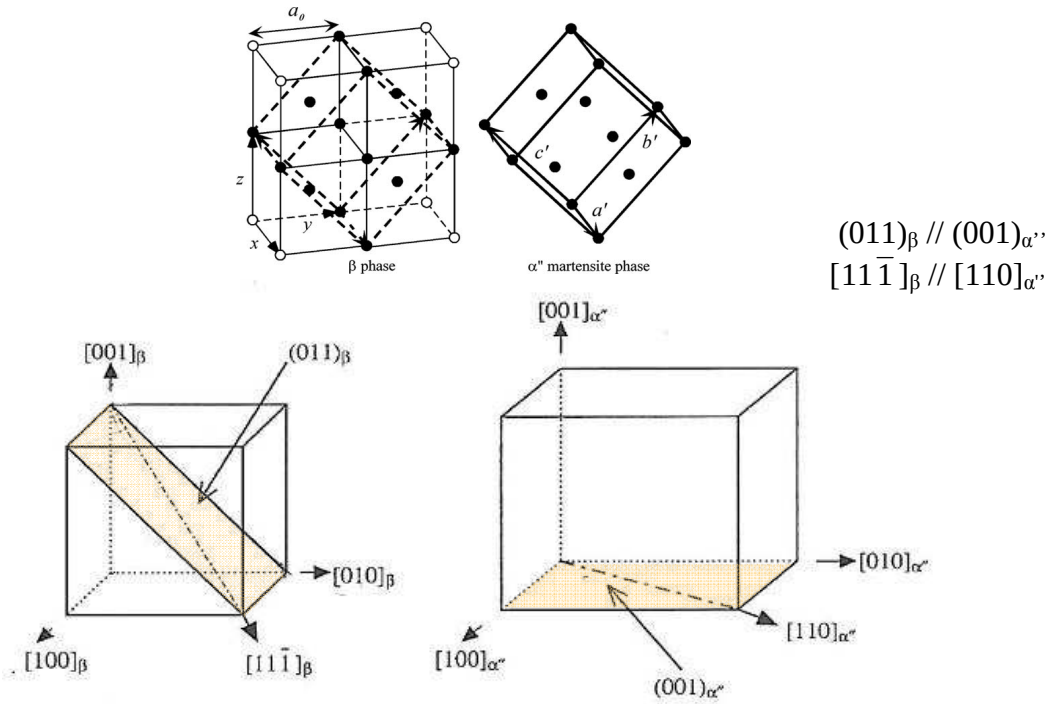


Figure I-4. Représentation schématique de la relation d'orientation entre le réseau cubique centré de la phase β et le réseau orthorhombique de la phase martensitique α'' (Pionnier, 1997).

Cette phase martensitique présente une structure très fine sous forme de plaquettes (ou aiguilles), traversant les grains β, aux directions multiples et équiprobables lorsque la martensite est obtenue par trempe et selon des directions privilégiées dans le cas où la martensite est induite par l'action d'une contrainte extérieure. La figure I-5 met en évidence la morphologie de la phase martensitique α'' obtenue lors d'une trempe pour différents alliages de titane.

Figure I-5. Micrographies optiques des quelques alliages de titane (a) Ti-25Nb (b) Ti-24Nb-4Zr-3.5Sn, (c) Ti-20Nb-4Zr-7.5Sn (en %mass.) (Hao et al. 2006) après une trempe montrant la morphologie de la phase α''.

I.2 Les mécanismes de déformation dans les alliages β-métastables

I.2.1 Mécanismes de plasticité

Les alliages de titane β-métastables sont connus pour se déformer plastiquement de manière aisée à température ambiante. Les mécanismes de déformation varient selon la composition des alliages et influent sur les caractéristiques mécaniques. Les alliages de titane peuvent se déformer suivant plusieurs mécanismes : glissement de dislocations, maclage et transformation martensitique sous contrainte. Tous ces mécanismes expliquent l'aptitude de ces alliages à la déformation.

Le mécanisme de déformation par glissement est lié aux mouvements des dislocations au sein du matériau. L'aptitude du matériau à se déformer dépend de la mobilité de ces dislocations. Ce mécanisme de déformation peut se produire suivant différents systèmes de glissement définis par une direction et un plan de glissement. Les plans de glissement sont souvent les plans de plus forte densité atomique (*Philibert et al. 1998*). Pour les matériaux cubiques centrés, en plus du plan {110} qui est le plus dense, deux plans {112} et {123} ont été identifiés comme étant des plans de glissement (*Philibert et al. 1998*).

Le maclage est un autre mode de déformation du réseau cristallin. Contrairement au glissement qui ne met en jeu qu'un seul plan, le maclage concerne toute une partie du cristal en provoquant une réorientation de celle-ci caractérisée par des relations d'orientation particulière entre le cristal maclé et celui non déformé.

Le schéma d'une macle ainsi que les relations géométriques qui interviennent dans ce mode de déformation sont donnés respectivement par la figure IV-6 (a et b). Au cours de la déformation, le plan de macle K_1 est un plan sans distorsion qui conserve sa forme et sa position. Le second plan sans distorsion est le plan K_2 et le plan $K_2^{'}$ constitue sa position finale (*Jaoul, 2008*). Le plan de cisaillement est coupé par le plan de macle K_1, perpendiculaire suivant la direction de cisaillement $\eta 1$. L'intersection de ce plan de cisaillement avec la sphère unité est représentée sous forme de cercle. Le cisaillement

transforme la sphère en ellipsoïde. Le taux de cisaillement s est donné par la relation suivante : s=2cotg2ϕ où 2ϕ est l'angle entre les plan K1 et $K_2^{'}$.

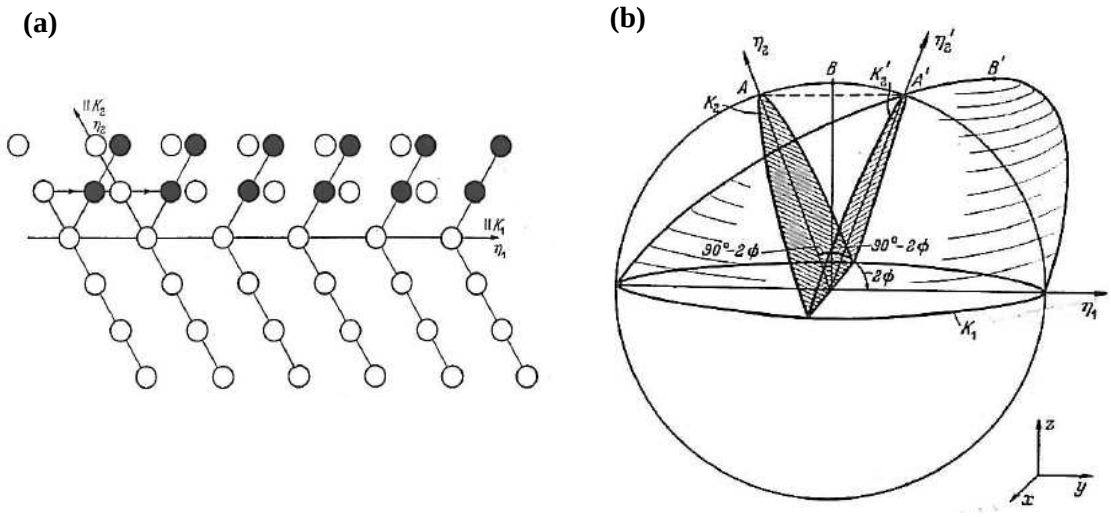


Figure I-6. (a) Schéma d'une macle, (b) Relations géométriques intervenant dans le maclage (*Hall, 1954*).

Pour les structures cubiques centrées, le système de maclage le plus fréquent est de type $\{112\}_\beta<111>_\beta$. Cependant, pour les alliages de titane de type β métastable, un autre type de maclage $\{332\}_\beta<113>_\beta$ a été mis en évidence. Les caractéristiques correspondantes aux deux systèmes sont données dans le tableau IV-2 (*Christian and Mahajan, 1995 ; Bertrand, 2010*).

Tableau I.2. Caractéristiques et éléments invariants des deux systèmes de maclage $\{112\}_\beta<111>_\beta$ et $\{332\}_\beta<113>_\beta$.

Système de maclage	**K1**	**K2**	**η1**	**η2**	**s**	$\vec{b}$
$\{112\}_\beta<111>_\beta$	{112}	$\{\bar{1}\,\bar{1}\,2\}$	$<\bar{1}\bar{1}1>$	<111>	$2^{-1/2}$	1/6<111>
$\{332\}_\beta<113>_\beta$	{332}	$\{11\bar{2}\}$	$<11\bar{3}>$	<111>	$2^{-3/2}$	1/44<111>

Les systèmes correspondant à ces deux modes de maclage sont présentés par la figure IV-7. Contrairement au premier système $\{112\}_\beta<111>_\beta$ qui décrit un cisaillement homogène du réseau, le deuxième $\{332\}_\beta<113>_\beta$ nécessite un réarrangement de la moitié des atomes (shuffle) en plus du cisaillement pour rétablir et respecter la symétrie initiale du cristal (*Hanada and Izumi, 1980 ; Hanada et al., 1985*).

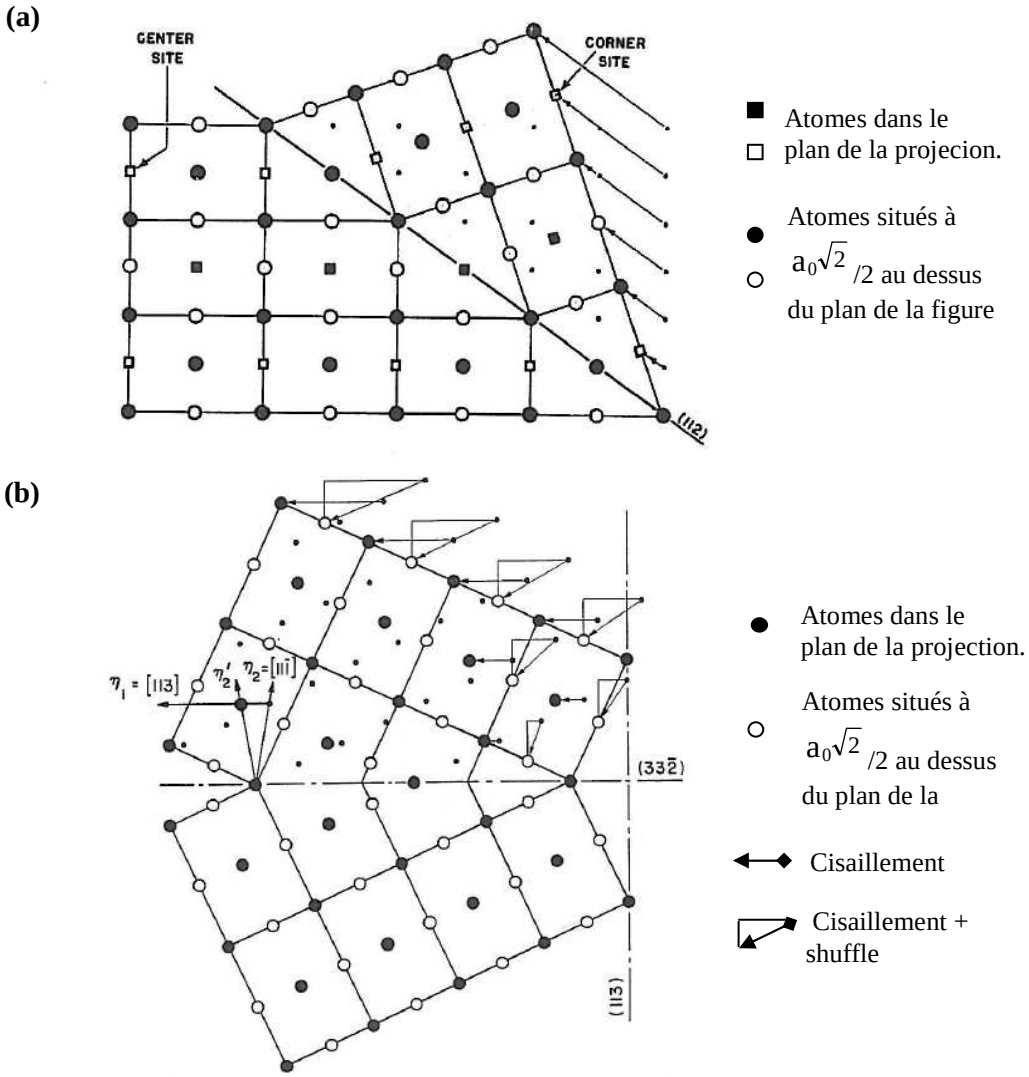


Figure IV-7. Système de maclage (a) $\{112\}_\beta<111>_\beta$ et (b) $\{332\}_\beta<113>_\beta$ dans le plan de projection $(1\bar{1}0)$ (Richam, 1964) .

I.2.2 Comportement thermomécanique lié à la transformation martensitique

I.2.2.1 Transformation martensitique

Définition :

La transformation martensitique est une transformation de phase à l'état solide due à une déformation inélastique du réseau cristallin. Contrairement aux transformations par diffusion nécessitant un déplacement aléatoire des atomes sur grandes distances, la transformation martensitique est une transformation displacive (ou par cisaillement) qui se fait par un déplacement collectif et coopératif des atomes sur des distances relativement faibles par rapport aux paramètres de la maille cristalline. Par conséquent, il n'y pas de modification de composition chimique, la phase mère et la phase produit possèdent la même composition chimique. La transformation martensitique est indépendante du temps, elle se propage par un mouvement de l'interface séparant les deux phases à une vitesse comparable à

la vitesse du son dans le matériau (*Patoor and Berveiller, 1990*). La figure I-8 donne la classification des transformations de phase par cisaillement (*Cohen et al., 1979*).

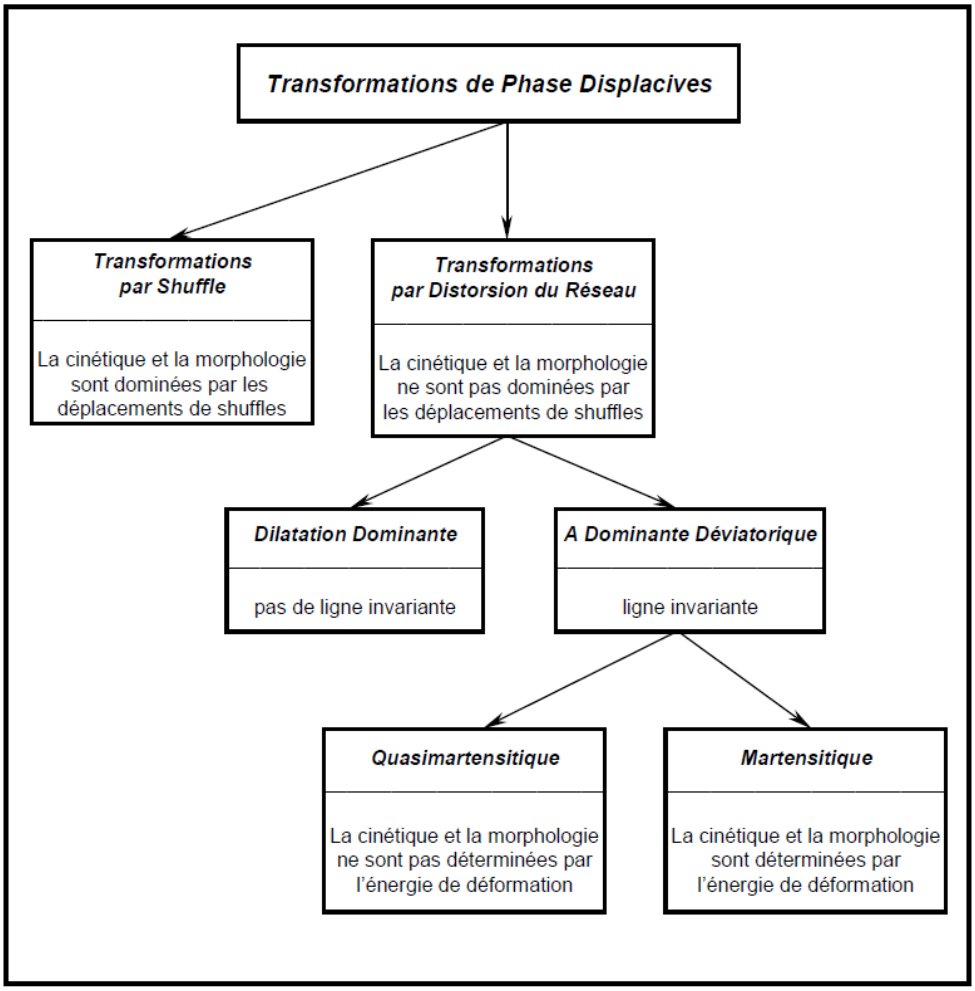


Figure I-8. La classification des transformations de phase par cisaillement et sans diffusion (*Cohen et al., 1979*).

Pour un état d'avancement donné de la transformation, il y a coexistence des deux phases: austénite et martensite (transformation de premier ordre). Ces deux phases appartiennent à deux systèmes cristallins distincts. Cette transformation implique une déformation homogène du réseau cristallographique essentiellement déviatorique entraînant une faible variation de volume et un cisaillement important selon un plan et une direction bien définis (Figure I-9(a)). Ce plan, appelé un plan invariant (plan d'habitat ou plan d'accolement) constitue l'interface entre la phase mère et la phase martensitique et il ne subit ni déformation ni rotation à l'échelle macroscopique pendant la transformation.

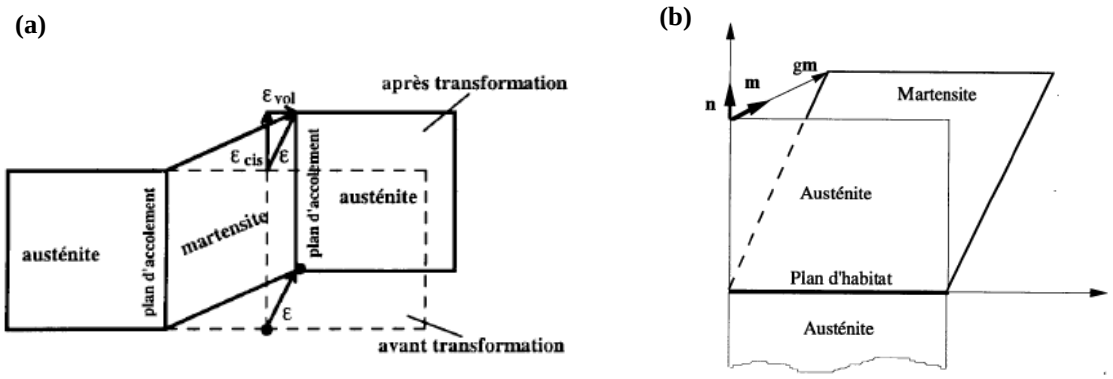


Figure I-9. (a) Formation d'une plaquette de martensite accompagnée d'un cisaillement ε_{cis} et d'une déformation responsable du changement de volume ε_{vol} et (b) caractéristiques cristallographiques associées à la formation d'une variante de martensite.

De multiples plans d'habitat peuvent exister du fait de la symétrie cristalline de la phase mère austénitique. Les caractéristiques cristallographiques n, m et g de la transformation martensitique, qui sont respectivement la normale au plan d'habitat, direction de la transformation et l'amplitude de la transformation suivant la direction de transformation, sont représentées par la figure I-9(b). L'ensemble des plaquettes produites ayant les mêmes caractéristiques est appelé variante de martensite (*Patoor and Berveiller, 1994*).

Températures caractéristiques de la transformation martensitique:

Les paramètres caractéristiques de la transformation martensitique (températures de transformation et hystérésis) peuvent être représentés par une courbe donnant la fraction de martensite transformée en fonction de la température (Figure I-10).

Au cours du refroidissement, la transformation martensitique débute à la température M_s (*Martensite start*) et se termine à la température M_f (*Martensite finish*). Entre ces deux températures, il y a coexistence des deux phases. Au chauffage, la transformation inverse se produit, elle commence à la température A_s (*Austenite start*) et se termine à la température A_f (*Austenite finish*).

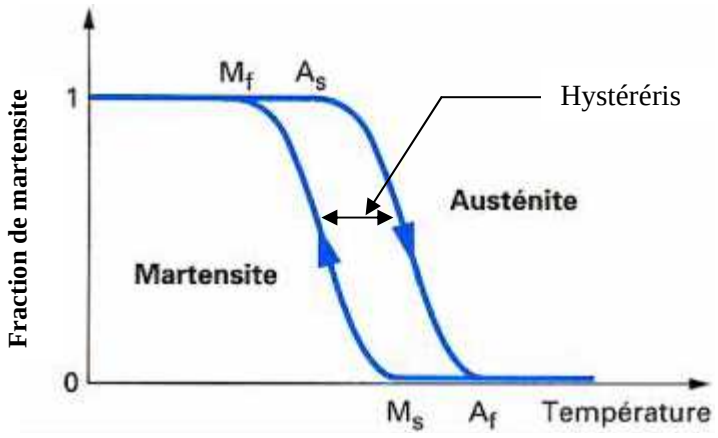


Figure I-10. Fraction de la martensite transformée en fonction de la température.

Le cycle de transformation présente une hystérésis en température entre le refroidissement et le chauffage, la transformation inverse se produisant à plus haute température que la transformation directe. Cette hystérésis représente l'énergie de frottement irréversible dissipée pendant la transformation.

La valeur de l'hystérésis influence les caractéristiques de la transformation et par conséquent, les comportements thermomécaniques peuvent être très différents selon cette valeur. Lorsque l'hystérésis est grande (> 100 K), comme pour la majorité des alliages à base fer, une importante énergie mécanique est mise en jeu et la réversibilité de la transformation est très limitée. Lorsque l'hystérésis est faible (de 10 à 40 K), la croissance de la martensite est progressive au cours du refroidissement. La transformation inverse assure la restauration du grain d'austénite initial. A température constante, les interfaces martensite/phase mère sont immobiles, une modification de la température dans un sens ou dans l'autre fait déplacer les interfaces de façon réversible. Ce type de transformation est caractéristique des martensites thermoélastiques mettant en jeu des déformations élastiques de chacune des phases.

La transformation martensitique peut se produire lors d'une variation de température mais peut être également induite par l'application de contraintes extérieures. Selon le chargement thermomécanique appliqué, les mécanismes liés à la transformation martensitique conduisent à différents comportements thermomécaniques :

- La superélasticité : caractérise la capacité des alliages à se déformer de façon réversible de plusieurs pourcents.
- L'effet mémoire de forme simple sens : traduit la capacité du matériau à retrouver sa forme initiale par simple chauffage après une déformation permanente de quelques pourcents.
- L'effet mémoire de forme double sens : désigne l'aptitude d'un matériau éduqué à avoir deux formes stables à basse et haute température.
- L'effet caoutchoutique : décrit le comportement associé aux mouvements réversibles des interfaces inter-variantes au sein de la martensite.

Ces caractéristiques rendent ces alliages très attractifs pour les applications biomédicales. L'aptitude de la recouvrance de forme est recherchée en orthodontie (arcs orthodontiques) et en chirurgie orthopédique (Agraphes d'ostéosynthèse servant à la réparation des fractures). Les matériaux à mémoire de forme peuvent exercer un effort modéré et stable dans le temps. Les alliages superélastiques sont utilisés pour des applications qui exigent une importante déformation réversible. Les dispositifs superélastiques se distinguent par leur facilité d'utilisation lors de la mise en place et l'extraction (fils de guidage, cathéter, instruments chirurgicaux, implant superélastique pour l'arthrodèse interphalangienne distale...).

Les différents chargements mécaniques conduisant à ces effets remarquables sont schématisés par la figure I-11 et seront détaillés dans ce qui suit.

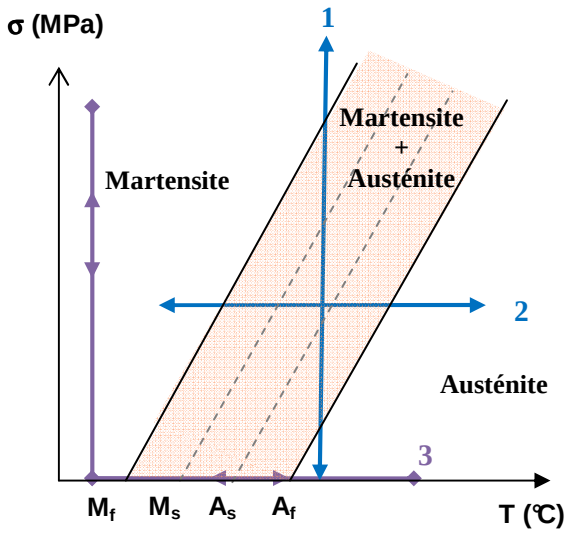


Figure I-11. Différents trajets de chargement schématisés sur un diagramme d'état de la transformation Austénite-Martensite.

I.2.2.2 Superélasticité

L'effet superélastique, appelé aussi effet super-thermoélastique traduit la capacité du matériau à se déformer de façon réversible de plusieurs pourcents. Deux cas de figure peuvent conduire à l'observation de l'effet superélastique : soit par l'application d'une contrainte à une température supérieure à A_f (Trajet 1 dans la figure I-11), soit par un refroidissement sous contrainte constante à partir d'un état austénitique (Trajet 2).

Dans le premier cas, l'application d'une contrainte à une température supérieure à A_f va induire la formation de martensite. Le comportement superélastique d'un échantillon polycristallin est donné par la figure I-12. Tout d'abord, l'application de la contrainte produit une déformation élastique de l'austénite (1-2) jusqu'à une valeur critique de la contrainte σc. Cette valeur correspond au début de l'apparition de la transformation martensitique et à partir de cette valeur, la déformation provient de la transformation sous contrainte de l'austénite en martensite (2-3). La transformation inverse se produit lors de la décharge en ramenant l'échantillon en phase austénitique (3-4). On observe ensuite la décharge linéaire à l'état austénitique et l'échantillon retrouve sa forme initiale.

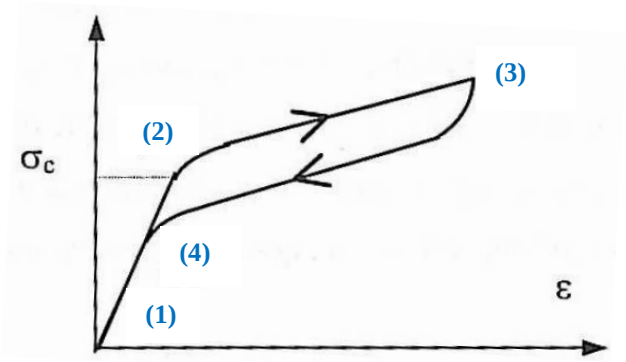


Figure I-12. Effet superélastique d'un échantillon polycristallin.

Dans le deuxième cas, l'effet superélastique est observé lors d'un chargement thermique sous contrainte constante (Trajet 2 dans la figure I-11). La courbe (ε, T) est donnée par la figure I-13. Au début, l'échantillon est austénitique. Le stade 1-2 représente le comportement élastique de l'austénite. Lors du refroidissement, la transformation martensitique débute à partir de la température M_s^σ et finit à une température M_f^σ (2-3). La déformation obtenue suite à la transformation martensitique dépend de la valeur de la contrainte appliquée. La transformation inverse se produit lors du chauffage, elle débute à partir de la température A_s^σ et finit à une température A_f^σ (4-1).

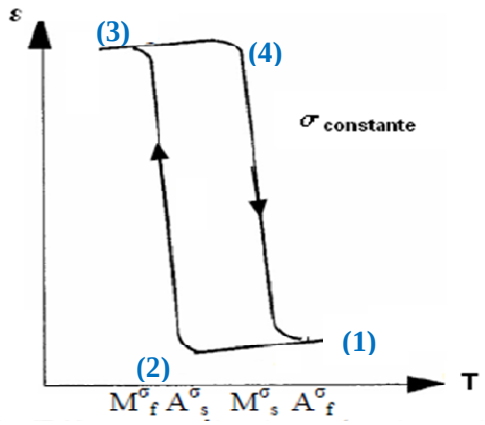


Figure I-13. Effet super-thermique à contrainte constante.

I.2.2.3 Effet mémoire de forme simple sens

L'effet mémoire de forme simple sens peut être observé suite à un chargement séquentiel schématisé par le trajet 3 dans la figure I-11. Il est composé par :

- un refroidissement à contrainte nulle à partir d'une température supérieure à A_f jusqu'à une température inférieure à M_f.
- l'application d'une contrainte croissante à température constante et inférieure à M_f.
- un réchauffage jusqu'à une température supérieure à A_f sous contrainte nulle.

La réponse à un tel chargement est donnée par la figure I-14.

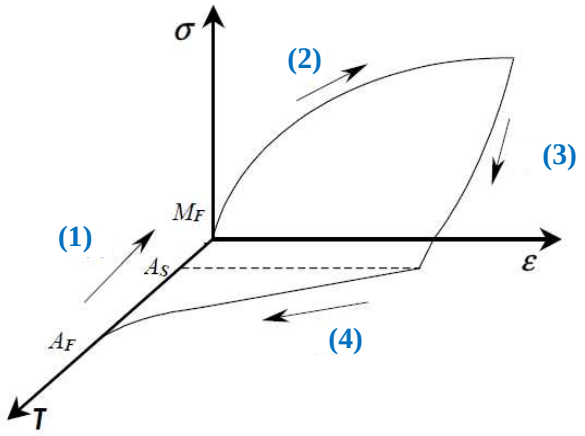


Figure I-14. Cycle thermomécanique et effet mémoire de forme.

Lors du refroidissement à contrainte nulle (séquence1), les variantes de martensite se forment de manière auto-accommodante. Partant d'une microstructure martensitique, l'application d'une contrainte conduit à une réorientation des variantes dont les interfaces sont assez mobiles (séquence2). Les variantes bien orientées vont progresser au détriment des autres variantes. Contrairement au comportement superélastique, lors de la décharge, il n'y a pas une recouvrance de forme totale et une déformation résiduelle est obtenue (séquence3). Pour obtenir le retour à l'état initial du matériau, il est nécessaire d'effectuer un chauffage à contrainte nulle jusqu'à une température supérieure à A_f où la transformation inverse se produit.

I.2.2.4 Effet caoutchoutique

Partant d'un matériau ayant une microstructure martensitique, l'application d'une contrainte conduit à un déplacement des interfaces inter-variantes de martensite. Le comportement mécanique correspondant, donné par la figure I-15, est caractérisé par un domaine élastique non linéaire (1-2). Lors de la décharge (2-3), la déformation macroscopique est constituée d'une déformation réversible liée au mouvement réversible des interfaces et une déformation résiduelle due à la stabilisation de la martensite (réversible uniquement par chauffage). L'effet caoutchoutique résulte en un module sécant largement inférieur au module d'élasticité.

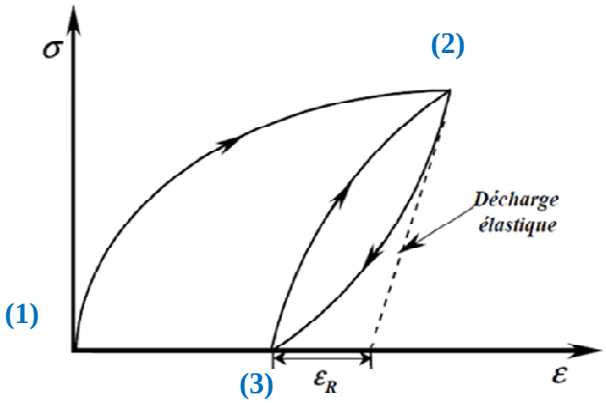


Figure I-15. Effet caoutchoutique associé au mouvement réversible des interfaces entre variantes de martensite.

I.3 Les alliages de titane β et le domaine biomédical

I.3.1 Biocompatibilité chimique et mécanique

L'interaction entre l'os et l'implant demeure le sujet de nombreuses recherches (*Lin et al., 2009; Franz et al., 2011*). Deux facteurs sont à prendre en compte: la réponse biologique du corps humain après la pose de l'implant (biocompatibilité chimique) et le comportement mécanique de l'implant (biocompatibilité mécanique).

- Biocompatibilité chimique

Le corps humain est un milieu agressif et corrosif du fait des concentrations en ions chlorure et en oxygène dissous, les biomatériaux doivent être soigneusement adaptés à ce milieu. La caractérisation de la biocompatibilité chimique d'un matériau consiste à évaluer sa tenue en corrosion ainsi que la toxicité des produits relargués en conditions d'utilisation. Steinemann a établi une classification en fonction de la toxicité de plusieurs éléments métalliques et alliages utilisés pour les implants. Cette classification, présentée par la figure I-16, est réalisé à partir d'une étude de biocompatibilié en relation avec la résistance à la polarisation (*Steinemann, 1980*). Les éléments Pt, Ta, Nb, Ti et Zr sont considérés comme parfaitement biocompatibles.

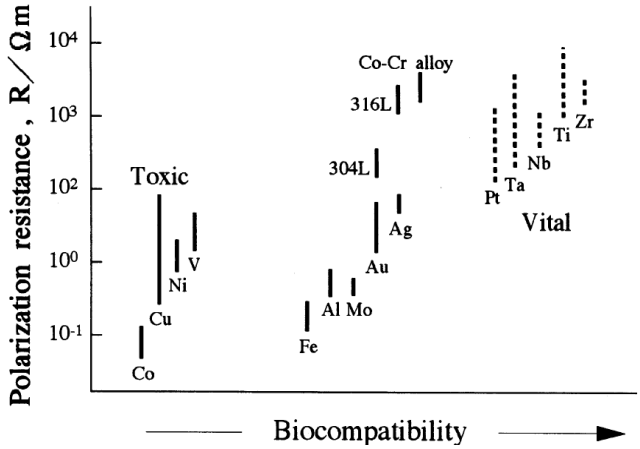


Figure I-16. Relation entre résistance de polarisation et biocompatibilité des métaux purs, alliage Co-Cr, acier inoxydable 316L et 304L (Steinemann, 1980).

La capacité du matériau à être colonisé par les cellules vivantes dépend aussi fortement de l'état de surface des implants notamment la chimie de surface, la topographie et la rigosité. Certains matériaux comme les aciers, les alliages de cobalt et les alliages de titane présentent une bonne résistance à la corrosion par la formation d'une couche de passivation en surface.

- Biocompatibilité mécanique

La réussite de la pose d'un implant est étroitement liée au phénomène d'ostéointégration qui intervient lors de l'adaptation du tissu osseux à la présence de l'implant par l'intermédiaire des mécanismes de remodelage osseux. Le comportement évolutif de l'os face à la nouvelle situation de contrainte est traduit par la loi de Wolff (Figure I-17) qui établit un lien entre le "stimulus" $S\text{-}S_{ref}$ (la différence des énergies de déformation par unité de volume de la configuration (S) post-opératoire et (S_{ref}) physiologique) et la variation de la masse spécifique ($d\rho/dt$) (*Wolff, 1986*). Une large différence de rigidité entre l'os et le biomatériau engendre le phénomène de « Stress shielding » (déviation de contrainte). La diminution des contraintes supportées par l'os conduit à sa résorption (Figure I-17) et engendre par la suite le décèlement de l'implant. Etant donné que la géométrie de l'implant est en partie limitée par la géométrie de l'os, l'adaptation du biomatériau passe par l'ajustement de son module d'élasticité. Ce module doit être le plus proche possible de celui de l'os humain (10-30GPa) (*Long and Rack, 1998*) dans le but d'assurer un transfert

homogène de contrainte entre l'implant et l'os. L'importance de la biocompatibilité mécanique et plus particulièrement l'importance d'un faible module élastique a été soulignée par plusieurs études cliniques (*Sumner et al., 1998; Glassman et al., 2001; Sumitomo et al. , 2008; Engh et al., 1999*). Un autre critère est à prendre en compte en plus d'un faible module élastique : c'est la résistance mécanique des implants, elle doit être suffissament élevée pour supporter les chargements cycliques (*Niinomi, 2008*).

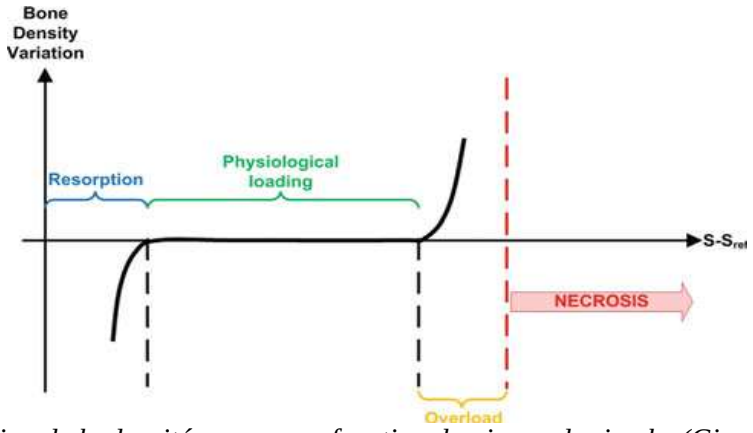


Figure I-17. Variation de la densité osseuse en fonction du niveau de simulus(Girod et al., 2010).

Un schéma récapitulatif des causes de la perte des implants liés aux facteurs chimiques et mécaniques est donné par la figure I-18.

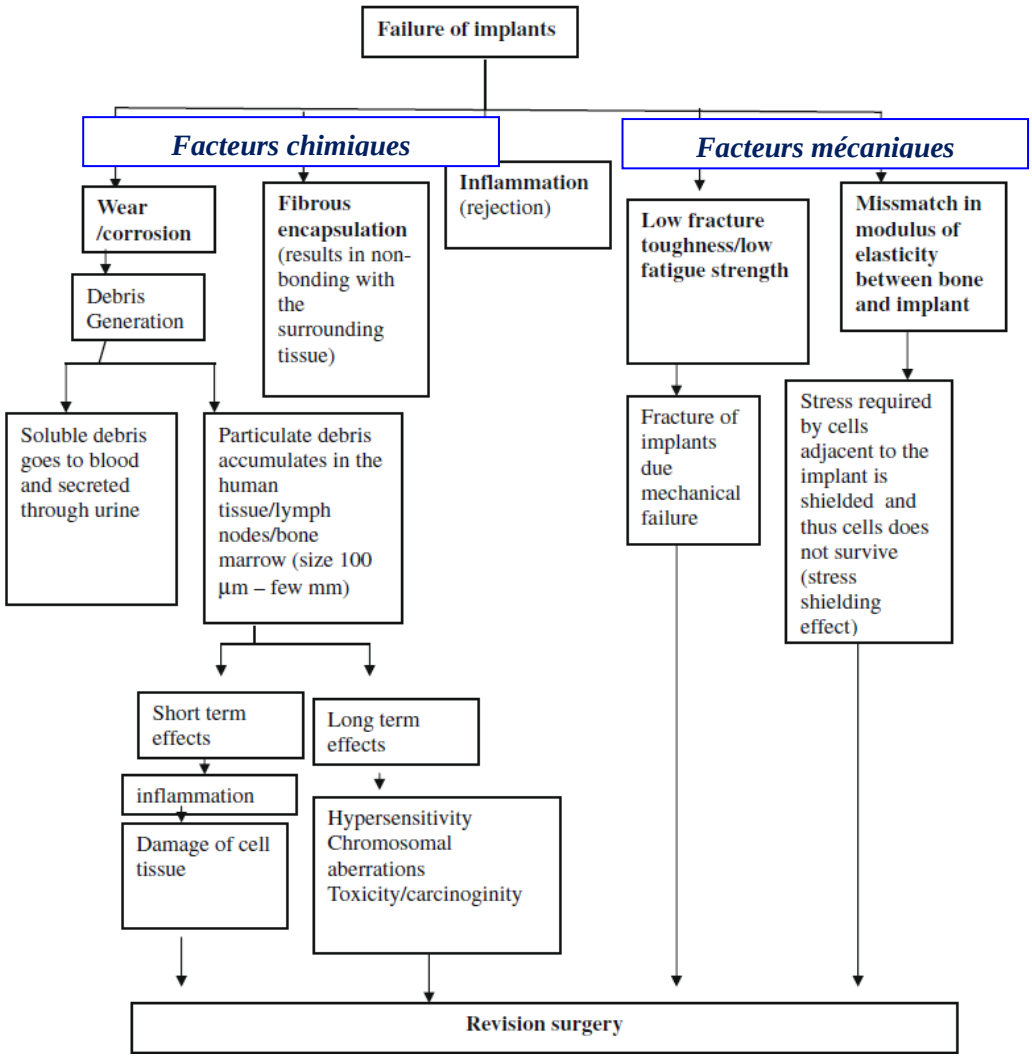


Figure I-18. Schéma récapitulatif des différentes causes de la perte d'implant (Geetha et al., 2009).

I.3.2 Evolution des biomatériaux

I.3.2.1 Première génération

Plusieurs alliages de titane ont été développés pour répondre aux besoins en biomatériaux. Le tableau I-3 présente les caractéristiques des principaux alliages de titane développés et ils sont classés en deux groupes: les alliages de type (α+β) développés entre 1950 et 1990 et qui constituent la première génération et les alliages de type β développés après 1990 qui constituent la deuxième génération. La chronologie de l'évolution de ces alliages est discutée dans ce qui suit.

Tableau I-3. Propriétés mécaniques des différents alliages développés de la première et la seconde génération (Geetha et al., 2009).

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

Parmi les premiers alliages de titane utilisés dans les applications médicales, on trouve l'alliage Ti-6Al-4V qui est principalement destiné au marché de l'aérospatial (*Boyer, 1996*). Cet alliage de type (α+β) combine à la fois une bonne résistance à la corrosion, une faible densité et des valeurs de modules élastiques relativement faible. Cependant, le Vanadium révèle un risque toxique pour l'organisme (*Rao et al., 1996*).

Les alliages Ti-6Al-7Nb (*Semlitsch et al., 1992*) et Ti-5Al-2,5Fe (*Koike et al., 1998; Niinomi et al., 2000*) ont été par la suite développée. Ce sont deux alliages de type (α+β), où le Fe et le Nb ont remplacé l'élément V dans Ti-6Al-4V. Ils ont des propriétés élastiques similaires à ce dernier (110GPa) et une meilleure résistance mécanique (*Geetha et al., 2009*). L'utilisation de ces alliages est limitée puisqu'ils contiennent encore de l'aluminium, un facteur qui accentue la destruction pathologique des tissus osseux et serait à l'origine de troubles d'ordre neurologique (*Yumoto et al., 1992; Walker et al., 1989; Bordji et al., 1996*).

Les alliages nickel-titane ont été largement employés dans le domaine médical pour des applications bien spécifiques telles que les arcs orthodontiques, stents cardiaques, agrafes à mémoire de forme ... (Tableau I-4) grâce à leurs caractéristiques superélastiques ou effet mémoire de forme et une bonne tenue à la corrosion (*Petrini and Migliavacca, 2011*).

Tableau I-4. Différentes applications des alliages Ni-Ti dans le domaine médical (*Petrini and Migliavacca, 2011*).

	Effects	
Fields of application	Pseudoelasticity Mechanical shape recovery/wide plateau/constrained recovery	Shape Memory Effect Heat-induced shape recovery/constrained recovery
Orthodontic field	Wires, palatal arches, distractors, endodontic files	Wires
Orthopedic field	Intraspinal implants, intramedullary nails	Staples or plates, devices for correcting scoliosis, spinal vertebrae spacer, intramedullary nails, devices for physiotherapy
Vascular field	Venous filters, devices for closing ventricular septal defects, self-expandable vascular stents, stent-graft, percutaneous devices to treat valvular diseases	Venous filters, devices for closing ventricular septal defects
Neurosurgical Field	Coils, stents, microguidewires	
Surgical field		Mini-invasive surgical instruments

Cependant, ces alliages sont sujets à controverse quant à leur biocompatibilité à long terme du fait leur contenance élevée en nickel (Ni) qui peut présenter un risque de toxicité et des effets cancérigènes lié à la diffusion des ions de Ni dans le corps humain. (McKay et al., 1996 *; Esenwein et al., 2008 ; Kerosuo et al., 1996*) .

I.3.2.2 Seconde génération

La seconde génération d'alliages orthopédiques a été introduite en réponse aux préoccupations relatives au potentiel cytotoxique des éléments d'addition et surtout à la baisse du module élastique. Dans ce sens, des alliages de titane de type β basés sur le système Ti-Mo ont été développés tels que : le 'TMZF' Ti-12Mo-6Zr-2Fe (*Wang et al., 1993*), Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti–15Mo–3Nb–3O ('TIMETAL 21Srx') (*Steinemann et al., 1993*) ainsi que les alliages Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0.2Pd et Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd (*Okazaki et al., 1993*). Néanmoins, la contenance élevée de Mo peut présenter des effets néfastes ce qui a été déjà observé chez l'animal et les éléments Sn et Pd ne montrent pas une biocompatibilité complète (*Long and Rack, 1998*). Cette seconde génération des alliages β présente des valeurs du module élastique nettement inférieures à celles de la première génération mais restent encore assez élevées par rapport au module d'élasticité de l'os (environ trois à quatre fois supérieures). Pour ces alliages commercialisés (tels que TMZF' Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-15Mo) (*Schuh et al., 2007*), le plus faible module d'élasticité est obtenu pour le TMZF avec 74GPa (Tableau I-3).

Par la suite, les éléments parfaitement biocompatibles comme le Ti, Nb, Zr et Ta sont principalement utilisés pour le développement des biomatériaux, et une large gamme de compositions a été étudiée. L'alliage ternaire Ti-13Nb-13Zr de type β-métastable a été développé en 1991 (*Mishra et al., 1993*) et sa composition a fait l'objet d'un brevet (*Davidson and Kovacs, 1992*). Il présente des propriétés mécaniques intéressantes avec un module élastique de 85GPa (Tableau I-3). Des mesures électrochimiques sur cet alliage (*Khan et al., 1999*) ont également confirmé son aptitude à développer des couches protectrices passives grâce à un potentiel électrochimique d'interaction très bas. En effet, le Zr et le Nb contribuent à la formation spontanée d'un film passif très protecteur pour ces alliages où ils sont piégés, ce

qui est contrairement le cas pour les alliages contenant de l'Al, V, Cr qui rejettent dans le corps humain des ions métalliques dissous (*Rao et al., 1996*).

Récemment, un alliage quaternaire nommé 'TNTZ', qui a pour composition Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr %mass., a été développé en 1998 par un groupe japonais (*Kuroda et al., 1998*) suite à l'étude d'une large gamme de compositions des alliages Ti-Nb-Zr-Ta. Plusieurs études ont porté sur ces alliages quaternaires (*Tang et al., 2000; Hao et al., 2001; Hao et al., 2003; Nobuhito et al., 2005; Niinomi et al., 2007; Wang et al., 2009; Tane et al., 2010*), et ont abouti à des propriétés attractives pour le biomédical avec un compromis entre une résistance mécanique (600-800MPa) et un faible module d'élasticité de 60GPa. D'autres alliages β ont été développés et largement étudiés pour le biomédical, citons les alliages binaires Ti-Nb (*Kim et al., 2004 ; Ma et al., 2010*), les alliages ternaires Ti-Nb-(Zr/ Ta) (*Kim et al., 2005a; Miyazaki et al., 2006*) Ti-6Mo-4Sn (at.%) (*Sutou et al., 2006*), Ti-Nb-4Zr-7.9Sn (*Hao et al., 2005*), Ti-25Nb-3Zr-3Mo-2Sn (*Kent et al., 2010*) ...

L'alliage TNTZ a fait l'objet d'une étude expérimentale in vivo d'implantation au niveau du tibia chez le lapin. Le TNTZ, comparé à l'acier inoxydable 316L, présente une meilleure réponse en évitant l'atrophie de l'os environnant après 24 semaines d'implantation et la formation de tissus osseux autour de l'implant (Figure I-19).

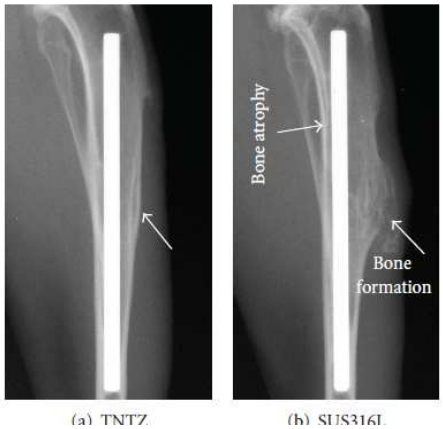


Figure I-19. Radiographies aux rayons X du tibia implanté en utilisant l'alliage TNTZ (a) et le SUS316L (b) chez le lapin après 24 semaines d'implantation (Niinomi and Nakai, 2011).

I.4 Développement et voies d'optimisation

Au regard des caractéristiques requises pour les applications biomédicales, les alliages de titane β-métastable semblent très bien adaptés. L'intérêt porté au développement de ces alliages biocompatibles est croissant ces dernières années. Plus particulièrement, l'optimisation de leurs propriétés mécaniques constitue un axe de recherche en pleine expansion. Du fait de leur caractéristiques métallographiques, ces alliages disposent d'une très large gamme de propriétés qui peuvent être modulées par des traitements thermiques et/ou mécaniques en vue d'obtenir un meilleur compromis entre les propriétés mécaniques et élastiques et de répondre au mieux aux spécificités requises pour les applications concernées.

Nous recensons dans cette section les principaux résultats obtenus par diverses équipes scientifiques concernant les moyens d'optimisation et d'amélioration des performances superélastiques. Les premières études ont été consacrées à la compréhension de l'effet des éléments d'addition sur le comportement mécanique de ces alliages pour guider le choix de la composition. Par la suite, plus d'attention et des efforts considérables ont été fournis pour améliorer les fonctionnalités à travers l'optimisation de la microstructure tels que le contrôle des phases constituantes, leurs tailles et leurs morphologies.

Différentes stratégies d'optimisation fondées pour la plupart sur des traitements thermiques et/ou mécaniques ont été développées. L'influence de ces procédures sur différents aspects comme les transformations de phases, l'évolution de la microstructure, le module d'élasticité et les mécanismes de déformation a été étudiée.

Durcissement par ajout d'éléments interstitiels

L'ajout des éléments d'addition s'avère un moyen efficace pour améliorer les propriétés des alliages en modifiant la stabilité de la phase β. Parmi ces éléments d'addition, les éléments interstitiels comme l'oxygène ou l'azote sont très performants pour agir sur le seuil de déformation plastique en rendant le glissement plus difficile à activer.

Kim et al. ont étudié l'effet d'ajout de l'oxygène dans l'alliage Ti-22Nb (*Kim et al. 2005b*). La température de début de transformation martensitique diminue de 160K/1at.% d'oxygène. Un meilleur comportement superélastique et effet mémoire de forme sont obtenus à température ambiante pour l'alliage Ti-22Nb-(0,5-1,5)O at.% (Figure I-20(a)). L'addition de l'oxygène contribue à stabiliser la superélasticité en augmentant la contrainte critique nécessaire pour induire la déformation plastique. L'oxygène supprime la formation de la phase de trempe ω en bloquant les défauts linéaires et en s'opposant à l'effondrement périodique des plans $\{111\}_\beta$ (*Geng et al., 2011)*. Furuhara et al. ont étudié l'effet de l'ajout de l'azote sur les propriétés de l'alliage Ti-10V-2Fe-3Al de type β-métastable (Figure I-20(b)). Ils ont montré que l'addition de l'azote aux alliages quaternaires Ti-(14-24)Nb-4Zr-2Ta (at.%) augmente la valeur du transus β et diminue la valeur de M_s de 200K/1at.% (*Furuhara et al. 2006 ; Tahara et al., 2010*). Des résultats similaires quant à l'amélioration des propriétés mécaniques sont obtenus par Ramarolahy et al. qui ont étudié l'effet de l'ajout des éléments interstitiels dans l'alliage Ti-24Nb-0,5X (avec X=O ou N) (*Ramarolahy et al., 2012*). Ces éléments, connus comme éléments alphagènes, se comportent comme des éléments betâgènes dans ces alliages de titane. Leur ajout diminue d'une manière significative la température de transformation martensitique et augmente fortement la contrainte nécessaire pour induire la martensite. Cette augmentation est proportionnelle à leur contenance dans l'alliage (*Nii et al. 2010*). Cependant, ces éléments ne peuvent être ajoutés qu'en faible quantité car ils sont connus pour leur effet fragilisant.

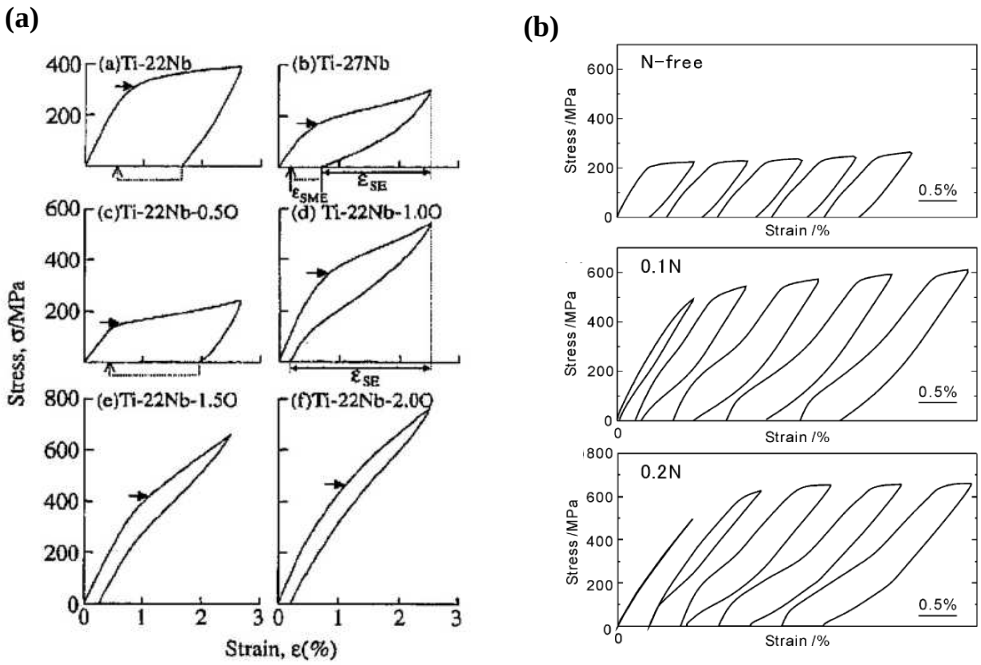


Figure I-20. Courbes de traction de (a) Ti-22Nb-(0,5-2)O (at.%) (*Kim et al. 2005b*) *et(b) Ti-10V-2Fe-3Al* (*Furuhara et al. 2006*).

L'hyperdéformation

La déformation plastique sévère ou l'hyperdéformation, permet d'obtenir une réduction importante de taille de grains. Ce procédé est un moyen efficace pour améliorer les propriétés et plus particulièrement augmenter la résistance mécanique (*Saito et al., 1999; Valiev et al., 2006; Kent et al., 2011*). Diverses méthodes ont été développées telle que l'ECAP "Equal Channel Angular Pressing" (*Valiev and Alexandrv, 1999 ; Beyerlein and Toth, 2009 ; Ma et al., 2011)*, HPT "High Pressure Torsion" (*Valiev et al., 2000; Toth et al., 2012*), ARB "Accumulative Roll Bonding" (*Saito et al., 1999*) et MDF "Multi-Directional Forging" (*Sakai et al., 2009*). Ces méthodes sont schématiquement présentées par la Figure I-21.

La méthode ECAP est un procédé multiple-passes sans aucune réduction de section. Elle consiste à faire passer l'échantillon à travers deux canaux de section identique de la matrice formant un angle variable (entre 90° et 135°) à l'aide d'un piston sur lequel on applique la pression (Figure I-21(a)). Le principe de HPT consiste à soumettre un échantillon à l'action simultanée d'une pression à l'aide d'un poinçon et une torsion avec la rotation du support de l'échantillon ou à l'aide du même poinçon (Figure I-21(b)). L'ARB est un procédé multi-passes basé sur le principe du laminage où le matériau après déformation est coupé et empilé pour reconstituer l'épaisseur initiale et subir une nouvelle passe de laminage. Ce cycle est répété à plusieurs reprises (Figure I-21(c)). Quant au procédé MDF, il consiste à déformer successivement l'échantillon selon plusieurs axes (Figure I-21(d)).

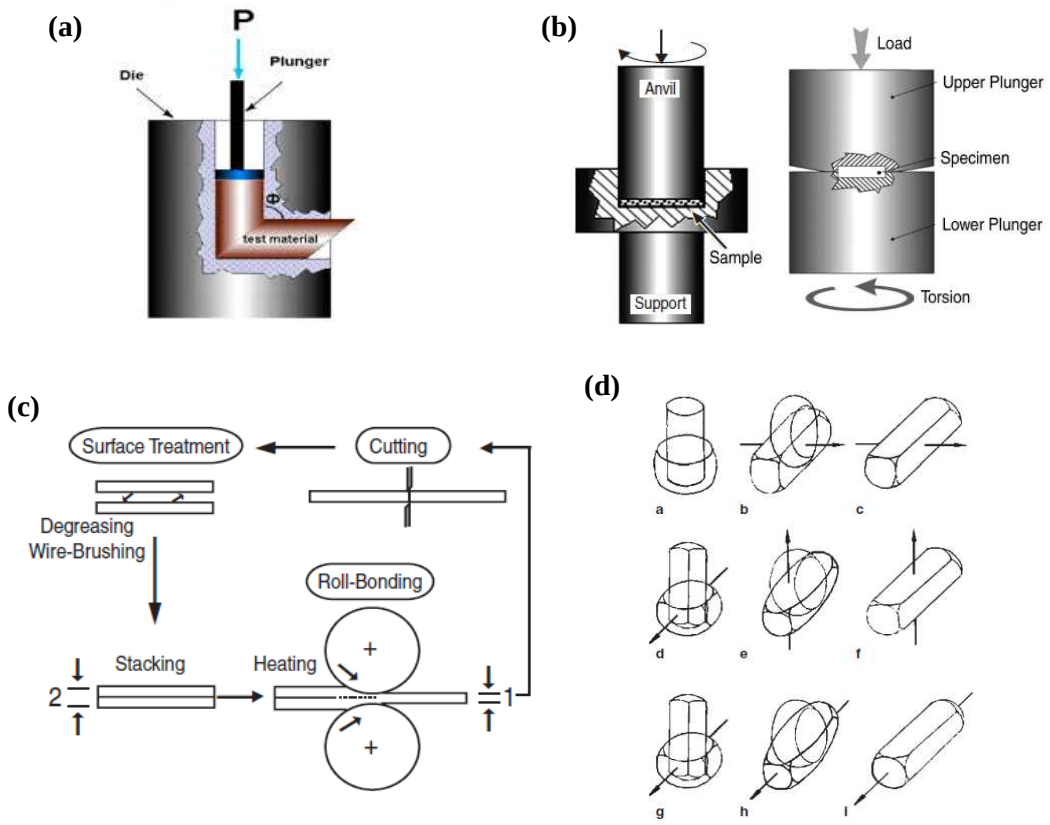


Figure I-21. Différentes méthodes de déformation plastique sévère : (a) ECAP "Equal-Channel Angular Pressing", (b) HPT " High Pressure Torsion" (c) ARB "Accumulative Roll Bonding" et (c) MDF "Multi-Directional Forging". (Valiev et al., 2006).

Ces méthodes se basent sur un processus de déformation répétitif en introduisant de très grandes déformations ainsi qu'une accumulation de défauts tel que l'augmentation de la densité des dislocations. La microstructure et la morphologie des grains dépendent fortement du chemin suivi et du nombre de passes effectuées. Les interactions entre les dislocations lors de leur réarrangement conduisent, afin de minimiser l'énergie accumulée, à la formation de nouveaux joints de grains à forte désorientation (*Stolyarov et al., 1999; Sakai et al., 2009; Valiev et al., 2000*).

Cependant, ces procédés sont discontinus et restent jusqu'à présent, peu adaptés à la transformation d'une grande quantité de matière ; de ce fait, ils sont peu propices à une utilisation industrielle. D'autre part, le gain très important qu'on peut obtenir en résistance mécanique peut induire un manque de ductilité du matériau.

- **Traitements thermo-mécaniques et précipitation**

Cette voie d'optimisation a été largement étudiée par différentes équipes scientifiques en modifiant les paramètres des procédures thermomécaniques afin d'obtenir les propriétés recherchées. Mais, il est difficile d'aboutir à un bon compromis entre résistance mécanique, effet superélastique et/ou effet mémoire de forme tout en conservant un bas module d'élasticité.

Diverses études ont constaté qu'après un traitement thermique conventionnel de mise en solution depuis le domaine β, la faible contrainte de glissement plastique est responsable de l'effet superélastique limité observé pour les alliages de titane β. Pour améliorer la superelaticité, il faut durcir la matrice β et augmenter la contrainte critique de glissement. Dans un premier temps, divers traitements thermiques (traitement de recuit, traitement de vieillissement, ou deux traitements consécutifs) ont été appliqués directement après la mise en solution. Kim et al. ont rapporté l'effet durcissant de la précipitation de la phase ω et/ou la phase α. Ces traitements permettent d'augmenter la résistance mécanique et la contrainte nécessaire pour induire la transformation martensitique (*Kim et al., 2006 ; Guo et al., 2010; Ivasishin et al., 2008*).

Le groupe de Miyazaki et Kim a étudié l'effet taille de grains et la présence de la phase ω sur les propriétés mécaniques des différents alliages à base Ti-Nb. La figure I-22(a) illustre l'effet de différents traitements thermomécaniques sur l'évolution de la déformation superélastique et plastique en fonction de la contrainte appliquée. En comparant l'effet des traitements thermiques appliqués après la mise en solution et après une déformation à froid par laminage, une meilleure déformation superélastique est obtenue pour les échantillons ayant subi une déformation à froid suivie d'un traitement à 573K pendant 3.6ks *(Kim et al., 2006b*). Il a été aussi rapporté que la précipitation de la phase ω après les traitements thermiques entre les températures 573K et 673 K est à l'origine de l'augmentation de la contrainte critique de glissement et que la taille et la fraction volumique de cette phase augmentent en prolongeant le temps du traitement thermique (Figure I-22 b-c). L'obtention de grains de faible taille contribue aussi à l'augmentation de la limite élastique *(Kim et al., 2006c*).

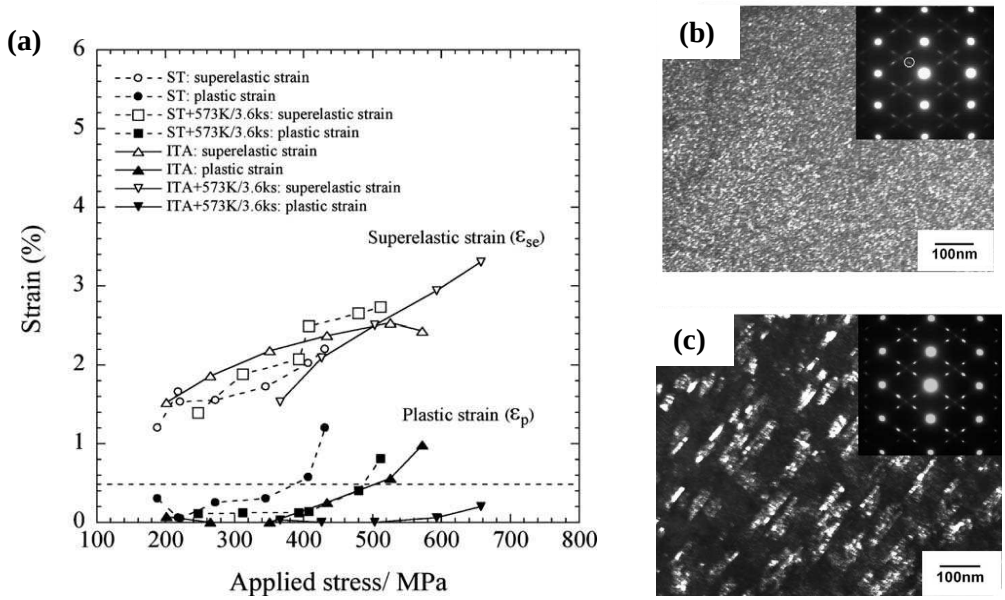


Figure I-22. (a) La déformation superélastique et plastique en fonction de la contrainte appliquée sur l'alliage Ti-26Nb ayant subi différents traitements thermomécaniques, Images en champ sombre après un traitement à (b) 300°C-3,6ks et (c) 300°C-36ks (Kim et al., 2006b).

Arockiakumar et Park ont étudié l'évolution de la microstructure et des propriétés mécaniques de l'alliage Ti-40Nb-0.3O (%mass.) sur lequel ils ont appliqué une déformation plastique par ECAP (Equal Channel Angular Pressing) en 4 passes avec rotation de l'échantillon de 90° entre les passes suivie d'un traitement thermique à différentes températures entre 973K et 1173K. La déformation plastique sévère a permis d'améliorer la recouvrance de forme de 1,8% à 3,5% en traction pour des essais réalisés à 148K. Ils ont rapporté que la cinétique de recristallisation des grains β à 973K est ralentie grâce la précipitation de la phase α durant le traitement thermique, ce qui permet d'obtenir une structure fine de grains β. Cependant, l'augmentation de la fraction volumique de cette phase entraîne la détérioration de la superélasticité (*Arockiakumar and Park, 2010*).

Un autre chemin thermo-mécanique a été étudié par Li et al. pour l'alliage Ti-24Nb-4Zr-8Sn-0.4O (%mass.) qui comporte une déformation par laminage à chaud à 673K avec 90% de réduction d'épaisseur suivie de trois traitements thermiques successifs 48 h à 723 K, 10 min à 823 K et enfin 48 h à 723 K (*Li et al., 2011*). Une résistance mécanique élevée de 1700MPa a été obtenue grâce à la précipitation de la phase α mais présentant une faible ductilité de 5% et un module élastique relativement élevé de 85GPa. Li et al. ont montré que la déformation à chaud permet d'obtenir des propriétés mécaniques intéressantes et un abaissement du module élastique (jusqu'à 56GPa) (*Li et al., 2011*). Cet abaissement du module est dû principalement à l'introduction de texture dans le matériau durant la déformation à chaud. L'évolution de la texture ainsi que la microstructure durant la déformation à chaud a fait l'objet de quelques investigations (*Geetha et al., 2004; Sander and Raabe, 2008; Dey et al., 2009*). Le tableau I-5 donne l'évolution de la texture au cours d'une déformation à chaud à 50% et à 80% de déformation. Certains auteurs ont également étudié l'effet de la texture (Figure I-23) et ont établi une corrélation entre la texture et les propriétés élastiques du matériau (*Banumathy et al., 2010 ; Kim et al., 2006d ; Inamura et al., 2006*).

Tableau I-5. Evolution de la texture durant la déformation à chaud (Dey et al., 2009).

50% Hot Rolled			80% Hot Rolled		
Location of high pole density	(φ_1 Φ φ_2) and corresponding (hkl)[uvw]		Location of high pole density	(φ_1 Φ φ_2) and corresponding (hkl)[uvw]	
(001)||TD	(0 90 0)	(010)[100]	(001) between TD and near RD	(70 90 44)	~6° away from (120)[2$\bar{1}$ 10]
	(0 90 30)	near (130)[3$\bar{1}$0]		(70 90 132)	near (2$\bar{3}$0)[$\bar{3}$220]
	(0 90 180)	(0$\bar{1}$0)[$\bar{1}$00]			
(001) between RD and near TD	(20 90 48)	near (230)[3$\bar{2}\bar{2}$]	(001) between RD and near ND	Fibre from (80 30 21) {~9° away from (144)[0$\bar{1}$1]} to (80 30 157) {~9° away from (1$\bar{4}$3)[$\bar{1}$12]} having major component: (80 30 90) {~9° away from (304)[$\bar{4}$1$\bar{3}$]}	
	(20 90 160)	near (1$\bar{4}$0)[$\bar{4}$1$\bar{2}$]			
(010)||TD	(90 30 90)	(10$\bar{1}$)[$\bar{1}$01]	(001) between ND and near TD	(0 68 17)	~6° away from ($\bar{1}$41)[$\bar{4}$10]
				(0 68 163)	~6° away from (1$\bar{4}$1)[$\bar{4}$10]
(100)||RD	(0 90 0)	(010)[100]	(010) between TD and near RD	Fibre from (20 90 90) {(100)[0$\bar{1}$1]} to (20 30 90) {(101)[$\bar{1}$31]}	
	(0 30 0)	near (011)[100]			
			(010) between RD and near ND	Fibres from (0 90 30) {near (130)[3$\bar{1}$0]} to (90 68 0) {~5° away from (041)[0$\bar{1}\bar{4}$]} and from (0 90 150) {near (1$\bar{3}$0)[$\bar{3}$10]} to (90 68 180) {~5° away from (0$\bar{4}$1)[014]}	
	(0 90 180)	(0$\bar{1}$0)[$\bar{1}$00]			
	(0 30 180)}	near(0$\bar{1}$1)[$\bar{1}$00]			
			(100)||ND	(0 90 90)	(100)[0$\bar{1}$0]
			(100)||RD	(0 65 0)	near (041)[100]
				(0 65 180)	near (0$\bar{4}$1)[$\bar{1}$00]

D'autres études récentes ont été conduites dans le but d'obtenir une nanostructuration de la microstructure sous forme de grains recristallisés nanométriques avec la précipitation d'une faible proportion de la phase ω et/ou α (*Li et al., 2008; Sun et al., 2010a; Sun et al., 2010b*) en appliquant des traitements thermiques de courte durée sur des structures hyperdéformées. La décomposition de la phases β durant différents traitements thermiques a été également étudiée par différents auteurs (*Guo et al., 2010; Zhou et al., 2004; Ohmori et al., 2001).*

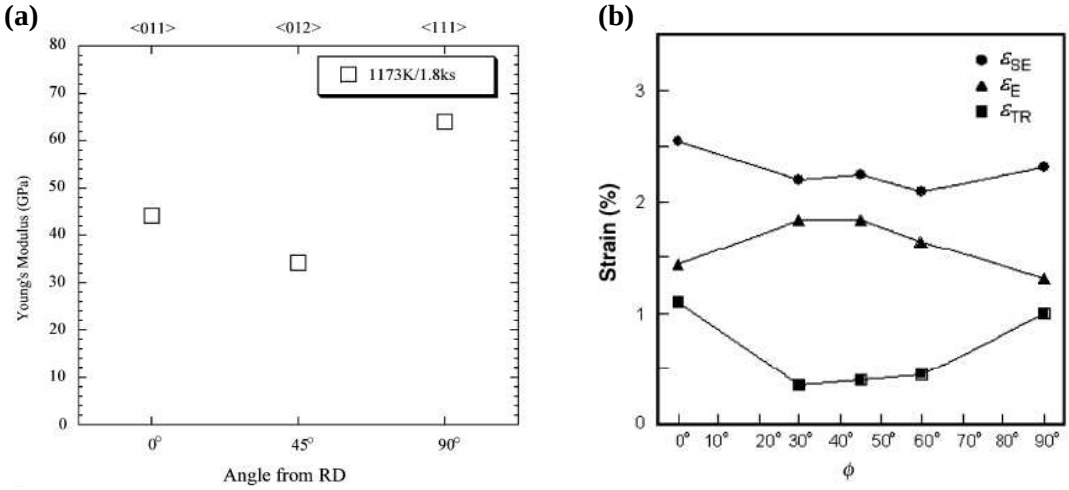


Figure I-23. (a) Variation des valeurs du module élastique en fonction de l'orientations pour un alliage Ti-22Nb-6Ta (at.%) (Kim et al., 2006d) et (b) Evolution de la déformation recouvrable, élastique et de transformation suivant l'orientation ϕ pour un alliage Ti-24Nb-3Al(at.%) (Inamura et al., 2006).

Les propriétés mécaniques et élastiques du matériau dépendent fortement de la composition de l'alliage mais également de sa microstructure. Suite aux différents traitements thermomécaniques, une grande variété de phases et de microstructures peut être obtenue, conférant aux alliages des comportements variés. L'optimisation de la microstructure est possible à travers le contrôle des paramètres des différentes séquences des traitements thermiques et/ou mécaniques.

Les études recensées mettent en évidence la difficulté à obtenir un bon compromis entre les propriétés mécaniques et élastiques, en particulier conserver un bas module d'élasticité tout en améliorant la résistance maximale. Il est donc primordial de maitriser les mécanismes de déformation et les mécanismes de décomposition et de précipitation des phases durant les différentes séquences des traitements thermo- mécaniques, tel est l'objectif du présent travail.

Chapitre II

Techniques expérimentales

Table des matières

Introduction **34**

II.1 Elaboration des alliages **35**

II.1.1 Fusion : Four à induction en semi-lévitation magnétique 35

II.1.2 Traitements thermiques et mécaniques 37

II.1.2.1 Traitement d'homogénéisation et trempe 37

II.1.2.2 Mise en forme 38

II.1.2.3 Préparation métallographique 38

II.2 Outils de caractérisation microstructurale **38**

II.2.1 Microscopie optique 39

II.2.2 Diffraction des rayons X 39

II.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) 41

II.2.3.1 Analyse chimique par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) 41

II.2.3.2 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) 42

II.2.4 Microscopie électronique en transmission (MET) 44

II.3 Caractérisation mécanique et analyse thermique **45**

II.3.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 45

II.3.2 Comportement mécanique 46

Conclusion **47**

Introduction

Les alliages étudiés durant ces travaux de thèse sont élaborés au sein du laboratoire. Afin de caractériser ces alliages et d'établir les relations entre la microstructure et les propriétés mécaniques, plusieurs techniques expérimentales de caractérisation sont mises en œuvre au cours de cette étude. On propose dans ce chapitre une description de l'ensemble des techniques employées.

Nous présentons dans un premier temps, la procédure mise en œuvre pour l'élaboration des alliages de titane. Nous abordons ensuite les outils utilisés pour l'analyse qualitative et quantitative des lingots obtenus. Enfin, une description des moyens de caractérisation microstructurale à différentes échelles (DRX, MEB-EBSD, MET), caractérisation mécanique (essai de traction à différents modes de chargement) et thermique par DSC est présentée.

II.1 Elaboration des alliages

II.1.1 Fusion : Four à induction en semi-lévitation magnétique

Les alliages étudiés, de composition Ti-(24-26) Nb at.%, ont été élaborés au sein du LEM3. L'élaboration des alliages de titane est rendue difficile par le caractère réducteur du titane et les hautes températures de fusion. La méthode de fusion en semi-lévitation magnétique en creuset froid a été mise en œuvre durant ces travaux de thèse. L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'élaborer les alliages à partir d'éléments à haut point de fusion en limitant le contact entre le métal à l'état liquide et le creuset en cuivre tout en contrôlant l'atmosphère de fusion, ce qui réduit les risques de contamination et d'oxydation. Les températures de fusion de titane et de niobium sont respectivement 1668°C et 2477°C. Le dispositif utilisé est présenté à la figure II-1.

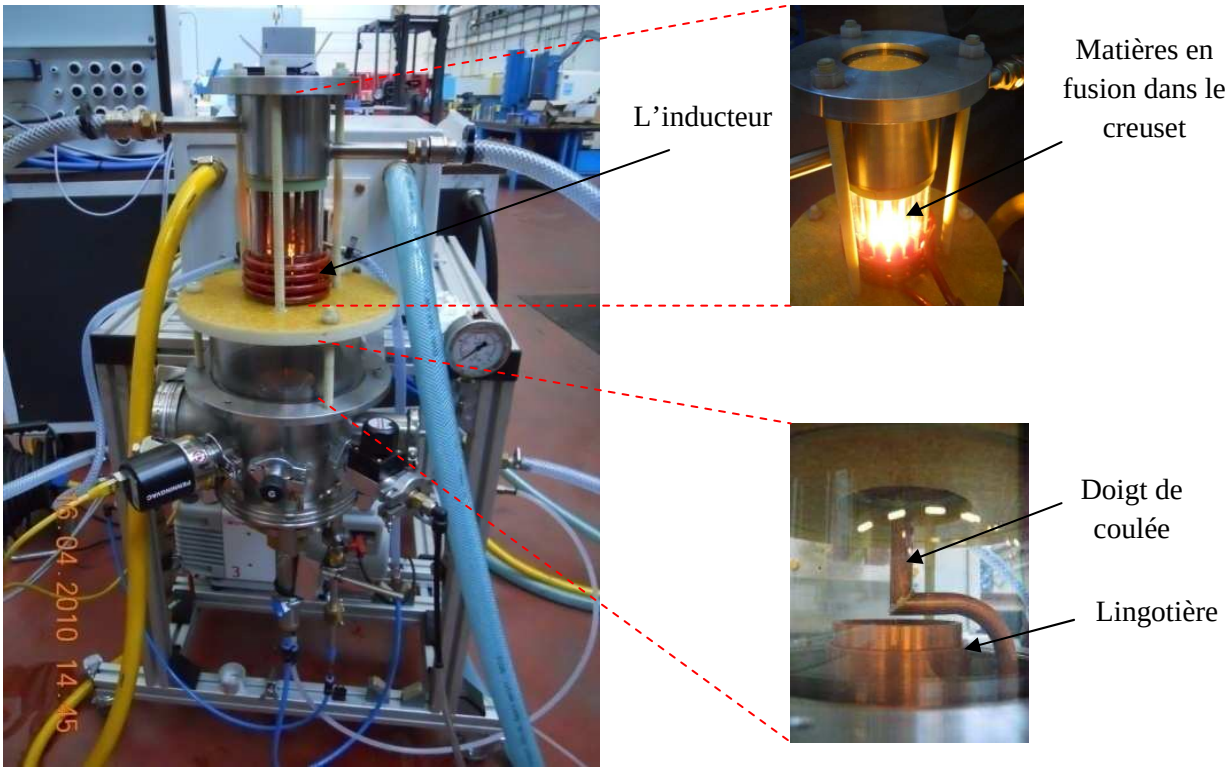


Figure II-1. Dispositif du four à induction en semi-lévitation magnétique.

Le principe de la méthode est schématisé par la figure II-2. L'induit est un creuset de forme cylindrique sectorisé en cuivre. Il est refroidi par une circulation d'eau. L'inducteur se présente sous la forme d'un solénoïde qui entoure le creuset. L'inducteur engendre un champ magnétique à haute fréquence. Les matières premières sont pesées et préalablement nettoyées à l'acétone puis à l'éthanol pour limiter les risques de contamination et de pollution, puis sont placées dans le creuset froid. Un circuit d'eau assure le refroidissement du dispositif lors de l'élaboration.

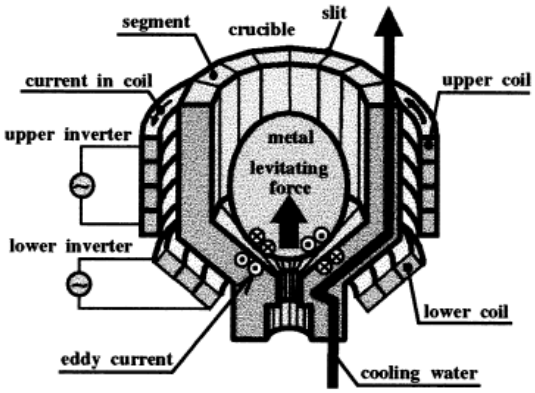


Figure II-2. Principe de la fusion en semi-lévitation magnétique en creuset froid (Morita et al., 2000).

Sous l'effet du champ magnétique, des boucles de courant sont induites dans les différents secteurs provoquant ainsi un échauffement de la matière par effet Joule. Lors de la fusion, les forces électromagnétiques (ou forces de Laplace) assurent un brassage intense du liquide, ce qui limite le contact entre le bain liquide et le creuset (Figure II-3a) et favorise l'homogénéisation de la composition dans tout le volume. Une fusion en lévitation totale est possible en ajoutant un deuxième inducteur au dispositif. Dans notre cas, un point de contact entre le métal en fusion et l'un des secteurs de creuset subsiste, ce qui justifie l'appellation fusion en semi-lévitation.

La forte réactivité du titane avec l'oxygène exige des précautions particulières lors de l'élaboration. L'atmosphère du creuset est purifiée à l'aide de cinq balayages successifs d'argon entre lesquels un vide primaire est réalisé. Ces balayages permettent de réaliser la fusion dans une atmosphère d'argon pur afin d'éviter les phénomènes d'oxydation. Une attention particulière est également portée sur la propreté des différents composants du creuset à chaque étape de la procédure d'élaboration.

Afin d'obtenir un bon état d'homogénéité de l'alliage, quatre cycles de fusion sont effectués. Les lingots 'intermédiaires' (Figure II-3b) sont retournés après chaque cycle fusion-solidification pour changer l'emplacement du point de contact avec le creuset.

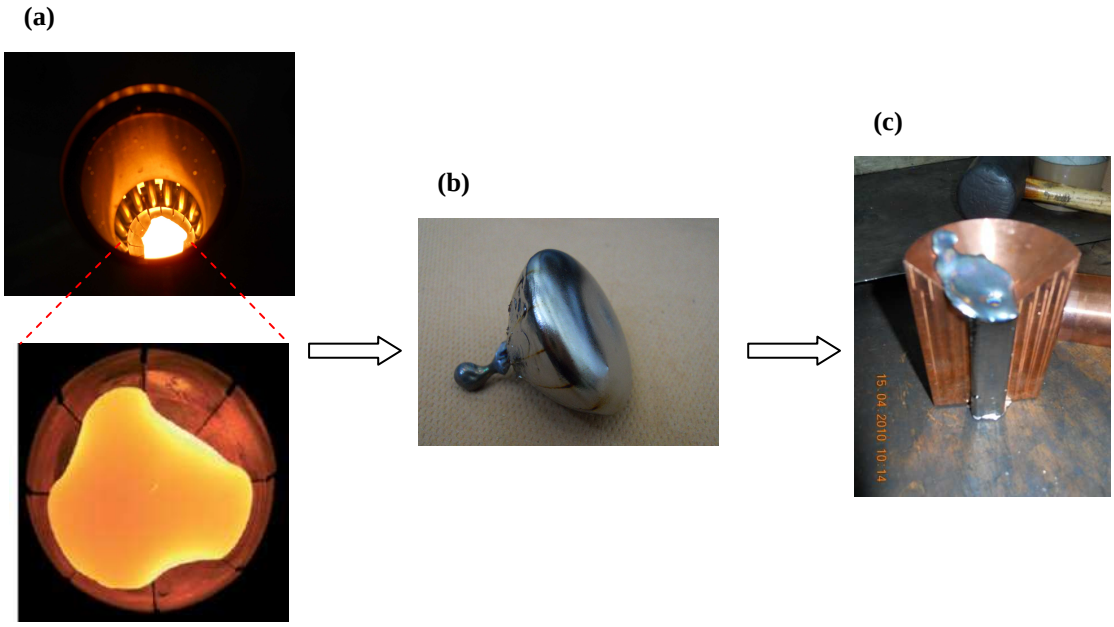


Figure II-3. (a) Bain de fusion en semi-lévitation, (b) lingot obtenu lors de l'étape intermédiaire après refroidissement dans le creuset et (c) lingot obtenu après la coulée dans la lingotière.

Au cours de l'élaboration, la régulation de la puissance du four est un paramètre important pour réussir la coulée. Le bain de fusion en semi-lévitation est obtenu à une puissance maximale de 35KW lors de la première fusion. Pour les coulées suivantes, on observe une diminution progressive de la puissance nécessaire à l'obtention d'un bain de fusion à l'état liquide; jusqu'à 20KW pour la dernière fusion avant la coulée en lingotière. Lors de cette dernière fusion, la puissance est ajustée de telle sorte que le bain de fusion soit en lévitation afin de dégager le doigt de coulée et permettre la mise en place de la lingotière. Ensuite, en abaissant la puissance progressivement jusqu'à mettre fin à l'état de lévitation, la masse liquide est coulée dans la lingotière de section carrée (20x20 mm) assurant une forme régulière du lingot (Figure II-3c).

Le dispositif d'élaboration utilisé permet d'élaborer des volumes relativement importants d'alliage issus d'une même fusion (30cc) ce qui permet de réduire la dispersion éventuelle des résultats qui peut provenir de différences minimes de composition. Le développement de la procédure d'optimisation des propriétés et les différentes étapes de caractérisation mécanique nécessitent en effet de disposer d'une quantité d'alliage suffisamment importante pour chaque composition.

II.1.2 Traitements thermiques et mécaniques

II.1.2.1 Traitement d'homogénéisation et trempe

Il est nécessaire de réaliser un traitement thermique d'homogénéisation sur les lingots obtenus. Ce traitement consiste à maintenir les alliages à une température supérieure à celle du transus β suivis d'une trempe. Ils permettent d'une part d'améliorer l'homogénéité du

lingot et d'autre part de retenir la phase β à température ambiante. Les lingots de dimensions 20x20 mm ont été découpés par électroérosion en quatre lingots de section 10x10mm et ils ont été portés à 1000°C durant 7 h, ce traitement est suivi d'une trempe à l'eau.

Tous les traitements thermiques sont réalisés sous atmosphère d'argon pur à l'aide de balayages successifs vide-argon afin de limiter au maximum les risques de contamination. Le vide est obtenu à l'aide d'une pompe turbomoléculaire permettant de réaliser un vide secondaire (10^{-6} mbar). Ces traitements thermiques sont suivis d'une trempe à l'eau à l'aide d'un dispositif innovant qui fait l'objet d'un dépôt de brevet.

II.1.2.2 Mise en forme

Nous avons réalisé une déformation à froid unidirectionnelle par laminage (laminoir Joliot). La déformation est effectuée en plusieurs passes successives en tournant l'échantillon de 90° entre chaque passe. Le taux de réduction τ est défini par la relation suivante :

$$\tau = \frac{(e_{initiale} - e_{finale})}{e_{initiale}} x100$$

Avec $e_{initiale}$ et e_{finale} correspondent respectivement à l'épaisseur initiale et finale de l'échantillon.

Le laminage a été effectué sur les différents lingots. Le taux de laminage imposé est variable selon le type et la forme d'éprouvette à réaliser pour les différents techniques de caractérisation. Les épaisseurs finales et les taux de laminage seront précisés dans la suite pour chaque type d'éprouvette.

II.1.2.3 Préparation métallographique

Les échantillons sont découpés à l'aide d'une tronçonneuse avec une vitesse de coupe de 0,005mm/s. Cette faible vitesse permet de limiter l'échauffement et l'écrouissage du matériau. Après leur enrobage à froid, les échantillons sont polis mécaniquement avec des papiers abrasifs de granulométrie décroissante (de grade 1200 à 4000). Ceci est suivi d'un polissage de finition à l'OPS (solution de silice colloïdale) jusqu'à l'obtention d'une surface "poli miroir".

La caractérisation microstructurale nécessite une préparation métallographique bien appropriée à chaque technique de caractérisation. Le protocole de préparation, appliqué aux divers échantillons, sera détaillé pour chaque technique.

II.2 Outils de caractérisation microstructurale

Différentes techniques ont été utilisées pour observer la microstructure à différentes échelles et suivre son évolution après les traitements thermiques et/ou mécaniques appliqués. La microstructure a été examinée par microscopie optique, microscopie électronique à balayage et microscopie électronique à transmission. La technique EBSD (Electron BackScatter Diffraction) a été employée pour étudier la texture cristallographique locale et identifier les mécanismes de déformation.

II.2.1 Microscopie optique

La microscopie optique est une technique de base utilisée pour observer la microstructure mais aussi pour contrôler l'état de surface du matériau durant la préparation métallographique.

Pour les observations microscopiques, une attaque chimique à la solution de Kroll contenant 4% d'acide fluorhydrique (HF), 6% d'acide nitrique (HNO_3) et 90% d'eau distillée est effectuée après le polissage de finition à l'OPS afin de révéler la microstructure. Dans le cas des alliages de titane étudiés, le temps d'attaque varie de 30 secondes à 1 minute. Un microscope Olympus BX61 équipé d'une caméra couleur haute résolution a été utilisé pour acquérir les micrographies.

II.2.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases présentes dans l'échantillon ainsi que leurs structures cristallographiques correspondantes. Le diffractomètre utilisé est un goniomètre de texture MFDP (multi figure de pôle) équipé d'un détecteur courbe CPS 120°C (INEL), qui permet de collecter simultanément les photons en provenance de l'échantillon sur une plage angulaire de 120°. La source de rayons X est équipée d'une anticathode de cuivre produisant un faisceau de RX k_α de longueur d'onde λ=1,54 Å à une puissance maximale de 12kW. Le dispositif est visible sur la figure II-4.

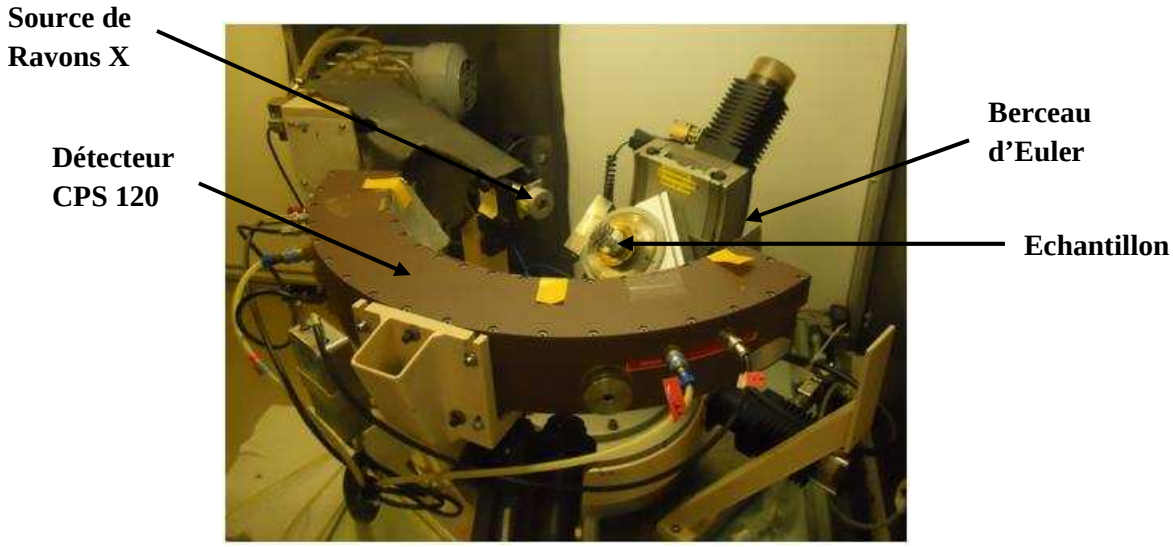


Figure II-4. Goniomètre de texture MFDP.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0,1Å et 10Å. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatiques interagit avec un matériau, une partie du faisceau est diffractée par les atomes du cristal sous forme d'un rayonnement X de même fréquence. Les rayons X utilisés en cristallographie ont une longueur d'onde de même ordre de grandeur que la distance inter-réticulaire notée d_{hkl}. La théorie de diffraction est donnée par la loi de Bragg. Un faisceau diffracté n'est obtenu que si la famille de plans

d'indices de Miller (h,k,l) est en position de diffraction définie par l'angle de Bragg (Figure II-5). Cette loi est traduite par la formule suivante :

$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n\lambda.$$

Avec θ_{hkl} est l'angle de Bragg

d_{hkl} est la distance inter-réticulaire

n est l'ordre de diffraction (nombre entier)

λ est la longueur d'onde des rayons X.

Les diffractogrammes sont présentés sous forme d'une courbe donnant l'intensité en fonction de l'angle 2θ. La position angulaire des pics de diffraction obtenus renseigne sur la géométrie de la maille élémentaire (structure cristalline et paramètres de mailles).

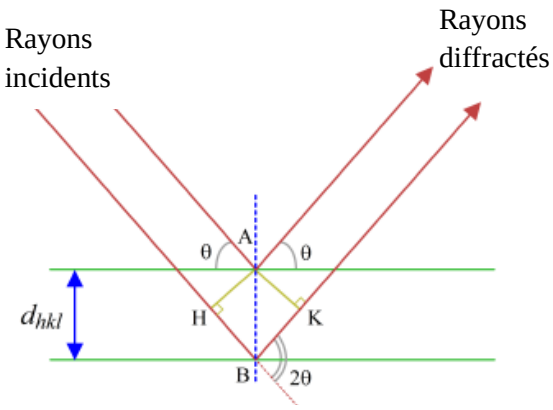


Figure II-5. Schéma du principe de la diffraction des rayons X illustrant la loi de Bragg.

Dans ce travail, nous allons utiliser cette technique pour caractériser la texture cristallographique de nos échantillons. Un échantillon polycristallin est constitué par un ensemble de grains ayant chacun une orientation cristalline spécifique. On dit qu'un matériau présente une texture (ou anisotropie cristallographique) si les grains ne sont pas orientés d'une manière aléatoire. Des orientations préférentielles peuvent être introduites dans le matériau par différents traitements thermo-mécaniques réalisés. La présence de la texture influence d'une manière significative les propriétés du matériau d'où l'importance de sa caractérisation.

Pour déterminer la texture cristallographique d'un échantillon, plusieurs approches expérimentales existent. La mesure des figures de pôle par diffraction des rayons X est la plus courante. Sur un goniomètre de texture, deux rotations sont effectuées ; une rotation suivant l'axe de l'azimut (φ) et une rotation suivant l'axe de déclinaison (ψ). L'intensité $I(\varphi,\psi)$ des rayons X diffractés est proportionnelle au volume total des différents grains de l'échantillon ayant les plans réticulaires {hkl} en position de Bragg. Par projection stéréographique, illustrée par la figure II-6, chaque plan de diffraction est représenté par un pôle P de sa normale qui sera projeté sur un plan équatorial constituant ainsi la figure de pôle.

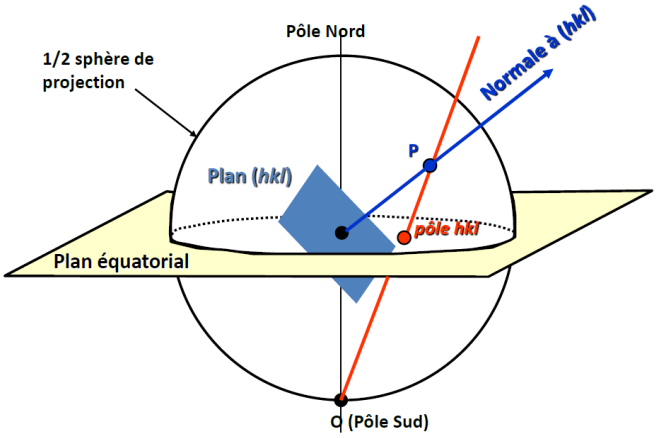


Figure II- 6. Schéma illustrant la construction de la figure de pôle.

II.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie basée sur le principe d'interaction électrons-matière. Différents aspects peuvent être étudiés selon la nature du signal analysé émis par l'échantillon tel que le contraste topographique (électrons secondaire), le contraste chimique et cristallographique (électrons rétrodiffusés) et la composition chimique et cartographie (rayonnement X).

Les analyses effectuées au cours de ces travaux sont réalisées à l'aide d'un MEB FEG JEOL JSM 6500F (Microscope Electronique à Balayage équipé d'un canon à effet de champ).

II.2.3.1 Analyse chimique par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX)

Le MEB utilisé est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie permettant l'analyse chimique des échantillons par microanalyse de l'émission des rayons X.

Lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons incidents et la surface de la matière, un spectre d'émission X est obtenu. L'identification des éléments constituant l'échantillon analysé, à partir de leur spectre d'émission X, a été suggéré par Henry Moseley en 1913 qui a remarqué que la fréquence des raies caractéristiques émises est fonction du nombre atomique de l'élément émetteur (*Moseley, 1913*).

Le spectre obtenu par microanalyse est représentatif de la fréquence de comptage des photons X en fonction de leur énergie et comporte deux contributions : d'une part, la contribution du spectre caractéristique des éléments présents dans l'échantillon représentée par une série de raies d'énergie discrète et d'intensité variable. L'énergie de ces raies caractéristiques augmente avec le numéro atomique de l'élément émetteur. D'autre part, la contribution du spectre continu qui est constitué d'une distribution continue de l'intensité en fonction de l'énergie. Ce spectre continu correspond au ralentissement des électrons incidents au voisinage des noyaux des atomes cibles.

II.2.3.1.1 Analyse qualitative et compositions chimiques

Les analyses qualitative et quantitative sont obtenues par un traitement du spectre obtenu. L'analyse qualitative de l'échantillon, permettant d'identifier les éléments présents, est donnée par la position en énergie (ou en longueur d'onde) des raies caractéristiques du spectre X.

L'intensité des raies caractéristiques dépend de la teneur massique des éléments constituant l'échantillon (*Charlot et al., 2007*). La quantification est définie par le rapport des intensités de la raie caractéristique mesurées sur l'échantillon et celles mesurées sur un échantillon témoin de composition connue pour les mêmes conditions du faisceau incident et de la détection des rayonnements. Deux approches itératives de quantification (ZAF et $\phi(\rho.Z)$) sont disponibles sur le MEB et font appel aux mêmes équations de description des phénomènes physiques mis en jeu en microanalyse X. La méthode ZAF prend en compte indépendamment les effets de numéro atomique (Z), d'absorption (A) et d'émission secondaire de fluorescence (F) pour transformer les intensités relatives en teneurs massiques. La méthode de type $\phi(\rho.Z)$ effectue le calcul de l'intensité X directement à partir du traitement de l'expression paramétrique de la distribution en profondeur de l'émission X. Ces deux méthodes ont été utilisées lors de l'analyse de nos lingots et ont donné des résultats très proches en termes de quantification des éléments Ti et Nb.

II.2.3.1.2 Vérification de l'homogénéité

La technique EDX nous permet également de tracer des profils de composition suivant une direction donnée sur la surface de l'échantillon analysé ainsi que des cartographies de la distribution des éléments présents. Ces cartographies nous permettent de visualiser la répartition des éléments chimiques en surface de l'échantillon vérifiant ainsi l'état d'homogénéité.

Les conditions opératoires sont très importantes pour les analyses chimiques. Le microscope électronique à balayage a été utilisé pour ces mesures avec une tension d'accélération de 15kV et une distance de travail de 9,3 mm. Pour l'échantillon, il est nécessaire d'avoir une surface poli miroir. Une surface rugueuse (au sens microscopique, avec des défauts de planéité de l'ordre du micron) entraîne des modifications importantes de l'émission X primaire et donc des erreurs sur les concentrations calculées.

II.2.3.2 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

L'EBSD est une technique de détermination des orientations cristallographiques locales basée sur la diffraction d'électrons rétrodiffusés. Elle permet d'étudier la morphologie des grains mais également leurs orientations cristallographiques et la mesure des désorientations entre eux. Pour certaines familles de plans réticulaires, les électrons rétrodiffusés sont en condition de diffraction, ce qui donne lieu à la formation des cônes de diffraction qui seront interceptés par l'écran d'une caméra. L'intersection de ces cônes avec l'écran forme des lignes, nommées « bandes de Kikuchi » (Figure II-7).

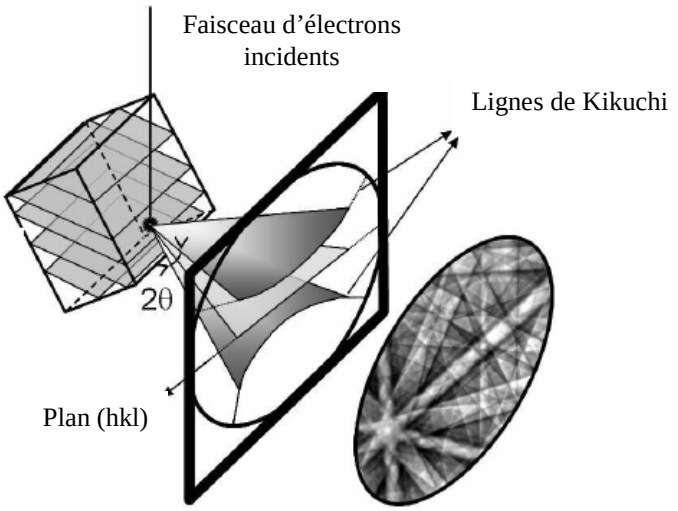


Figure II-7. Principe de formation des lignes de Kikuchi en EBSD (Baudin and Etter, 2008)

En s'appuyant sur les résultats de simulation de Monte-Carlo, l'observation des bandes de Kikuchi bien définie nécessite, une inclinaison de l'échantillon d'un angle de 70°. L'échantillon est placé sous vide sous un faisceau d'électrons qui le balaye. Une présentation schématique de la position de l'échantillon dans le dispositif du MEB est donnée par la Figure II-8.

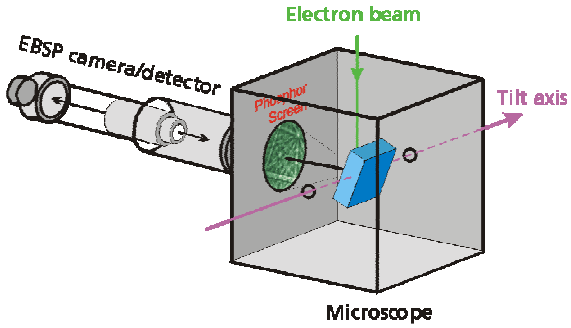


Figure II-8. Représentation schématique de la position de l'échantillon pour des mesures en EBSD.

L'indexation des clichés de Kikuchi comporte plusieurs étapes; la détection des bandes grâce à la transformée de Hough, le calcul des angles γ entre les plans correspondants, la confrontation à la bibliothèque d'angles pour l'identification de la phase, le calcul des orientations cristallines (angles d'Euler) (*Gourgues-Lorenzon, 2009*). L'ensemble de l'analyse peut s'effectuer très rapidement de manière automatique avec des algorithmes de détection des bandes ou d'une manière manuelle. Des cartographies d'orientation des grains peuvent être alors obtenues en balayant la surface de l'échantillon. L'EBSD permet ainsi de corréler la microstructure et la texture.

Une préparation appropriée doit être effectuée pour les échantillons. La qualité des clichés de Kikuchi et la fiabilité de l'indexation dépendent fortement de la qualité de la surface de l'échantillon. Un polissage électrolytique est effectuée en utilisant une solution contenant 80% de méthanol (CH_3OH) et 20% acide perchlorique ($HClO_4$) pour les

échantillons préalablement polis mécaniquement jusqu'à l'OPS (étapes décrites dans le paragraphe II.1.2.3). Ce polissage électrolytique a pour but d'enlever la couche écrouie induite par le polissage mécanique auquel les alliages de titane sont très sensibles. Les paramètres du polissage électrolytique les plus adaptés à nos alliages sont un maintien de 3 à 5 secondes et une tension élevée de 50V.

Les analyses EBSD ont été réalisées avec une caméra haute résolution et le système HKL Oxford Instrument. Pour l'acquisition des cartographies d'orientation, le MEB FEG est réglé avec une tension d'accélération de 15 kV, une distance de travail de 15 mm, et l'échantillon est tilté de 70° par rapport à l'axe du faisceau incident.

II.2.4 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique qui permet d'observer la microstructure à une échelle nanométrique, d'analyser les structures très fines des précipités grâce à l'imagerie (en champ clair et champ sombre) et d'étudier les réseaux cristallins par l'intermédiaire des diagrammes de diffraction. Les observations ont été menées sur un MET (Microscope Electronique à Transmission) PHILIPS CM200 opérant sous une tension d'accélération de 200kV.

Les images obtenues en MET sont formées en sélectionnant une partie des électrons par le positionnement du diaphragme dans le plan focal de la lentille objectif (*Willaime et al., 1987*). La distinction entre les électrons transmis et les électrons diffusés permet de créer le contraste des images en MET (Figure II-9). Dans le cas d'un champ clair, les zones qui diffusent peu et donc qui transmettent beaucoup d'électrons donnent une image claire. Dans le cas d'un champ sombre, les zones en position de Bragg pour le faisceau diffracté sélectionné par le diaphragme objectif donnent une image claire tandis que le reste est sombre.

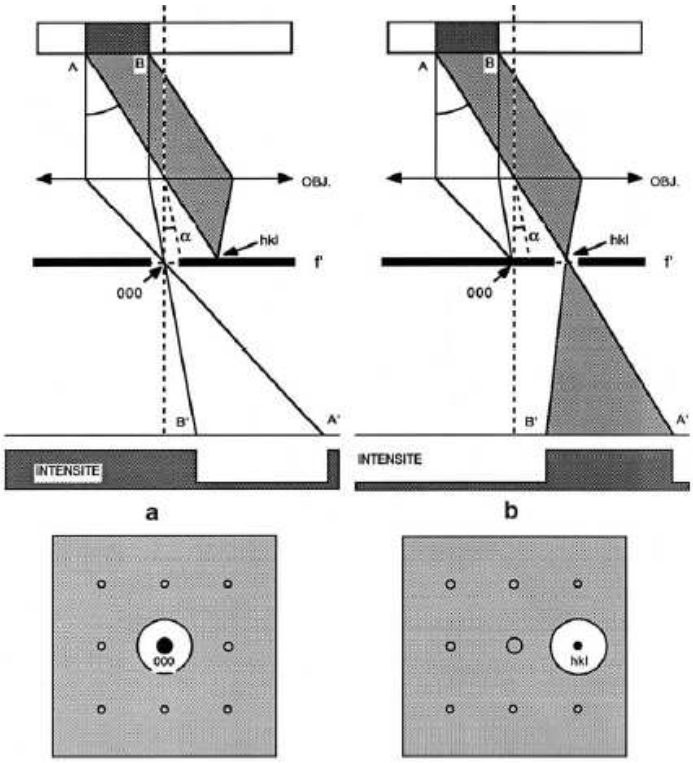


Figure II-9. (a) Image en champ clair formée avec le faisceau transmis, (b) Image champ sombre formée avec un faisceau diffracté (Ghanbaja, 2008).

En microscopie électronique en transmission, les échantillons se présentent sous forme de lames minces, leur préparation est spécifique et délicate. Les échantillons ont tout d'abord été amincis mécaniquement (par polissage) jusqu'à une épaisseur d'environ 200 μm. Des pastilles de 3 mm de diamètre ont été par la suite prélevées. Ces pastilles font l'objet d'un amincissement électrolytique par double jet dont le but est de former une zone de très faible épaisseur au centre de la pastille. L'électrolyte utilisé est une solution contenant 90% de méthanol et 10% d'acide perchlorique. L'amincissement est réalisé sur la machine STRUERS à une tension de 17V. On a remarqué que la température de l'électrolyte est un facteur important pour la réussite de cette dernière étape. Pour cela, l'électrolyte a été porté à une température d'environ -8°C avant son utilisation.

II.3 Caractérisation mécanique et analyse thermique

II.3.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC est une technique qui permet d'étudier les transitions physiques et chimiques dans le matériau mettant en jeu des effets thermiques. L'appareil est équipé d'une enceinte thermique où sont situés deux creusets identiques en aluminium. L'échantillon est placé dans le premier creuset tandis que le deuxième, reste vide, est utilisé comme référence. En effectuant des cyclages thermiques (cycles de refroidissement et de chauffage alternés), la

calorimétrie permet de détecter la fluctuation de la température entre l'échantillon et celle du creuset de référence et de mesurer ainsi le flux de chaleur dégagée ou absorbée pendant la transformation de phase.

Dans le cas de nos alliages, les transformations martensitiques sont de premier ordre, elles présentent des effets thermiques liées à la chaleur latente de transformation : un effet endothermique au chauffage et un effet exothermique pendant le refroidissement. Ces effets thermiques se traduisent par l'appariation des pics, où le pic vers le bas et vers le haut correspondent respectivement à l'effet endothermique et exothermique. Les valeurs des températures des transformations sont généralement déterminées par la méthode d'intersection des tangentes (Figure II-10).

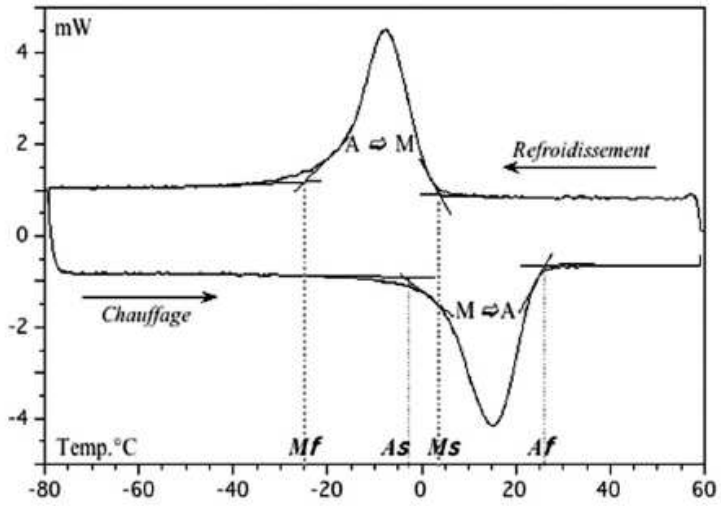


Figure II-10. Courbes DSC d'un arc orthodontique NiTi présentant les pics caractéristiques de la transformation martensitique (A: Austénite ; M: Martensite) (Jordan and Rocher, 2009).

Des mesures en DSC ont été effectuées afin de déterminer les températures de transformation martensitique dans nos alliages. Ces mesures sont faites avec l'appareil SETARAM qui permet d'effectuer un balayage en température entre -150°C et 600°C avec des vitesses comprises entre 0,01°C/min et 100°C/min.

Nous avons effectué pour nos alliages un balayage en température entre -10°C et 200°C avec une vitesse de 5°C/min (faible pour obtenir une température suffisamment homogène entre le creuset et l'échantillon). Nous avons utilisé l'azote liquide pour assurer le refroidissement de l'enceinte.

II.3.2 Comportement mécanique

La caractérisation du comportement mécanique est effectuée par des essais de traction. Ces essais sont utilisés pour déterminer les caractéristiques mécaniques des matériaux telles que le module d'Young, la limite élastique σ_e, la résistance maximum σ_{max} et l'allongement à rupture. Dans le cas particulier des alliages à mémoire de forme, les essais de traction

informent aussi sur le changement de phase austénite-martensite puisque la transformation martensitique peut être induite d'une manière thermique mais aussi par l'application d'une contrainte. L'allure de la courbe de traction dépend de nombreux paramètres tels que la température de la transformation martensitique M_s et la microstructure initiale (phases et taille des grains).

Des essais de traction jusqu'à rupture ainsi que des essais de traction avec chargement cyclique (cycles charges-décharges) avec incrémentation de la déformation imposée sont réalisés. Ces derniers permettent de mettre en évidence les propriétés superélastiques de ces alliages ainsi que de suivre l'évolution de la déformation en la mesurant après la décharge de chaque cycle. Ces essais sont effectués sur une machine de traction Zwick pilotée par le logiciel testXpert®. La déformation est mesurée avec un extensomètre de 20mm de longueur initiale permettant d'avoir une bonne précision de mesure. La vitesse de déplacement de la traverse est de $2.\ 10^{-3}\ s^{-1}$.

D'autres types d'essai à contrainte constante sont aussi réalisés sur une machine de traction équipée d'une enceinte thermique permettant de varier la température d'essai. Ces essais consistent à maintenir l'échantillon sous contrainte constante en effectuant un balayage en température. A partir de ces essais, l'évolution des déformations en fonction de la température peut être analysée permettant de caractériser le comportement spécifique de l'alliage et d'évaluer les températures de transformation.

Conclusion

Différents aspects ont été traités durant ces travaux de thèse nécessitant la mise en œuvre de nombreuses techniques expérimentales complémentaires. L'étude porte sur deux alliages de titane binaire Ti-24Nb et Ti-26Nb élaborés au sein de notre laboratoire. La spectroscopie à dispersion d'énergie a été utilisée pour l'analyse chimique des lingots élaborés et la vérification de leur homogénéité. Des essais mécaniques avec divers types de chargement permettent de caractériser le comportement mécanique et d'évaluer les propriétés superélastiques de ces alliages. L'analyse microstructurale est effectuée à différentes échelles (DRX, MEB-EBSD et MET) afin d'établir l'influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques.

Chapitre III

Caractérisation des alliages binaires Ti- (24-26) Nb

Table des matières

Introduction **50**

III.1 Sélection des matériaux **51**

III.1.1 Effet des éléments d'addition 51
III.1.1.1 Approche électronique de Morinaga 51
III.1.1.2 Nombre d'électrons par atome e/a 53
III.1.1.3 Etude préliminaire 56

III.1.2 Choix des compositions 59

III.2 Caractérisation des lingots 'brut d'élaboration' **60**

III.2.1 Protocole thermomécanique 60

III.2.2 Etude d'homogénéité 61

III.2.3 Analyse chimique quantitative par EDX 62

III.3 Caractérisation des alliages binaires à l'état de référence **64**

III.3.1 Aspect microstructural 64
III.3.1.1 Microscopie optique 64
III.3.1.2 Diffraction des Rayons X 65

III.3.2 Mesure des températures de transformation 72
III.3.2.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 72
III.3.2.2 Traction sous contrainte constante 73

III.3.3 Comportement mécanique 76
III.3.3.1 Essai de traction 76
III.3.3.2 Caractérisation de l'effet mémoire de forme 78

Conclusions **82**

Introduction

Les alliages de titane de type β-métastable sont d'excellents candidats pour les applications biomédicales. Elaborés à partir d'éléments parfaitement biocompatibles (tels que le Nb, Zr, Ta...), ils présentent plusieurs caractéristiques primordiales tels que la superélasticité, l'effet mémoire de forme, un bas module élastique et une bonne formabilité à froid. Des critères théoriques fondés sur des approches électroniques sont utilisées pour choisir leurs compositions.

Dans ce chapitre, nous présentons ces approches électroniques employées pour la sélection des matériaux. Trois nuances d'alliages de titane sont sélectionnées dans le cadre d'une étude préliminaire dont le but de nous guider vers le choix final de la nuance à étudier. Les résultats de cette étude sont rapportés et le choix porté sur les alliages binaires Ti-Nb est par la suite détaillé.

Ensuite, nous présentons la caractérisation par analyse chimique et vérification d'homogénéité des lingots élaborés. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à une caractérisation sur le plan microstructural des lingots à l'état trempé, considéré comme état de référence, avec l'identification des phases retenues à température ambiante, la détermination des paramètres de mailles, la mesure des températures de transformation et la caractérisation de leur comportement mécanique.

III.1 Sélection des matériaux

III.1.1 Effet des éléments d'addition

Le choix de la composition des alliages à étudier est une étape cruciale. En partant des éléments considérés comme étant biocompatibles (comme précisé au premier chapitre), une très large gamme de compositions est offerte. Pour éviter d'avoir à étudier l'effet des éléments d'addition en balayant un très grand nombre de compositions, des approches électroniques nommées "*theoretical design approaches*" ont été proposées. Ces approches sont fondées sur des considérations électroniques (nombre d'électrons par atome, force de la liaison covalente,...) constituant ainsi une aide précieuse pour appuyer le choix de composition. Nous avons utilisé ces approches dans notre travail.

III.1.1.1 Approche électronique de Morinaga

Morinaga et al. ont développé un critère énergétique en employant la méthode orbitale moléculaire (*Morinaga et al., 1992*). Cette approche repose sur le calcul des structures électroniques et des énergies de liaison entre le titane et l'élément d'addition. Deux paramètres théoriques, Bo et Md, ont été établis. La définition de ces paramètres est la suivante :

• Bo est un indicateur de l'intensité de la liaison covalente entre le titane et l'élément d'addition.

• Md est le niveau d'énergie orbitale d en rapport avec l'électronégativité et le rayon de l'élément métallique.

Le tableau III-1 donne les valeurs de Bo et Md pour différents éléments d'addition (*Morinaga et al., 2007*). Pour les alliages, les valeurs de Bo et Md sont obtenues en utilisant une loi des mélanges :

$$\overline{Bo}_{alliage} = \sum_i x_i.Bo_i \quad \text{et} \quad \overline{Md}_{alliage} = \sum_i x_i.Md_i$$

où x_i désigne la fraction atomique de l'élément i, Bo_i et Md_i sont respectivement les valeurs de Bo et Md pour l'élément i.

Tableau III-1. Valeurs de Bo et Md pour quelques éléments de transition (Abdel-Hady et al., 2006).

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

Morinaga et al. ont appliqué cette approche à différents systèmes d'alliages binaires tels que Ni-M, Fe(cc) –M, Fe(fcc) –M, Ti(β-bcc) –M et Ti(α-hcp) –M, où M est l'élément d'addition. La figure III-1 illustre l'effet d'addition des différents éléments sur l'évolution des valeurs $\overline{Bo}$ - $\overline{Md}$ dans le cas des alliages binaires Ti(β-bcc)– M (*Kuroda et al., 1998*). Les vecteurs, correspondant à chaque élément d'addition étudié, partent d'un même point sur la figure qui représente la position de Ti pur et décrivent ensuite l'évolution des valeurs $\overline{Bo}$ - $\overline{Md}$.

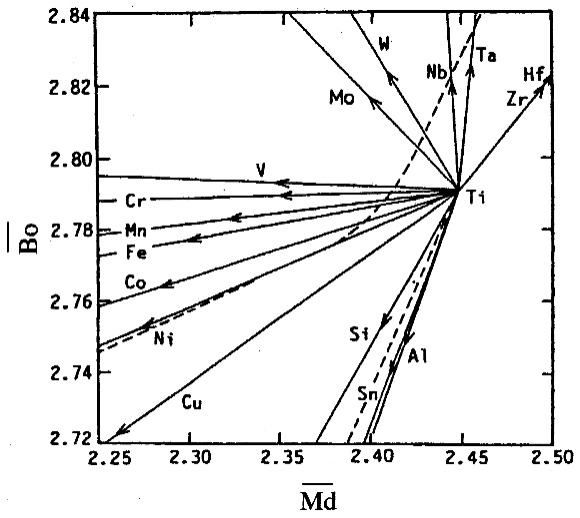


Figure III-1. Evolution des valeurs $\overline{\text{Bo}}$ - $\overline{\text{Md}}$ *pour différents alliages binaires* (*Kuroda et al., 1998*).

Un diagramme étendu $\overline{\text{Bo}}$ - $\overline{\text{Md}}$ complété par l'étude de plusieurs alliages ternaires et quaternaires a été proposé par Abdel-Hady et al. (Figure III-2). Ces alliages ont été étudiés en fonction de leur composition et ont été situés sur le diagramme. L'étendue des domaines des phases β, α, β/α ainsi que les régions correspondant aux modes de déformation (maclage, glissement et transformation martensitique) ont été définis.

Cette approche permet d'établir une corrélation générale entre les propriétés élastiques et la stabilité des phases. Des informations sur les microstructures de trempe sont aussi accessibles à partir des zones délimitées par des lignes théoriques M_s et M_f définies sur le diagramme. On remarque aussi que la stabilité de la phase β augmente lorsque la valeur de $\overline{\text{Bo}}$ augmente et celle de $\overline{\text{Md}}$ diminue. Les valeurs des modules d'élasticité sont également données entre parenthèses sur le diagramme. Les auteurs ont constaté que le module d'Young diminue quand $\overline{\text{Bo}}$ et $\overline{\text{Md}}$ augmentent. Donc, d'après ce diagramme, la connaissance de l'effet des éléments d'addition sur l'évolution des deux paramètres $\overline{\text{Bo}}$ - $\overline{\text{Md}}$ permet de définir des compositions chimiques qui favorisent l'obtention d'un faible module d'Young.

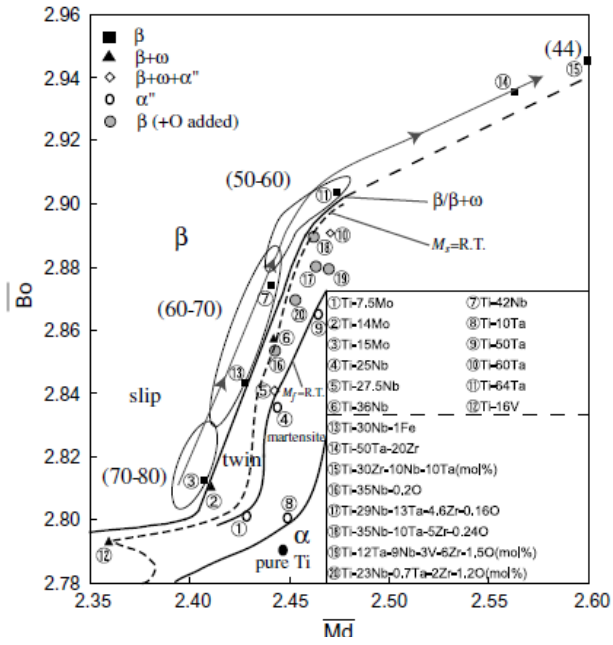


Figure III-2. Diagramme $\overline{Bo}$ - $\overline{Md}$ *étendu indiquant les microstructures de trempe et les mécanismes de déformation ainsi que les valeurs du module E en GPa entre parenthèses (Abdel-Hady et al. 2006).*

III.1.1.2 Nombre d'électrons par atome e/a

Le nombre e/a est un autre critère utile pour la sélection des alliages, il correspond au nombre total d'électrons des couches (s+d) par atome. Ce critère est un facteur dominant dans le contrôle des propriétés élastiques des métaux de transition (*Tane et al., 2008*). Pour un alliage, le nombre e/a est obtenu à partir de la fraction atomique x_i et des nombres d'électrons de valence (s+d) de chaque élément i de l'alliage en utilisant une loi des mélanges :

$$e/a_{\text{alliage}} = \sum_i x_i.(s+d)_i$$

Plusieurs études ont été articulées autour de ce critère et ont conduit à l'obtention de résultats significatifs. Il a été rapporté que la stabilité de la phase β peut être appréciée en fonction de la valeur de e/a. Selon certains auteurs, le nombre d'électrons nécessaire pour stabiliser la phase β à température ambiante est de 4,20 (Figure III.3) (*Zwicker, 1974; Laheurte et al., 2010; Dobromyslov and Elkin, 2001).*

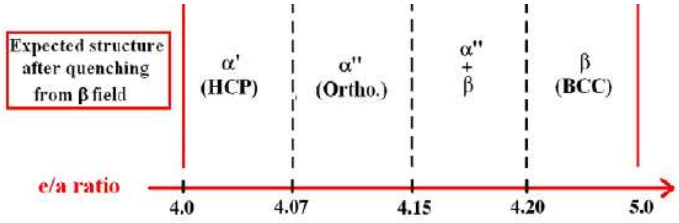


Figure III.3. Relation entre la valeur de e/a et les microstructures de trempe traduisant la stabilité de la phase β (Laheurte et al., 2010).

Dobromyslov et Elkin ont étudié l'effet stabilisateur des éléments d'addition sur la phase β en fonction de leurs positions dans le tableau périodique dans le cas des systèmes binaires à base de titane (*Dobromyslov and Elkin, 2001*). Ils ont montré que la valeur limite de e/a n'est pas constante et qu'elle dépend du nombre d'électrons de l'élément de transition et de la période à la quelle il appartient. La figure III-4 présente la valeur de e/a correspondante à la concentration limite nécessaire pour stabiliser la phase β de différents éléments de transition selon leur position dans le tableau périodique.

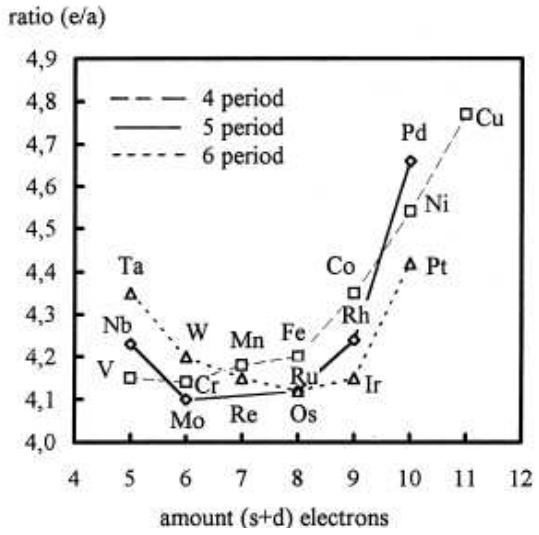


*Figure III-4. Valeurs limites de e/a en fonction du nombre d'électrons (*s+d*) (Dobromyslov and Elkin, 2001).*

Une corrélation intéressante a été établie entre le nombre d'électrons par atome e/a et le module de cisaillement C' (*Fisher and Dever, 1970*), elle est traduite par la loi empirique suivante :

$$C' = 1{,}391 \times \left(\frac{e}{a} - 2\right)^{3{,}34} \text{ (GPa)}.$$

Cette loi est valable quand $4{,}15 < e/a < 6$ et elle est illustrée par la courbe continue dans la figure III-5. Le module de cisaillement C' de divers métaux de transition M de structure cubique centrée, des monocristaux d'alliages binaires Ti-M ainsi que ceux des deux monocristaux Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr et Ti-25Nb-10Ta-5Zr sont représentés sur cette figure. Il est intéressant de souligner que le module de cisaillement est d'autant plus bas que la valeur de e/a tend vers la valeur 4,2-4,3.

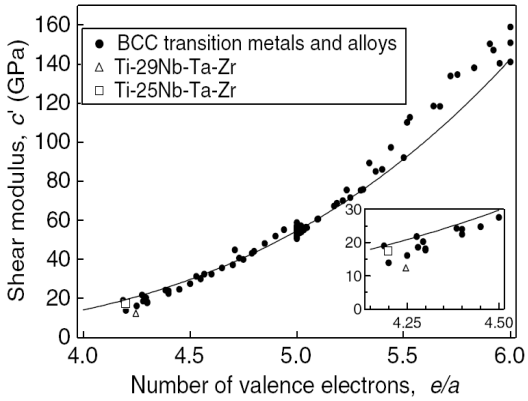


Figure III-5. Module de cisaillement C' du Ti-29Nb-Ta-Zr, Ti-25Nb-Ta-Zr, différents métaux de transition de structure cubique centrée et alliages binaires en fonction de e/a (Tane et al. 2008).

Tane et al. ont également montré qu'un faible module d'Young dans un polycristal résulte d'un faible module de cisaillement C' lié à la faible stabilité de la phase β (*Tane et al. 2008*). A partir des constantes élastiques du monocristal (C_{11}, C_{12} et C_{44}), le module d'Young d'un polycristal noté E_H est calculé en utilisant la formule suivante basée sur l'approximation de Hill (moyenne arithmétique de l'approximation de Voigt et de Reuss):

$$E_H = \frac{1}{2}(E_V + E_R) = \frac{1}{2}\left[\frac{9}{1/B + 15/(2C'+3C_{44})} + \frac{5}{5/(9B) + 2/(3C') + 1/C_{44}}\right]$$

Où $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ et $B = ((C_{11}+2C_{12})/3)$.

Les valeurs du module d'Young E_H ont été calculées pour les alliages Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr et Ti-25Nb-10Ta-5Zr polycristallins et sont présentées en fonction de e/a (Figure III-6).

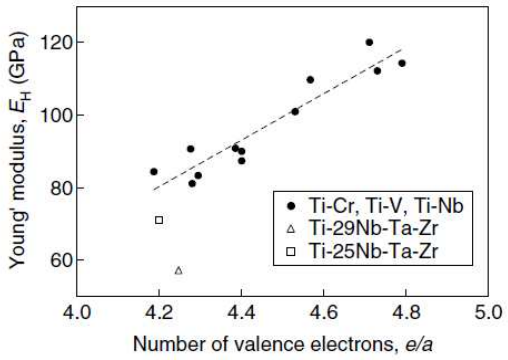


Figure III-6. Valeurs du module d'Young E_H en fonction du nombre de valence e/a (Tane et al. 2008).

L'alliage quaternaire Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (% mass.), nommé 'TNTZ' et développé par Niinomi et al. en se basant sur les approches électroniques. Il présente des propriétés comparables et même meilleures que celles des alliages déjà utilisés dans le domaine médical (*Kuroda et al., 1998*) et plus particulièrement un faible module E_H de 57GPa (*Tane et al. 2008*).

III.1.1.3 Etude préliminaire

Dans cette section, les résultats d'une étude préliminaire menée au laboratoire (*Elmay, 2009; Elmay et al., 2010*) sur 3 nuances d'alliages sont brièvement présentés. L'objectif consistait à étudier l'effet des éléments d'addition afin de nous guider vers le choix final de la nuance à étudier pour la suite des travaux.

Le choix de la composition de ces alliages a été effectué à l'aide des approches électroniques présentées dans les sections précédentes de telle sorte qu'ils présentent les mêmes valeurs de $\overline{Bo}$, $\overline{Md}$ et e/a. Notre choix s'est porté sur trois nuances différentes d'alliages: un binaire Ti-Nb (TN), un ternaire Ti-Nb-Zr (TNZ) et un quaternaire Ti-Nb-Zr-Ta (TNZT). Pour l'alliage quaternaire, on a gardé la même composition de TNTZ proposé par Niinomi. Ce choix devrait nous permettre, d'une part, d'obtenir des propriétés mécaniques et élastiques comparables à ceux de TNTZ en se référant à la carte $\overline{Bo}$ - $\overline{Md}$ et d'autre part, d'étudier l'effet des éléments d'addition (Nb, Zr et Ta).

A partir des valeurs de Bo, Md et du nombre d'électrons de valence e/a pour chacun des éléments Ti, Nb, Zr et Ta (données par le Tableau III-2), on a calculé les valeurs de $\overline{Bo}$, $\overline{Md}$ et le nombre e/a des trois alliages à partir des compositions visées. Ces valeurs sont données par le Tableau III-3. On a positionné sur le diagramme les trois alliages TN, TNZ et TNZT ainsi que les vecteurs illustrant l'effet des différents éléments d'addition sur les valeurs Bo et Md (Figure III-7).

Tableau III-2. Valeurs de Bo, Md, e/a et la masse molaire pour le Ti, Nb, Zr et Ta.

	Ti	Nb	Zr	Ta
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	47,88	92,91	91,224	180,95
Md	2,447	2,424	2,934	2,531
Bo	2,79	3,099	3,086	3,144
Electrons de valence (s+d)	4	5	4	5

Tableau III-3. Valeurs de $\overline{Bo}$, $\overline{Md}$ et le nombre e/a calculés pour les alliages TN, TNZ et TNZT à partir des compositions théoriques.

Alliage	Composition(%mass.)	Bo	Md	e/a
TN	**Ti-39Nb**	2,87	2,44	4,25
TNZ	**Ti-37,5Nb-6Zr**	2,88	2,46	4,25
TNZT	**Ti-29Nb-4,6Zr-13Ta**	2,88	2,46	4,25

On remarque que les valeurs Bo et Md pour l'alliage TN sont légèrement différentes de ceux du TNZ et TNZT. En effet, la variation de Bo et Md pour cet alliage est conditionnée par l'ajout de l'élément Nb qui tend à diminuer Md et à augmenter Bo. Cet effet est illustré sur la carte $\overline{Bo}$ - $\overline{Md}$ par le vecteur correspondant.

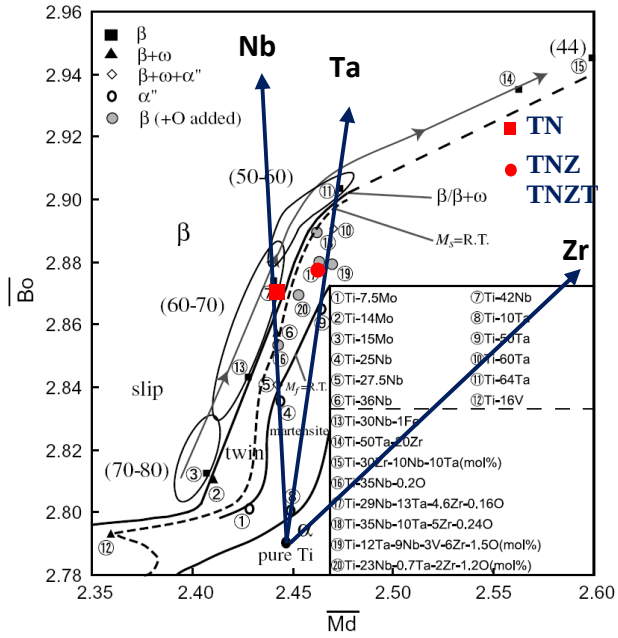


Figure III-7. Positionnement des trois alliages étudiés sur le diagramme $\overline{Bo}$ - $\overline{Md}$ *et vecteurs illustrant l'effet des éléments d'addition Nb, Ta et Zr.*

On a réalisé une caractérisation sur le plan microstructural et mécanique pour les trois alliages dans différents états métallographiques. On rapporte ici les résultats obtenus à l'état de référence qui correspond à l'état trempé (après une mise en solution à 950°C pendant 1h suivie d'une trempe à l'eau noté ST). Une étude en DRX montre la présence de la martensite en plus de la phase β pour l'alliage binaire à température ambiante, tandis que les alliages TNZ et TNZT sont monophasés β (Figure III-8(a)). Cette différence de microstructure induit des comportements mécaniques différents pour ces trois alliages (Figure III-9).

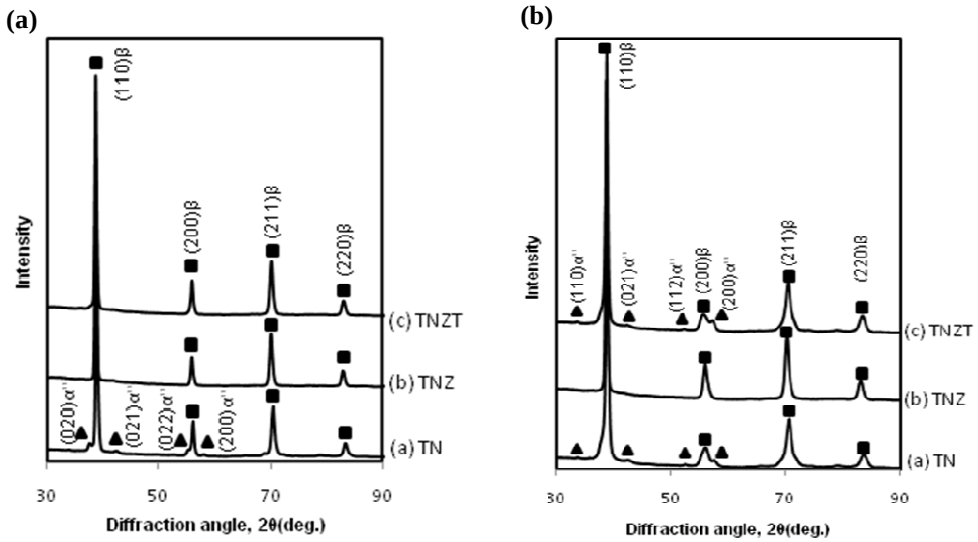


Figure III-8. DRX obtenus pour les alliages TN, TNZ, TNZT à (a) l'état trempé et (b) après la déformation en traction.

Un comportement superélastique a été observé pour les alliages TN et TNZT avec la présence du phénomène de "double yielding". Pour l'alliage TNZ, un comportement élasto-plastique classique est observé. La caractérisation microstructurale après déformation en traction montre la présence de martensite induite sous contrainte pour le TNZT (Figure III-8(b)). En revanche, cette phase n'est pas détectée pour l'alliage TNZ malgré leur même positionnement sur le diagramme $\overline{Bo}$ - $\overline{Md}$. Ces analyses indiquent que la stabilité de la phase β n'est pas la même pour ces trois alliages. Selon les résultats obtenus, la stabilité des trois alliages peut être classée comme suit : $\beta_{TN} < \beta_{TNZT} < \beta_{TNZ}$. Ce résultat souligne également l'importance du choix d'éléments d'addition sur la stabilité de la phase β à travers la forte sensibilité de la température de la transformation martensitique à la composition chimique.

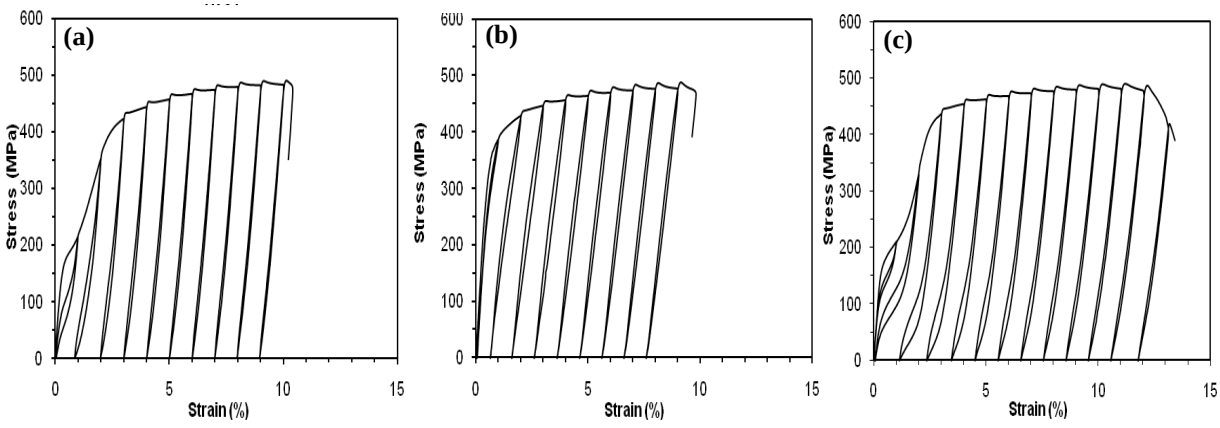


Figure III-9. Comportement mécanique obtenu à l'état trempé pour les trois alliages après une mise en solution : (a) TN, (b) TNZ et (c) TNZT.

La dispersion des résultats entre les trois alliages en regard de leur positionnement sur le digramme $\overline{Bo}$ - $\overline{Md}$ a été commentée ainsi que la caractérisation des trois alliages à d'autres états métallurgiques non détaillés ici (*Elmay et al., 2010*).

Les résultats de cette étude préliminaire peuvent être résumés ainsi :

- L'ajout de l'élément Zr dans l'alliage binaire Ti-Nb ne permet pas de modifier les propriétés élastiques du matériau dans le sens souhaité quelque soit l'état métallurgique étudié.

- L'alliage quaternaire TNZT présente une bonne superélasticité mais le module d'Young reste assez élevé par rapport à celui de l'alliage binaire. Il est à noter aussi que l'élément Ta est un élément à très haute température de fusion (3017°C) ce qui entraîne une difficulté supplémentaire lors de l'élaboration de cet alliage, sans oublier son coût élevé.

III.1.2 Choix des compositions

Suite à cette étude préliminaire, notre choix s'est porté sur les alliages binaires Ti-Nb. Le choix des compositions à étudier a été effectué en se basant sur les travaux menés par l'équipe Japonaise de Miyazaki qui a étudié l'effet de l'ajout du Nb sur la température martensitique des alliages Ti-xNb en variant x de 22 à 29 at.% (*Miyazaki et al., 2006; Kim et al. 2004*). Le résultat de leurs investigations est présenté par la figure III-10. Cette figure nous donne la variation des valeurs de la température M_s de début de transformation martensitique en fonction de la teneur en Nb pour les alliages binaires Ti-Nb.

L'étude préliminaire a montré que la température de début de la transformation martensitique (M_s) est un critère important à prendre en compte lors de la sélection des compositions. La présence de la phase martensitique influe d'une manière significative sur les propriétés mécaniques et élastiques des alliages, sans oublier que la transformation martensitique réversible est à l'origine de l'effet superélastique et/ou effet mémoire de forme.

A partir de la figure III-10, deux informations importantes peuvent être tirées ; d'une part, l'ajout du Nb entraîne une diminution de M_s de 40K par 1at.% et d'autre part, la température de transformation martensitique devient inférieure à la température ambiante à partir d'une quantité supérieure à 25 at.% Nb. Donc, la concentration critique nécessaire pour retenir la phase β à température ambiante est de 25 at.%Nb

Une caractérisation mécanique des alliages Ti-xNb a permis de délimiter trois zones selon la nature du comportement en fonction de la contenance en Nb. On a reporté les limites de ces zones sur la figure III-10. L'effet mémoire de forme et l'effet superélastique ont été observés respectivement pour Ti-(22-25) at.%Nb et Ti-(25,5-27) at.%Nb. A partir d'une contenance de 28 at.%Nb, la phase β est mécaniquement stable, ces alliages ne présentent pas d'effet superélastique ni d'effet mémoire de forme, d'où intérêt limité de cette catégorie.

Le choix est enfin orienté vers deux compositions d'alliages binaires: le Ti-24Nb et le Ti-26Nb (at.%). Ces compositions ont été choisies de telle sorte que M_s soit située de part et d'autre de la température ambiante (Figure III-10). Etant donné que la majorité des travaux réalisés sur les alliages de titane portent sur les alliages superélastiques caractérisés par la présence de la phase β à température ambiante, l'étude du Ti-24Nb représente une nouveauté et une originalité dans ce domaine. L'étude de ces deux compositions nous permettra de comparer et d'étudier les deux modes de déformation, la superélasticité et la réorientation de variants.

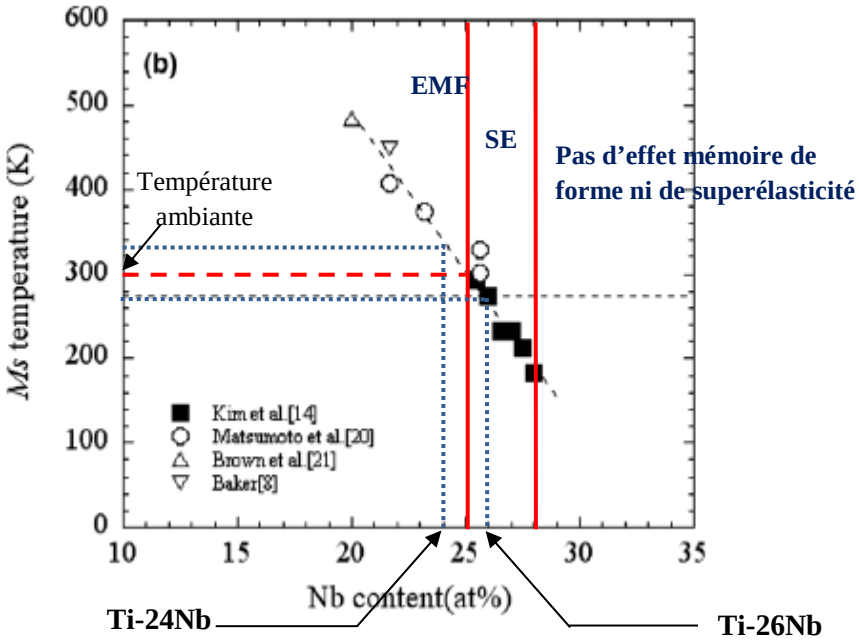


Figure III-10. Influence de l'ajout du Nb sur la température M_s (Kim et al. 2006b).

III.2 Caractérisation des lingots 'brut d'élaboration'

III.2.1 Protocole thermomécanique

Les alliages ont été élaborés suivant la procédure décrite dans le chapitre II (section II-1). On présente par la figure III-11, le protocole thermomécanique subit par les lingots après l'élaboration. Les lingots de dimensions 20x20 mm ont été découpés par électroérosion en quatre lingots de section 10x10mm. Après le traitement d'homogénéisation à 1000°C pendant 7h suivie d'une trempe à l'eau, les lingots subissent une déformation à froid par laminage pour obtenir une réduction d'épaisseur avec un taux de déformation entre 85-95% (selon les éprouvettes). Dans la suite du document, on note cet état laminé par CW.

La dernière étape du protocole consiste en un traitement de mise en solution à 950°C pendant 1h suivie d'une trempe à l'eau. Ce traitement vise à maintenir le matériau à une température supérieure au transus β afin de retrouver une microstructure β.

Suite à la trempe à l'eau et selon la stabilité de la phase β, diverses microstructures peuvent être obtenues. Les paragraphes suivants sont consacrés à l'étude et la caractérisation microstructurale des deux alliages à cet état trempé noté ST et considéré comme l'état de référence.

Avant d'entamer la caractérisation, il est primordial de s'assurer de la qualité des lingots élaborés. Il s'agit de vérifier la composition chimique ainsi que l'état d'homogénéité obtenu. Pour cela, on a procédé à des analyses chimiques à l'aide d'un système de microanalyse EDX intégré au microscope électronique à balayage (Section II.2.3.1).

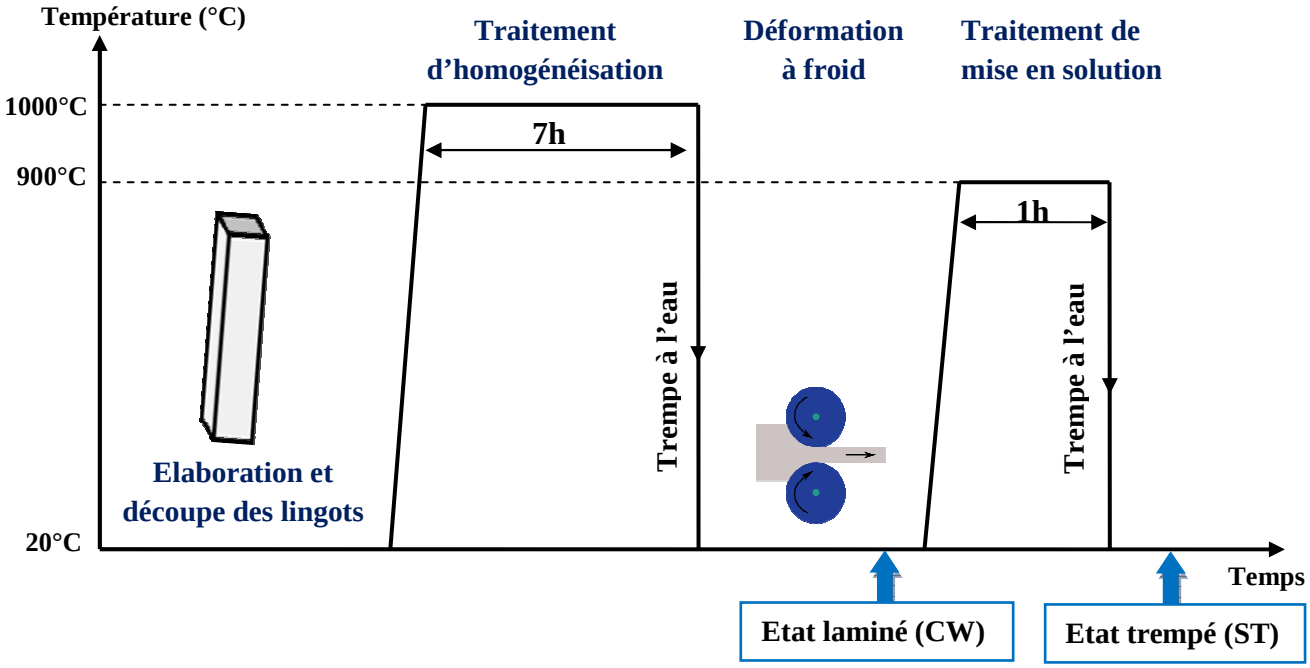


Figure III-11. Protocole thermomécanique appliqué aux lingots élaborés.

III.2.2 Etude d'homogénéité

L'intérêt de vérifier l'homogénéité des lingots élaborés est d'assurer une cohérence des résultats ultérieurs. On présente par la figure III-12 les cartographies des éléments chimiques présents dans les alliages (Ti et Nb) ainsi qu'une cartographie globale qui correspond à une représentation de la distribution superposée des deux éléments chimiques.

Avant le traitement thermique d'homogénéisation, on remarque l'existence de zones plus concentrées en Ti ou en Nb, ceci est du aux conditions de refroidissement inhomogènes dans la lingotière après la dernière fusion. D'après les cartographies obtenues après traitement d'homogénéisation, on remarque que les problèmes d'homogénéité ont été résolus et on obtient une distribution très homogène des éléments chimiques.

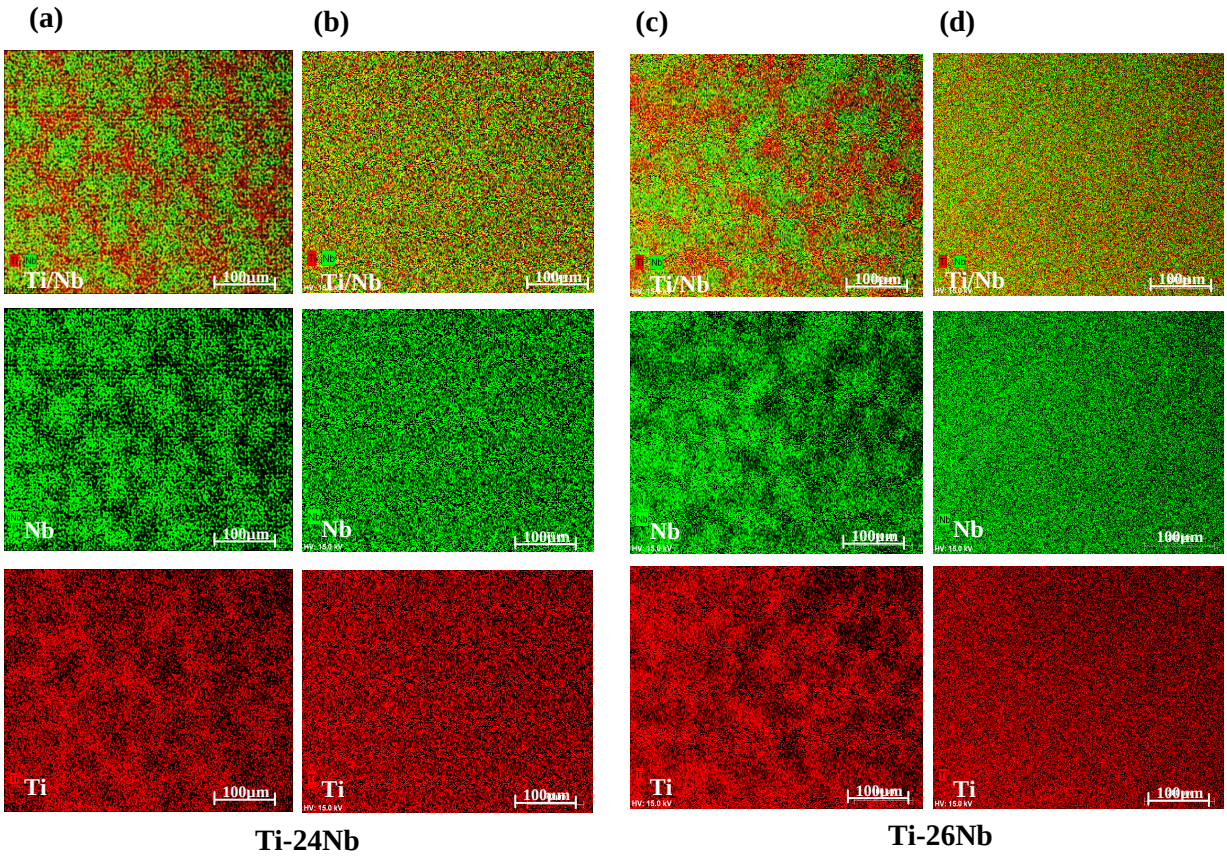


Figure III-12. Cartographies des éléments chimiques (a)-(c) avant le traitement d'homogénéisation et (b)-(d) après le traitement d'homogénéisation pour Ti-24Nb et Ti-26Nb.

III.2.3 Analyse chimique quantitative par EDX

La figure III-13 présente les spectres obtenus par microanalyse pour chacun des lingots après le traitement d'homogénéisation. La procédure de la quantification des raies caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon a été présentée au chapitre II (Section II-2.3.1). A partir de cette analyse quantitative, on obtient les compositions chimiques des lingots.

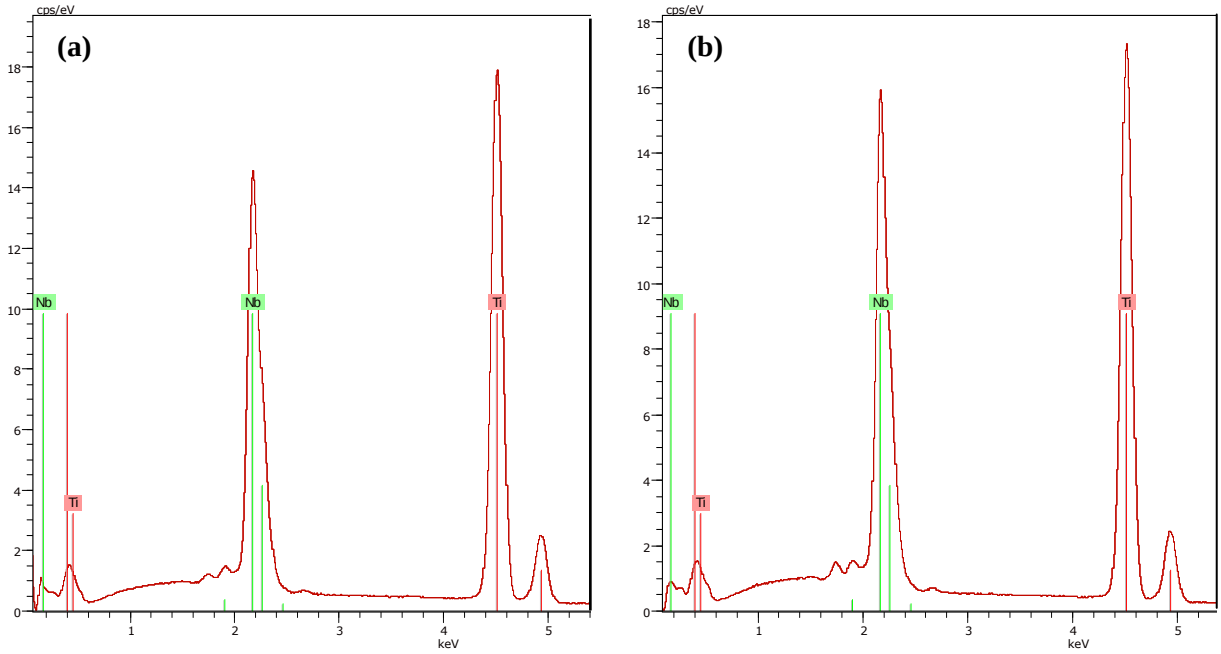


Figure III-13. Profils de concentration obtenus pour (a) Ti-24Nb et (b) Ti-26Nb après le traitement d'homogénéisation.

Le tableau III-4 donne les compositions chimiques mesurées pour les deux lingots. La composition en Ti et en Nb est obtenue en faisant la moyenne de dix mesures par EDX réalisées sur différentes zones de l'échantillon. Les éléments interstitiels ont été également quantifiés. Ces mesures sont effectuées par la société CEZUS. Le carbone et l'oxygène sont analysés par fusion et détection infrarouge, l'azote et l'hydrogène par fusion et conductimétrie selon une procédure interne à la société. Il est important de noter que les compositions chimiques obtenues sont très proches des compositions visées. Ce résultat est important car un écart de composition entraîne une modification significative de la stabilité de la phase β et par la suite, un comportement thermomécanique différent de celui visé.

Tableau III-4. Compositions en pourcentage atomiques et massiques mesurées pour les deux lingots.

	élément	**Ti**	**Nb**	**C**	**N**	**H**	**0**
	Incertitude	(±0,15)	(±0,15)	(±0,25*10^{-2})	(±0,15*10^{-2})	(±0,5*10^{-3})	(±0,25*10^{-2})
Ti-24Nb	(at.%)	**75,47**	**23,81**	0,05	0,06	0,31	0,26
	(mass.%)	62,07	37,81	0,01	0,02	0,01	0,09
Ti-26Nb	(at.%)	**73,31**	**25,96**	0,06	0,08	0,35	0,37
	(mass.%)	59,31	40,55	0,01	0,02	0,01	0,10

Par EDX, il est aussi possible de tracer des profils de concentration en déplaçant linéairement le faisceau électronique sur l'échantillon et en mesurant la variation de l'émission X d'un élément donné. Les profils de concentration correspondant aux deux lingots sont donnés par la figure III-14. On observe une variation très faible de la concentration suivant une direction donnée sur l'échantillon.

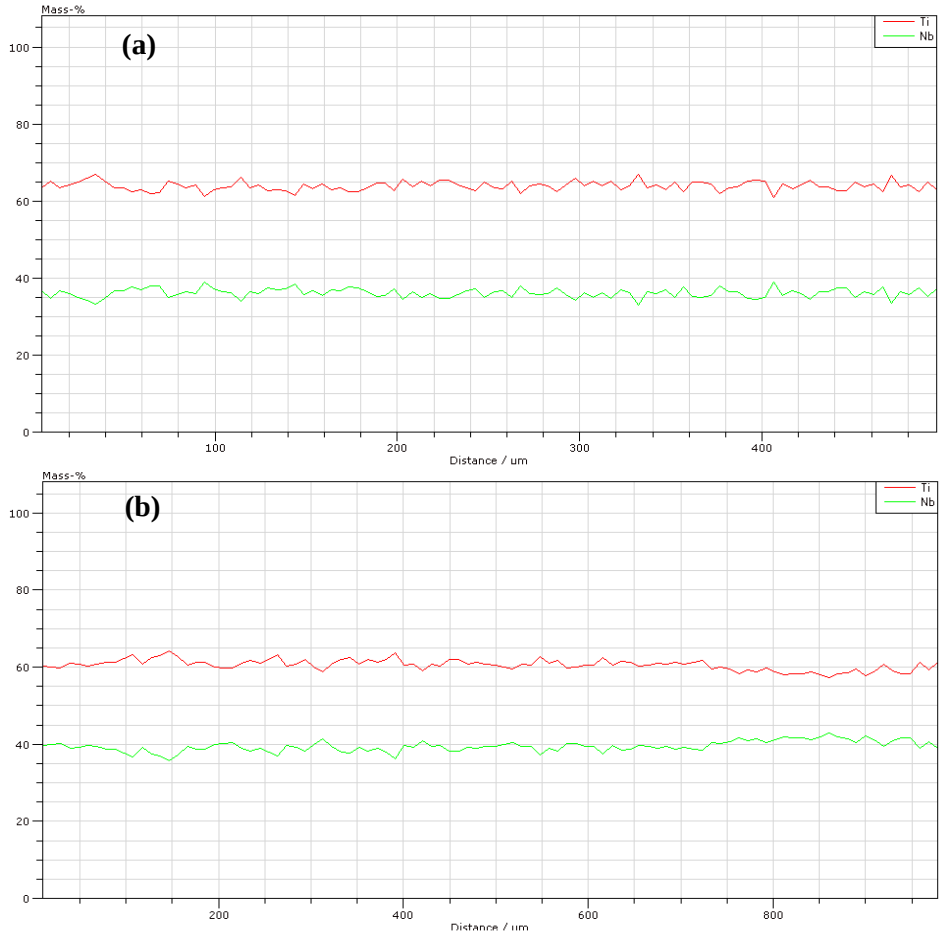


Figure III-14. Profils de concentration obtenus pour (a) Ti-24Nb et (b) Ti-26Nb.

III.3 Caractérisation des alliages binaires à l'état de référence

III.3.1 Aspect microstructural

III.3.1.1 Microscopie optique

Les micrographies obtenues pour les alliages Ti-26Nb et Ti-24Nb à l'état trempé sont présentées par la figure III-15. Les micrographies révèlent une structure monophasée constituée par des grains β équiaxes de diamètre d'environ 100µm pour Ti-26Nb et majoritairement martensitique α'' sous forme de fines aiguilles pour Ti-24Nb. Pour cet alliage, cet analyse micrographique ne permet pas de confirmer ou d'infirmer la présence de la phase β. Une étude en diffraction des rayons X est nécessaire pour définir avec précision la nature des phases présentes dans les échantillons.

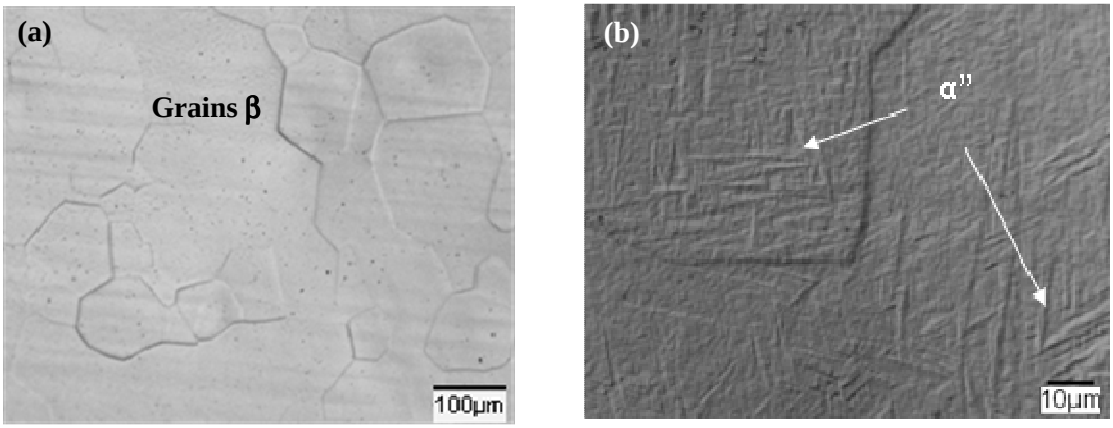


Figure III-15. Micrographies optiques obtenues après traitement de mise en solution : (a) Ti-26Nb, (b) Ti-24Nb

III.3.1.2 Diffraction des Rayons X

III.3.1.2.1 Identification des phases

La déformation à froid réalisée avant le traitement de mise en solution engendre un effet de texture non négligeable. Cet effet sera détaillé dans le prochain chapitre. Les analyses par diffraction des rayons X sont très sensibles à cet effet. Pour s'affranchir de l'effet de la texture sur l'intensité des raies de diffraction, on réalise une intégration sur deux axes. Cette technique consiste à faire tourner l'échantillon autour de deux axes : l'axe d'azimut (φ) (entre 0° et 360°) et l'axe de déclinaison (ψ) (entre 0° et 70°). La déclinaison maximale dépend de la taille de l'échantillon; cette valeur a été fixée à 70° pour s'assurer que le faisceau incident ne déborde pas en dehors de la surface de l'échantillon au cours de la mesure. Tous les diffractogrammes réalisés dans cette étude sont des diffractogrammes intégrés. Les conditions d'acquisition sont les suivantes : une inclinaison à 20°, un balayage en Phi entre 0 et 360° par pas de 5° avec une vitesse de 0,3°/s et un balayage en Psi de 0 à 70° par pas de 1,5°. Cette méthode d'intégration assure une bonne qualité de diffractogramme facilitant ainsi l'identification des phases et l'indexation des pics.

Les diffractogrammes obtenus pour les deux alliages à l'état trempé sont donnés par la figure III-16. Afin d'indexer les pics présents sur ces diffractogrammes, on utilise des diffractogrammes simulés de la phase martensitique α'' et de la phase β à l'aide du logiciel Carine en utilisant les caractéristiques correspondantes des deux phases. La phase β est une phase cubique centrée appartenant au groupe spatial $Im\bar{3}m$ (N°229). La phase α'' a une structure orthorhombique. Le groupe spatial correspondant est le Cmcm (N°63) et les atomes occupent les positions ± 0 y ¼ avec y=1/6=0,166. Dans un premier temps, les paramètres de maille utilisés pour ces simulations sont extraits à partir de la littérature avec $a_{\alpha''}$= 0,318 nm, $b_{\alpha''}$= 0,4818 nm et $c_{\alpha''}$=0,464 nm pour la phase orthorhombique et a_{β}= 0,328 nm pour la phase β (*Kim et al. 2006b*).

Le diffractogramme du Ti-26Nb confirme sans ambiguïté la structure monophasée β de cet alliage. Le diffractogramme du Ti-24Nb révèle plusieurs pics indiquant la présence en proportion importante de la phase martensitique α", ce qui est en concordance avec les observations microscopiques. Par contre, il est plus difficile de séparer les pics de la phase β et de la phase martensitique α'' qui se superposent pour les positions angulaires (~ 38,5°, 70°, 83° et 95°) sauf pour la position angulaire autour de 55°, comme le montre le diffractogramme simulé superposant les deux phases β et α" donné par la figure III-17. Ceci est dû à une correspondance entre les deux réseaux traduite par la relation d'orientation suivante :

$$(011)_{\beta} \,//\, (001)_{\alpha''}$$
$$[11\bar{1}]_{\beta} \,//\, [110]_{\alpha''}$$

Par ailleurs, on remarque, à partir des diffractogrammes expérimentaux, que les pics $(110)_{\beta}$ $(211)_{\beta}$, $(220)_{\beta}$ se superposent avec un léger décalage angulaire avec respectivement les pics $(111)_{\alpha''}$, $(113)_{\alpha''}$ et $(004)_{\alpha''}$. Mais les pics $(200)_{\beta}$ et $(310)_{\beta}$ ne se superposent avec aucun pic de la phase α". Sachant que le paramètre de maille a_{β} ne varie pas avec la contenance de Nb dans les alliages binaires Ti-Nb (*Kim et al. 2006b*), l'absence des pics à la position angulaire correspondante au pics $(200)_{\beta}$ et $(310)_{\beta}$ dans le diffractogramme expérimental du Ti-24Nb confirme l'absence de la phase β.

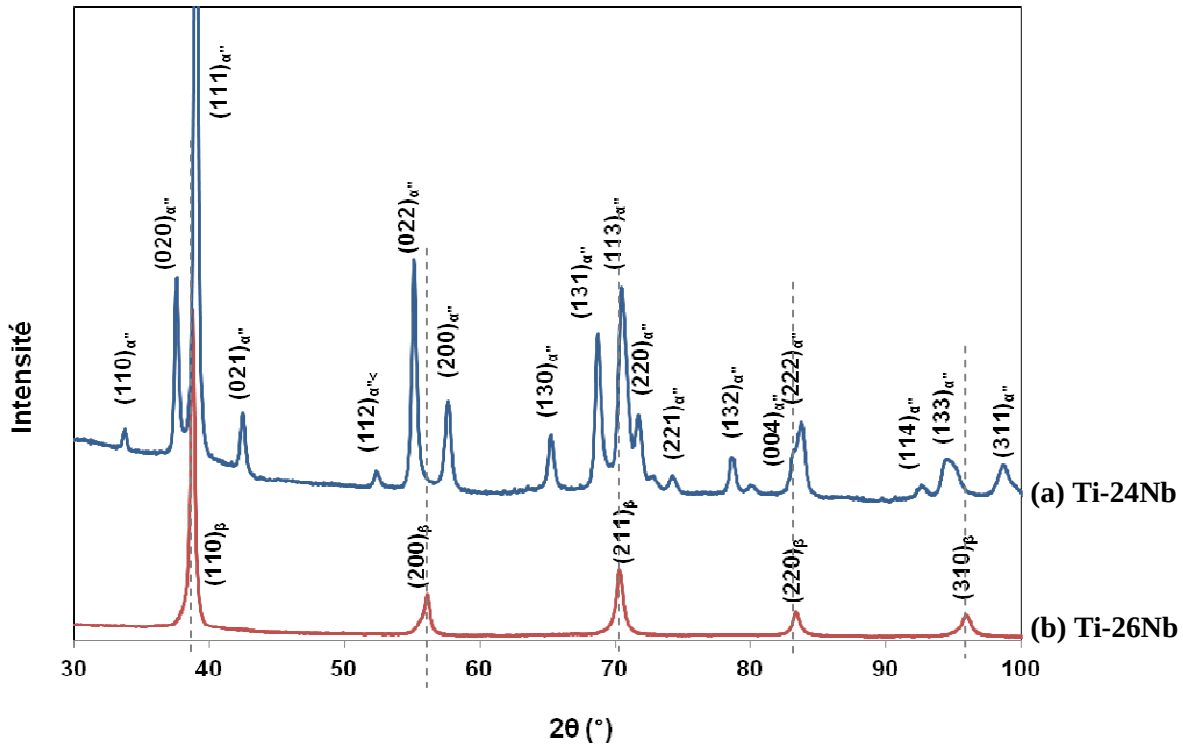


Figure III-16. Diffractogrammes obtenus pour les deux alliages à l'état trempé.

On est donc en présence de deux alliages présentant des microstructures différentes traduisant l'effet de la concentration du Nb sur la stabilité de la phase β. Pour le Ti-26Nb, la phase β est assez stable pour être retenue après le traitement de mise en solution. Pour l'alliage Ti-24Nb, la phase β est complètement transformée en martensite lors de la trempe indiquant une phase β moins stable. L'augmentation de la quantité de Nb, connu comme étant un élément bêtagène, augmente la stabilité de la phase β.

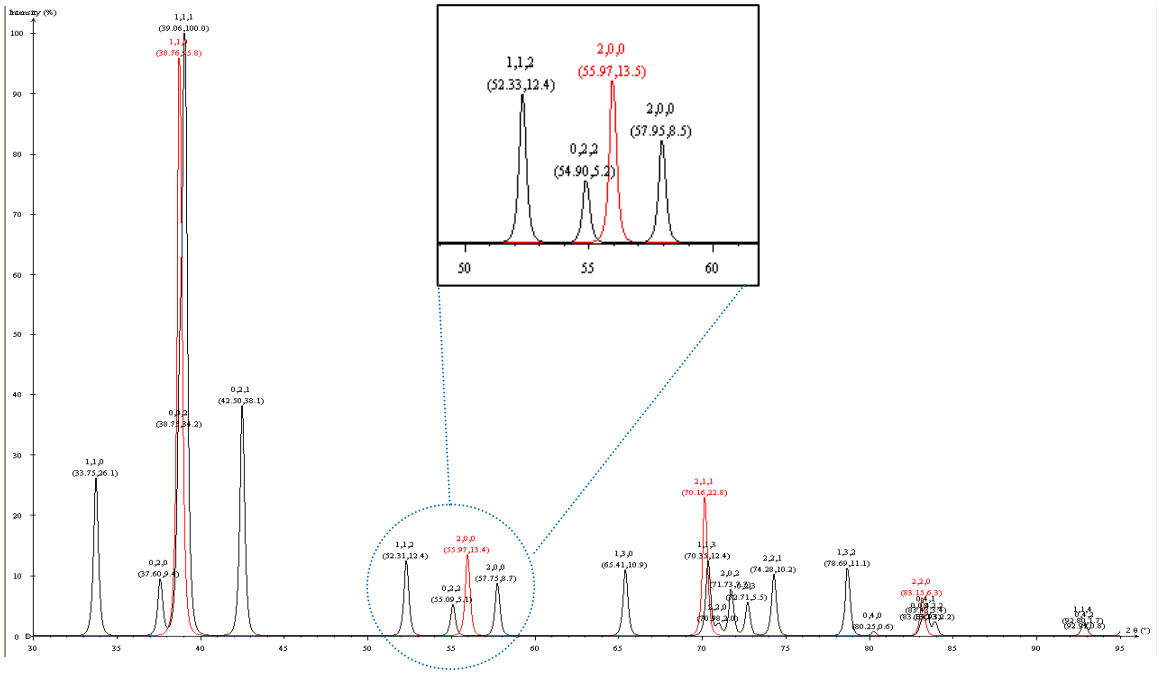


Figure III-17. Diffractogramme simulé à l'aide de Carine superposant les deux phases β et α".

III.3.1.2.2 Paramètres de maille

Les paramètres de mailles sont déterminés pour la phase β. A partir des positions angulaires θ_{hkl} des pics, les distances inter-réticulaires d_{hkl} sont calculées suivant la loi de Bragg $d_{hkl} = \lambda / 2\sin\theta_{hkl}$ où λ est la longueur d'onde. Le paramètre de maille cubique a_β est ensuite donné par la formule suivante :

$$a = d_{hkl}.\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$ avec (h,k,l) les indices de Miller des plans diffractés.

Pour la phase martensitique α" de structure orthorhombique, la relation permettant de déterminer les trois paramètres de maille (a, b et c) est la suivante:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$ avec (h,k,l) les indices de Miller des plans diffractés.

Pour affiner les valeurs des paramètres de mailles obtenues, on applique une méthode de lissage. Le but du lissage est de se rapprocher le plus possible du profil du diffractogramme obtenu expérimentalement. La fonction analytique utilisée pour le lissage des raies de diffraction est la fonction de Pearson VII (*Tidu, 1990*), c'est une fonction à paramètres d'ajustement qui permet de décrire toute fonction comprise entre une fonction de Gauss et une fonction de Lorentz grâce au paramètre f appelé facteur de forme tel que:

si f $\rightarrow \infty$, la fonction tend vers une Gaussienne
si f = 1, la fonction devient une Lorentzienne pure

Les raies de diffraction sont lissées en prenant en compte ces grandeurs caractéristiques : l'intensité maximale (Imax), la position x_0 du maximum du pic de diffraction, le paramètre de la largeur du pic a et le facteur de forme f caractéristique de l'allure de la raie de diffraction (Figure III-18). A partir de ces paramètres, la fonction analytique de Pearson VII est donnée par la formule suivante:

$$I(x_i) = I_{max}.\left[1 + \frac{(x_i - x_0)^2}{a^2}\right]^{-f} \quad ; \quad I(x_i) \text{ est l'intensité à la position } x_i.$$

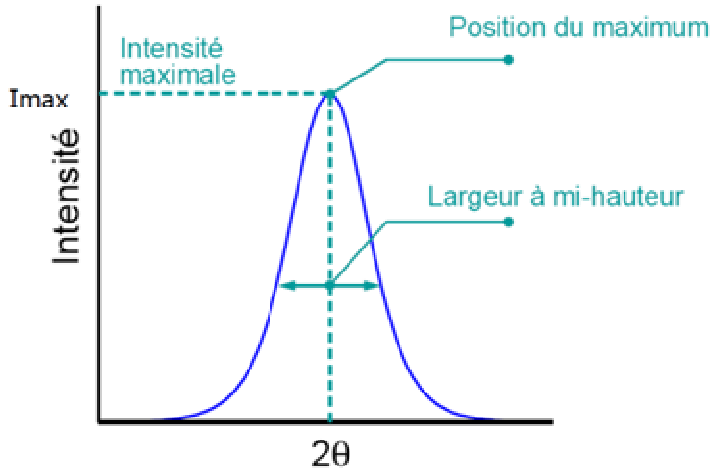


Figure III-18. Caractéristiques d'une raie de diffraction.

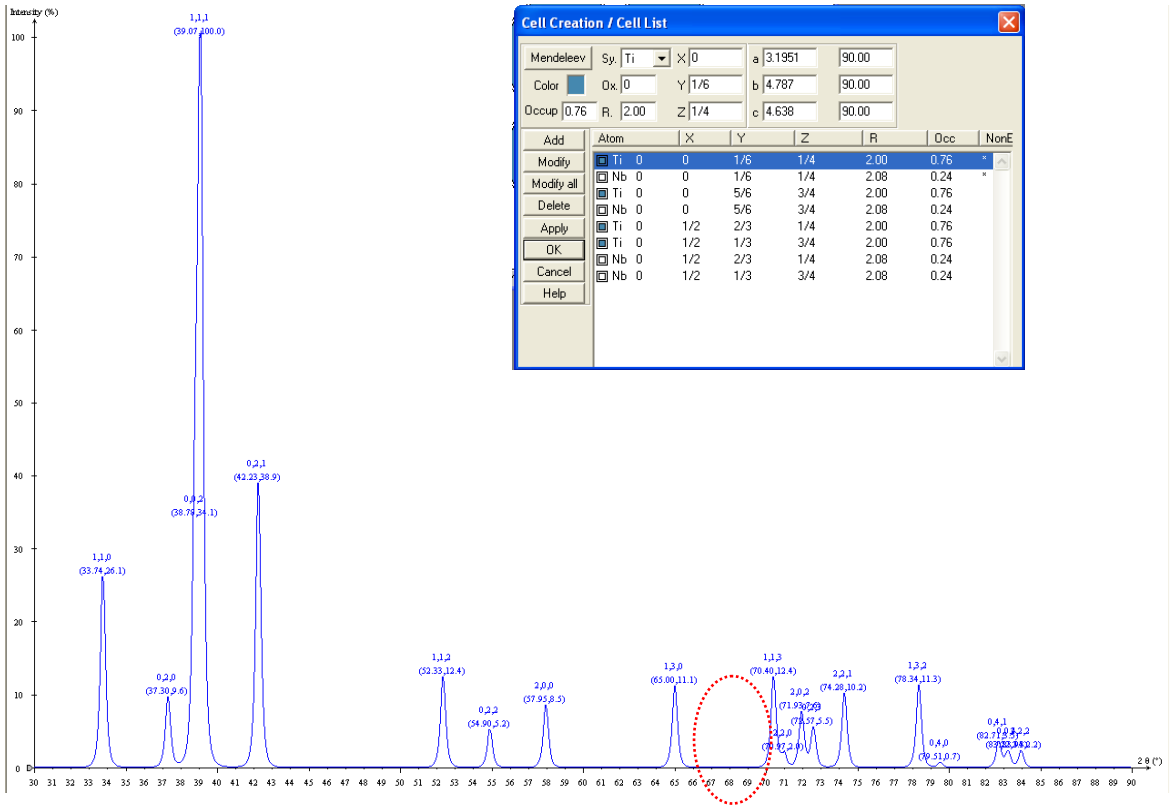
Ainsi, en partant des paramètres de maille calculés précédemment et à l'aide d'un programme Excel développé au sein du laboratoire permettant de réaliser le lissage de toutes les raies de diffraction, on obtient les paramètres de mailles affinés suivantes:

Pour la phase β : a_β= 0,3286nm
Pour la phase α" : $a_{\alpha''}$= 0,3195nm, $b_{\alpha''}$= 0,4787nm et $c_{\alpha''}$=0,4638nm.

III.3.1.2.3 Position des atomes dans la maille martensitique

Lors de l'indexation, on s'est aperçu qu'une raie de diffraction (à la position angulaire 68,7°) est observée expérimentalement mais qu'elle n'apparaît pas sur les diffractogrammes simulés à partir des données issues de la littérature (Figure III-19(a)).

(a)



(b)

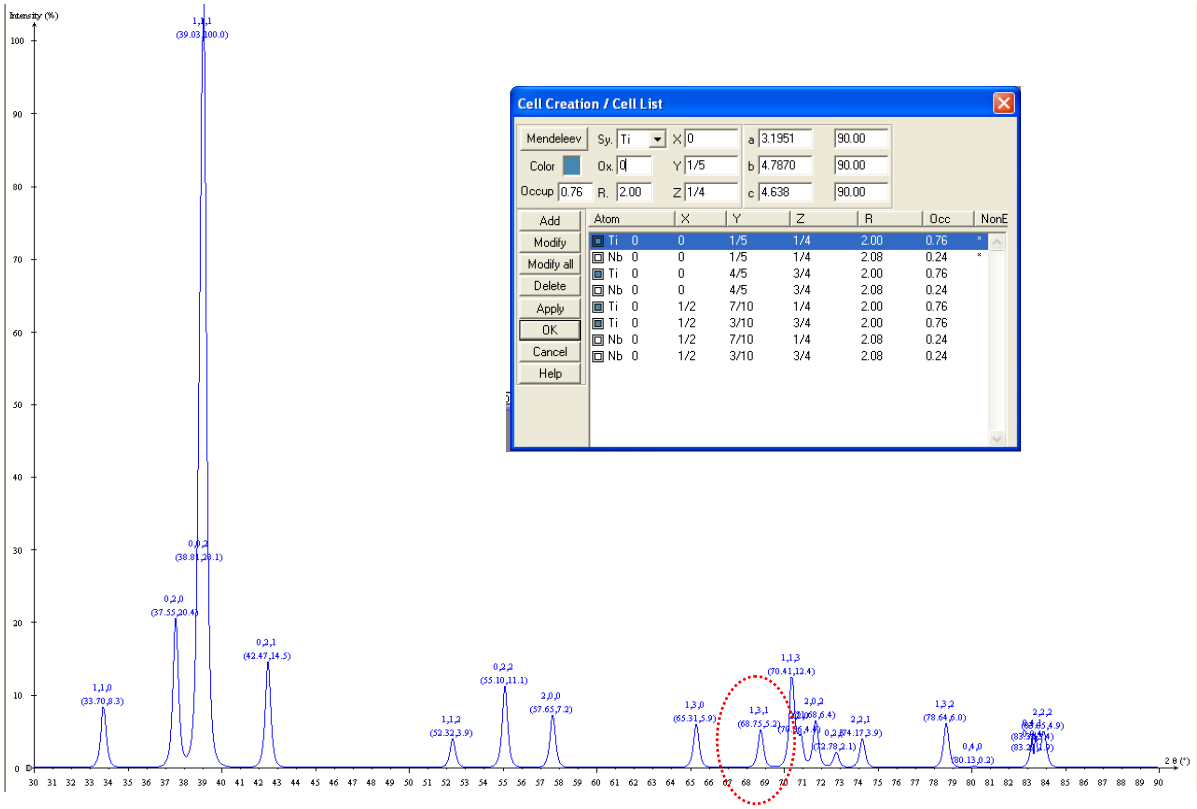


Figure III-19. Diffractogramme simulé de la phase martensitique: (a) avec y=1/6=0,166 et (b) y=1/5=0,2.

D'après les travaux de Morniroli, la présence d'une réflexion supplémentaire sur les clichés de diffraction pourrait provenir d'une modification de la valeur de la position atomique y (*Morniroli, 1974*). Pour étudier l'influence de ce paramètre, on a effectué des simulations supplémentaires sur Carine en modifiant la valeur de y et en gardant la même maille de la phase α''. La variation de l'intensité de ce pic en fonction de la valeur de y est donnée par la figure III-20. On remarque que l'intensité du pic est très sensible à la position y d'atome. Pour une valeur de 0,16 et 0,17, l'intensité est nulle. A partir de la valeur 0,18, l'intensité augmente et ce pic apparaît sur les diffractogrammes. On donne le diffractogramme simulé pour y=0,20 dans la figure III-19(b) où on distingue l'apparition de ce pic. Il est indexé comme étant le plan $(131)_{\alpha''}$.

On remarque également qu'en modifiant la valeur de position atomique y, l'intensité d'autres raies de diffraction change en particulier les pics $(110)_{\alpha''}$, $(020)_{\alpha''}$ et $(021)_{\alpha''}$ dans la zone angulaire de 30 à 45° en 2θ, et les pics $(112)_{\alpha''}$, $(022)_{\alpha''}$ et $(200)_{\alpha''}$ dans la zone angulaire de 50 à 60° en 2θ. Les rapports d'intensité de ces pics obtenus par le diffractogramme expérimental (Figure III-16) sont plus proches de ceux obtenus avec la valeur y=0,20 qu'avec y=0,16 sur les diffractogrammes simulés sur Carine (Figure III-19 (a-b)).

Il est difficile de déterminer la valeur exacte de la position y pour nos échantillons, car l'intensité des pics provenant des diffractogrammes simulés ne peut pas être comparée à celle obtenue expérimentalement. Cette dernière dépend fortement des conditions de mesure et de l'existence éventuelle de texture dans le matériau. Une autre raison rend la comparaison difficile, c'est le fait que la mesure est réalisée jusqu'à un angle de déclinaison maximale de 70°, on ne mesure pas sur toute la sphère de pôle, donc une partie de l'intensité est perdue. Néanmoins, on peut estimer cette valeur à 0,21 en normalisant les intensités ; c'est-à-dire, le rapport des intensités entre le pic le plus intense $(111)_{\alpha''}$ et le pic $(131)_{\alpha''}$ obtenu expérimentalement est le plus proche de celui calculé à partir du diffractogramme simulé pour cette valeur de 0,21.

Il a été déjà montré que les paramètres de mailles sont sensibles à la fraction de Nb dans l'alliage Ti-Nb. On peut supposer que la position atomique y est aussi sensible à la composition chimique. Ce résultat est en accord avec les travaux de Banumathy et al. qui ont étudié la structure de la phase orthorhombique. Ils ont observé que les atomes se déplacent le long de l'axe b et que la position atomique y augmente avec l'augmentation de la fraction de Nb (*Banumathy et al., 2009*).

On rappelle que le groupe spatial de cette phase martensitique est le Cmcm. Le mode de bravais C entraîne une extinction spécifique des intensités diffractées sur les plans (hkl) dont la somme de (h+k) est impaire. Le plan de réflexion avec glissement c perpendiculaire à l'axe b entraîne aussi une condition d'extinction sur les plans (h0l) d'indice l impair. Le facteur de structure est donné par la formule suivante :

$$F = \sum_j f_j . \exp(2\Pi i . r_j)$$

où f_j est le facteur de diffusion de l'atome j et r_j est le vecteur joignant l'origine de la maille à l'atome j. Donc,

$$F(hkl) = \sum_j f_j(hkl).\exp(2\Pi i.[hx_j + ky_j + lz_j])$$

$$= \sum_j f_j(hkl).\cos(2\Pi.[hx_j + ky_j + lz_j]) + \; i\sum_j f_j(hkl).\sin(2\Pi.[hx_j + ky_j + lz_j])$$

Les positions d'atomes x, y et z pour y=1/6 sont :

$$\begin{array}{ccc} 0 & \frac{1}{6} & \frac{1}{4} \\ 0 & \frac{5}{6} & \frac{3}{4} \\ \frac{1}{2} & \frac{2}{3} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{3} & \frac{3}{4} \end{array}$$

Pour une structure orthorhombique, en utilisant ces valeurs de position d'atomes, le facteur de structure (calculé par Morniroli) est donné par :

$$F(hkl) \;\; = 2.f.\cos 2\pi(\frac{k}{6} + \frac{l}{4}).[1 + \cos\Pi(h + k)]$$

A partir de cette expression, on déduit que le facteur de structure de la maille orthorhombique s'annule pour les plans de type (h31). D'où, la valeur particulière du paramètre de position atomique y=1/6 entraine une extinction supplémentaire pour ce type de plan.

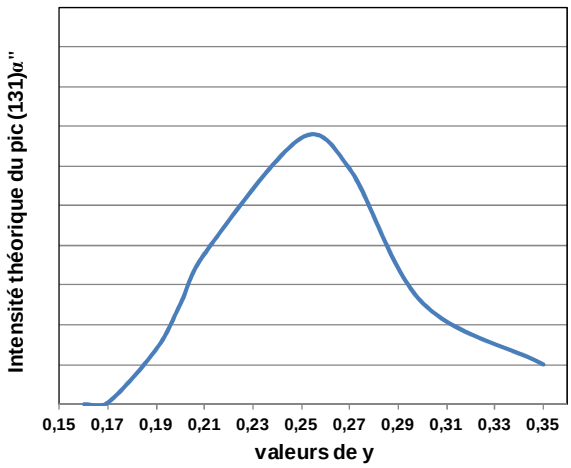


Figure III-20. Variation de l'intensité du pic $(131)_{\alpha''}$ en fonction de la position y.

III.3.2 Mesure des températures de transformation

III.3.2.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Des mesures en DSC ont été réalisées pour déterminer les températures de transformation à contrainte nulle de nos alliages (Figure III-21).

Pour le Ti-26Nb, on remarque qu'à l'état ST, l'allure de la courbe au chauffage est plate et un pic de très faible intensité est observé au refroidissement (Figure III-21(a)). Ce pic n'est pas exploitable. Une mesure DSC a été également réalisée pour un état laminé CW (après la déformation à froid). Le choix d'étudier ce deuxième état est justifié par la différence de microstructure de départ entre ces deux états puisqu'une proportion de phase martensitique est induite sous contrainte au cours de la déformation. Mais pour cet état également, aucun pic n'est observé pour les courbes DSC au chauffage et refroidissement.

En revanche, pour le Ti-24Nb à l'état ST, on distingue clairement les pics correspondant à la transformation directe et inverse sur la courbe DSC donnée par la figure III-21(b). Par la méthode d'intersection des tangentes, on a pu déterminer les valeurs de M_s, M_f, A_s et A_f comme indiqué sur la figure. Ces valeurs sont respectivement : 350K, 310K, 390K et 420K.

Le résultat obtenu pour l'alliage Ti-26Nb est en accord avec les travaux de Mantani et al. (*Mantani et al., 2006*). En effet, ils ont réalisé des mesures en DSC pour différents alliages binaires Ti-(25-30-35-40) Nb (%mass.). Les courbes DSC ont révélé des pics pour les trois premières compositions alors que la courbe correspondante à l'alliage monophasé β Ti-40Nb (ce qui correspond à la composition de notre alliage Ti-26Nb at.%) n'a révélé aucun pic. L'absence de pics significatifs par DSC revient à une très faible enthalpie de transformation martensitique pour cet alliage.

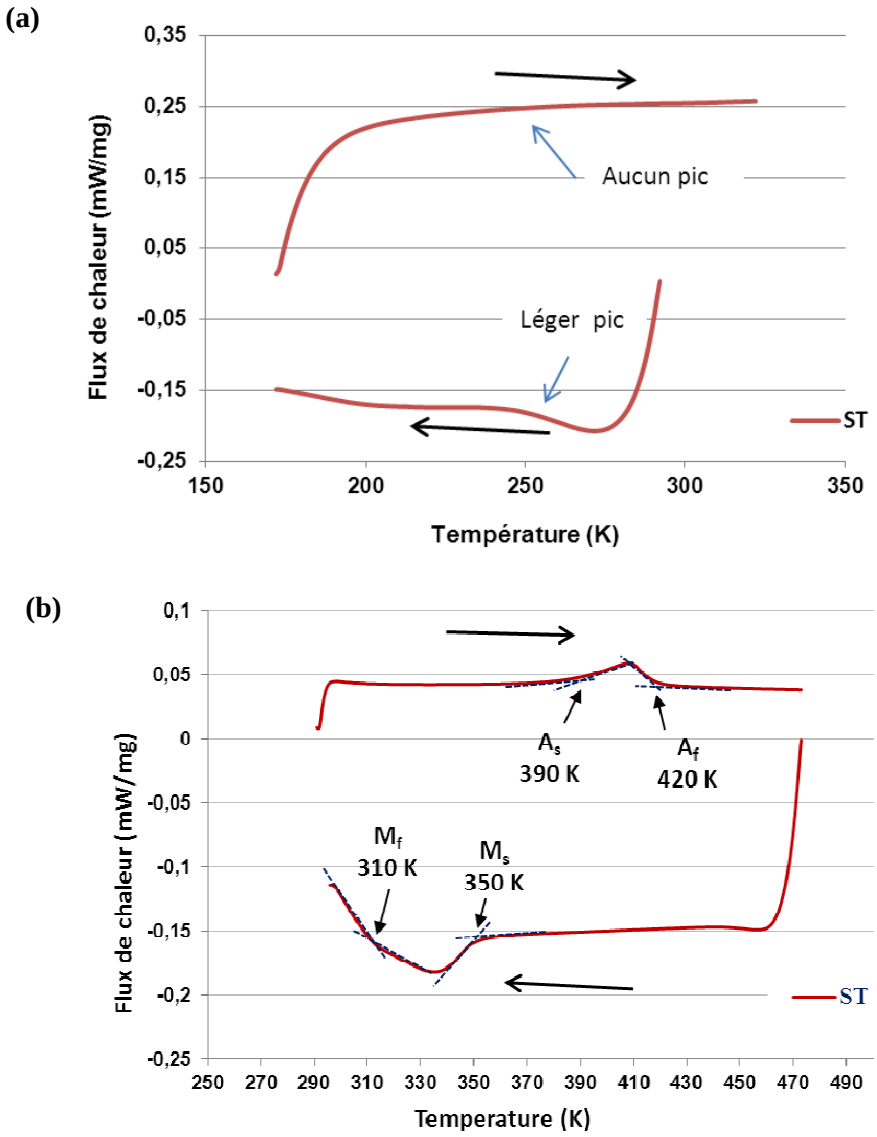


Figure III-21. Courbes DSC des deux alliages: (a) Ti-26Nb et (b) Ti-24Nb.

III.3.2.2 Traction sous contrainte constante

Le cyclage thermique sous contrainte constante permet également de déterminer les températures de transformation. Ces essais sont réalisés sur une machine de traction équipée d'une enceinte thermique. Les courbes de déformation en fonction de la température obtenues à différents niveaux de contraintes appliquées sont présentées par la figure III-22 pour chacun des alliages.

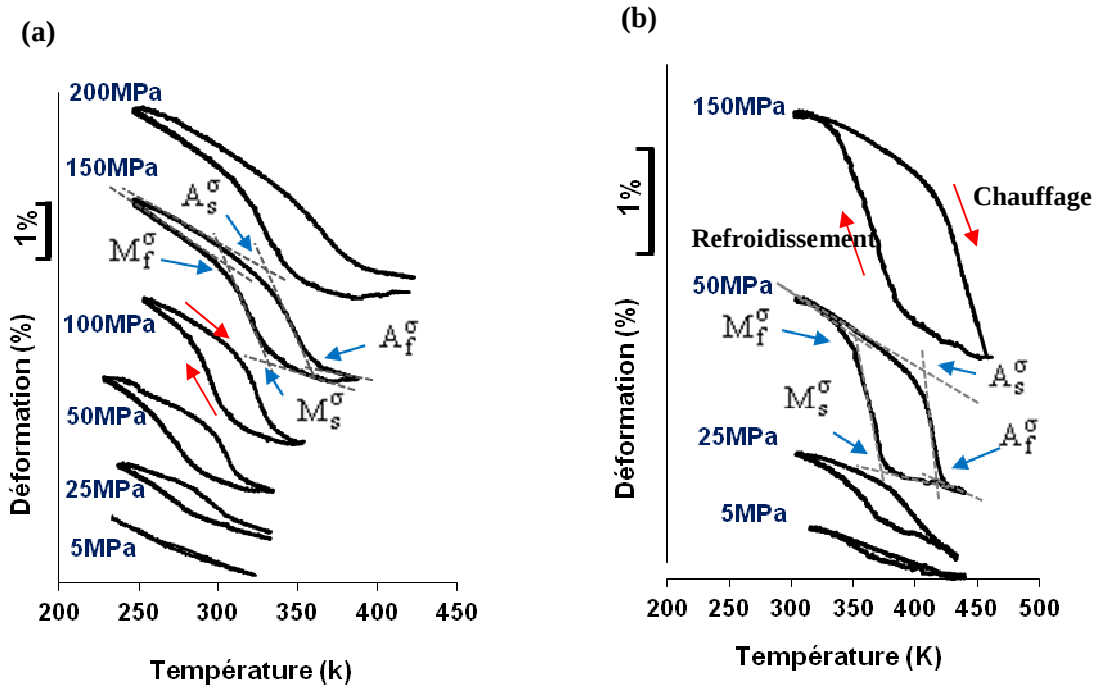


Figure III-22. Courbes déformation en fonction de la température pour (a) Ti-26Nb et (b) Ti-24Nb.

Chaque courbe représente un cycle thermique refroidissement/chauffage (comme indiqué par les flèches rouges sur la figure). On remarque qu'en augmentant la contrainte appliquée, les courbes déformation-température se décalent vers les hautes températures, ce qui traduit une augmentation des valeurs des températures de transformation. A partir de chaque courbe, les températures de la transformation directe et inverse M_s^σ, M_f^σ, A_s^σ et A_f^σ correspondant à la contrainte σ appliquée peuvent être évaluées. Leurs valeurs sont déterminées par la méthode d'intersection des tangentes.

Ces températures sont par la suite représentées en fonction de la contrainte appliquée (Figure III-23). On observe une dépendance linéaire entre la contrainte appliquée et les températures de transformation. Cette dépendance est traduite par la relation de Clausius-Clapeyron qui est donnée par la formule suivante:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\Delta H}{T_0.\varepsilon} = -\frac{\Delta S}{\varepsilon}$$

Où σ est la contrainte uniaxiale.
ε est la déformation de la transformation.
ΔH est l'enthalpie de la transformation par unité de volume.
ΔS est l'entropie de la transformation par unité de volume.
T_0 est la température d'équilibre thermodynamique

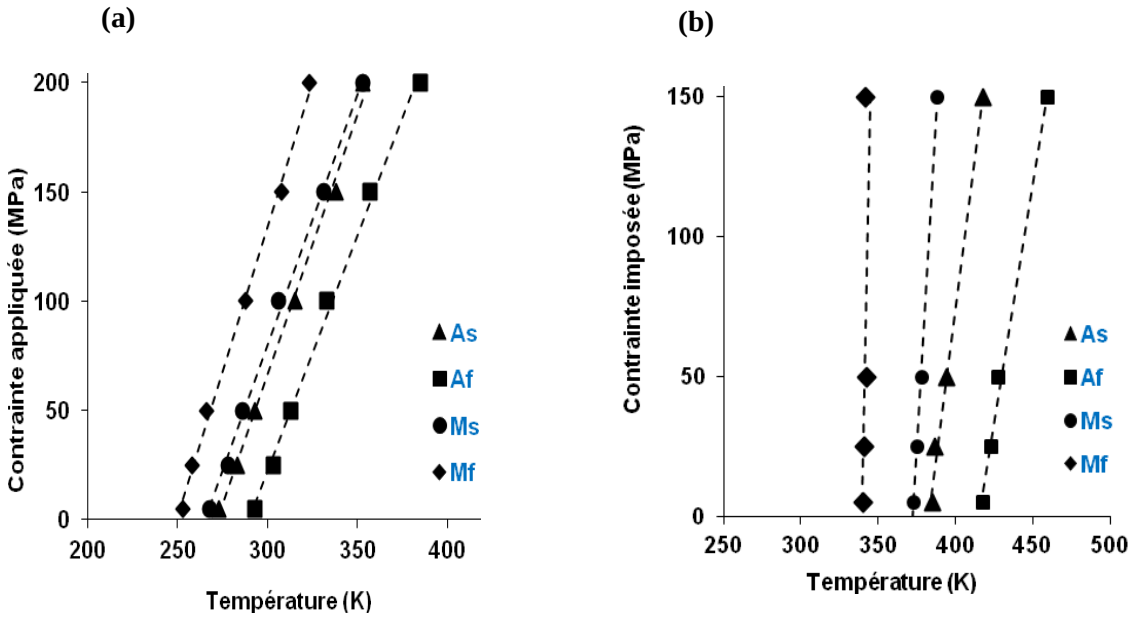


Figure III-23. Variation des températures de transformation en fonction de la contrainte pour (a) Ti-26Nb et (b) Ti-24Nb.

En mesurant la pente $\frac{\Delta\sigma}{\Delta T}$, on trouve respectivement une valeur de 2,3 MPa.K^{-1} et 8,3 MPa.K^{-1} pour le Ti-26Nb et Ti-24Nb. Les températures de transformation à contrainte nulle sont obtenues par une extrapolation de cette relation linéaire à zéro de contrainte. Ces valeurs sont données par le tableau III-5 suivant :

Tableau III-5. Valeurs des températures de transformation (en degré K) pour les deux alliages étudiés.

Alliages	M_f	M_s	A_s	A_f
Ti-24Nb	340	370	380	415
Ti-26Nb	250	265	272	290

On remarque que les valeurs déterminées par DSC sont assez proches des valeurs déterminées à partir du diagramme déformation-température. Les valeurs M_f et M_s sont au-dessus de la température ambiante pour l'alliage Ti-24Nb. Ces valeurs sont en accord avec la microstructure observée et confirment l'état purement martensitique à température ambiante. Pour l'alliage Ti-26Nb, les valeurs de M_f et M_s sont au dessous de la température ambiante, ce qui est aussi concordant avec la présence uniquement de la phase β à température ambiante.

A partir de la relation de Clausius-Clapeyron, on calcule l'enthalpie de la transformation pour les deux alliages. On obtient ΔH =65J/mol pour Ti-26Nb et ΔH =335J/mol pour l'alliage Ti-24Nb pour une même déformation de transformation égale à 0,01. On remarque que l'enthalpie de transformation du Ti-24Nb est 5 fois plus importante que celle du Ti-26Nb. Ce résultat est cohérent avec l'absence de pics détectés lors des mesures DSC pour l'alliage Ti-26Nb. Pour l'alliage Ti-24Nb, on obtient la même valeur de l'enthalpie de la transformation (soit 340 J/mol) en exploitant les courbes DSC présentées à la figure III-21.

III.3.3 Comportement mécanique

III.3.3.1 Essai de traction

Les courbes de traction des alliages Ti-24Nb et Ti-26Nb à l'état ST sont présentées par la figure III-24. Les propriétés mécaniques et élastiques extraites de ces courbes sont données par le tableau III-6. L'allure de ces deux courbes présente une similarité avec la présence de deux domaines élastiques séparés par un plateau à contrainte constante et enfin un domaine correspondant à la déformation plastique. Cependant, étant donnée la différence de l'état microstructural de départ, cette similarité n'est qu'apparente et présente des mécanismes de déformation différents.

L'alliage Ti-26Nb, monophasé β à température ambiante, subit dans un premier temps une déformation élastique de la phase austénitique jusqu'à une contrainte seuil σ_c de 80MPa qui correspond à la contrainte critique nécessaire pour induire la transformation martensitique. A partir de cette contrainte, le matériau se déforme par transformation martensitique induite sous contrainte suivant le plateau à contrainte constante jusqu'à une déformation de 1,5%. Par la suite, la déformation est accompagnée d'un accroissement important de la contrainte jusqu'à la limite d'écoulement plastique σ_y à 300MPa. Un allongement à la rupture de 20 % est atteint pour cet alliage.

Pour le Ti-24Nb, martensitique à température ambiante, les mécanismes de déformation sont différents. Le premier domaine correspond à la déformation élastique de la martensite jusqu'à 0,4% de déformation. Ensuite, la déformation se produit par réorientation des variantes de martensite suivant le palier à 160MPa. A la fin de ce palier, des variantes orientées de façon préférentielle sont obtenues. Pour cet alliage, la limite de l'écoulement plastique σ_y est atteinte à 250MPa, valeur à partir de la quelle la déformation plastique se produit. Un allongement à rupture relativement important de 32 % est observé.

Pour ces deux alliages, le module apparent d'élasticité est déterminé en mesurant la pente de la tangente à l'origine. Il est de 45GPa et 50GPa respectivement pour Ti-26Nb et Ti-24Nb. Ces valeurs sont très faibles comparées aux modules élastiques du titane commercial (T40) ou du Ti-6Al-4V.

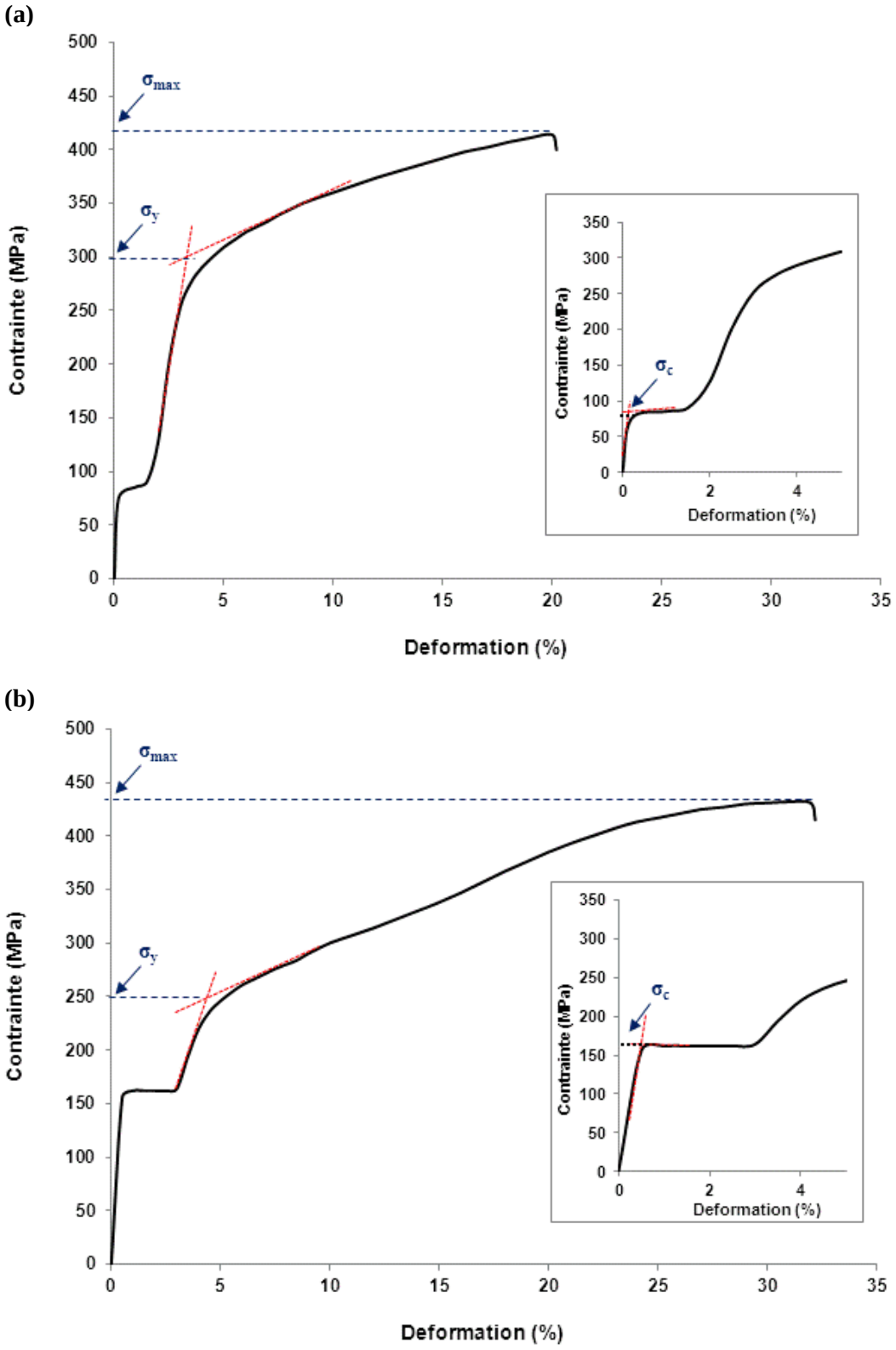


Figure III-24. Courbes de traction des deux alliages: (a) Ti-26Nb et (b) Ti-24Nb.

Tableau III-6. Caractéristiques mécaniques et élastiques des deux alliages.

Alliages	σ_c (MPa)	σ_y (MPa)	σ_{max} (MPa)	$A_{rupture}$(%)	E (GPa)
Ti-24Nb	160	250	430	32	50
Ti-26Nb	80	300	415	20	45

III.3.3.2 Caractérisation de l'effet mémoire de forme

Pour étudier l'effet mémoire de forme, des cycles charge-décharge en traction ont été réalisés. Les courbes de traction obtenues pour les deux alliages sont présentées par la figure III-25. Cinq cycles de traction sont effectués avec une incrémentation de la déformation imposée de 1%. Dans le cas où une déformation résiduelle persiste après la décharge, un chauffage est effectué jusqu'à une température d'environ 170°C (supérieur à A_f).

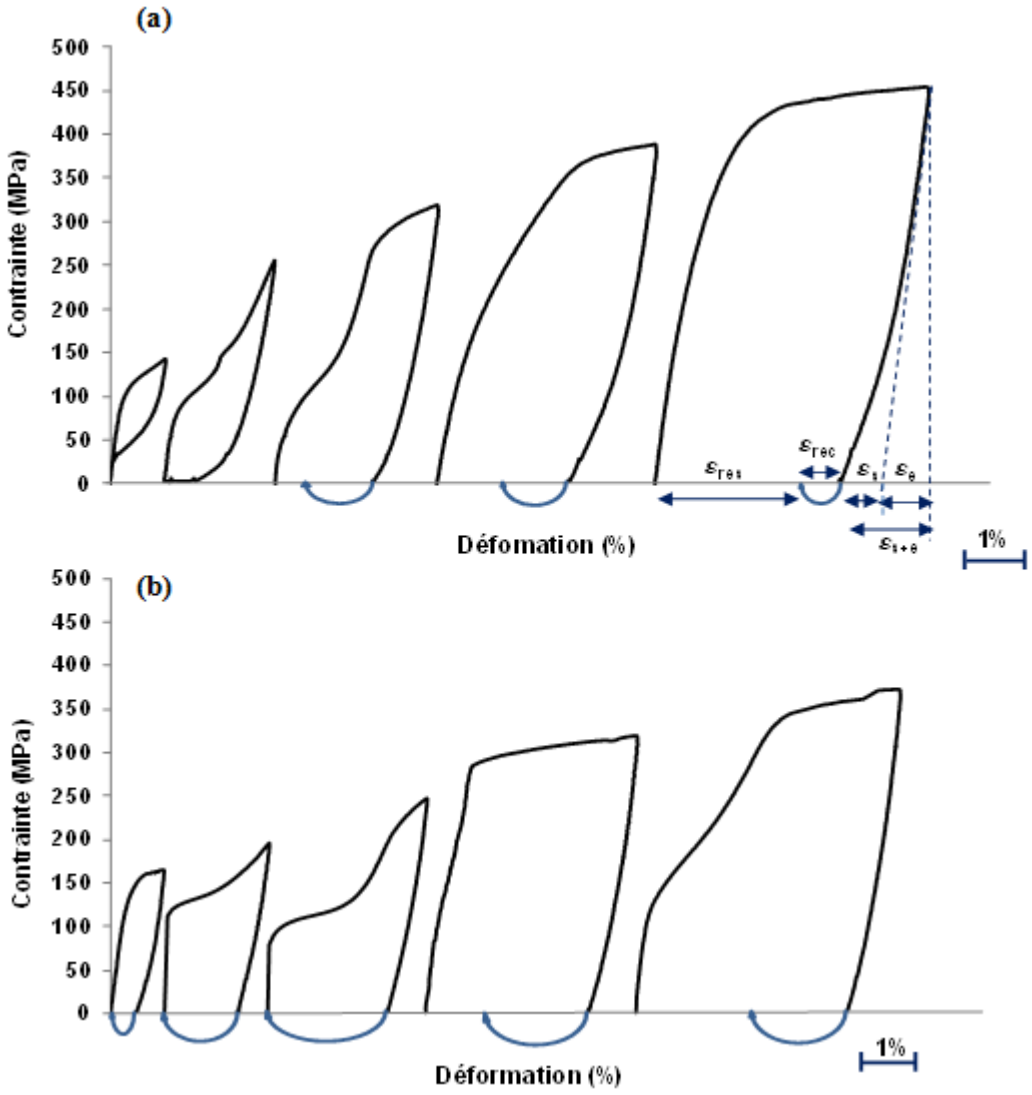


Figure III-25. Courbes de traction obtenues pour (a) Ti-26Nb et (b) Ti-24Nb.

Pour chacune des courbes de traction, on a mesuré les déformations (comme indiqué sur la figure III-25(a)). On distingue la déformation recouvrable ε_{s+e} qui est la somme de la déformation élastique notée ε_e et la déformation ε_s qui correspond au retour superélastique lié à la transformation martensitique inverse de la phase α" à la phase β. La déformation recouvrable obtenue par chauffage est notée ε_{rec} Dans le cas où la recouvrance de forme n'est pas totale après le chauffage, la déformation résiduelle qui subsiste est notée ε_{res}.

On a observé également l'évolution de la déformation durant le chauffage. Cette évolution est présentée en fonction de la température par la figure III-26. On retrouve sur ces courbes les composantes de déformations précédemment définies.

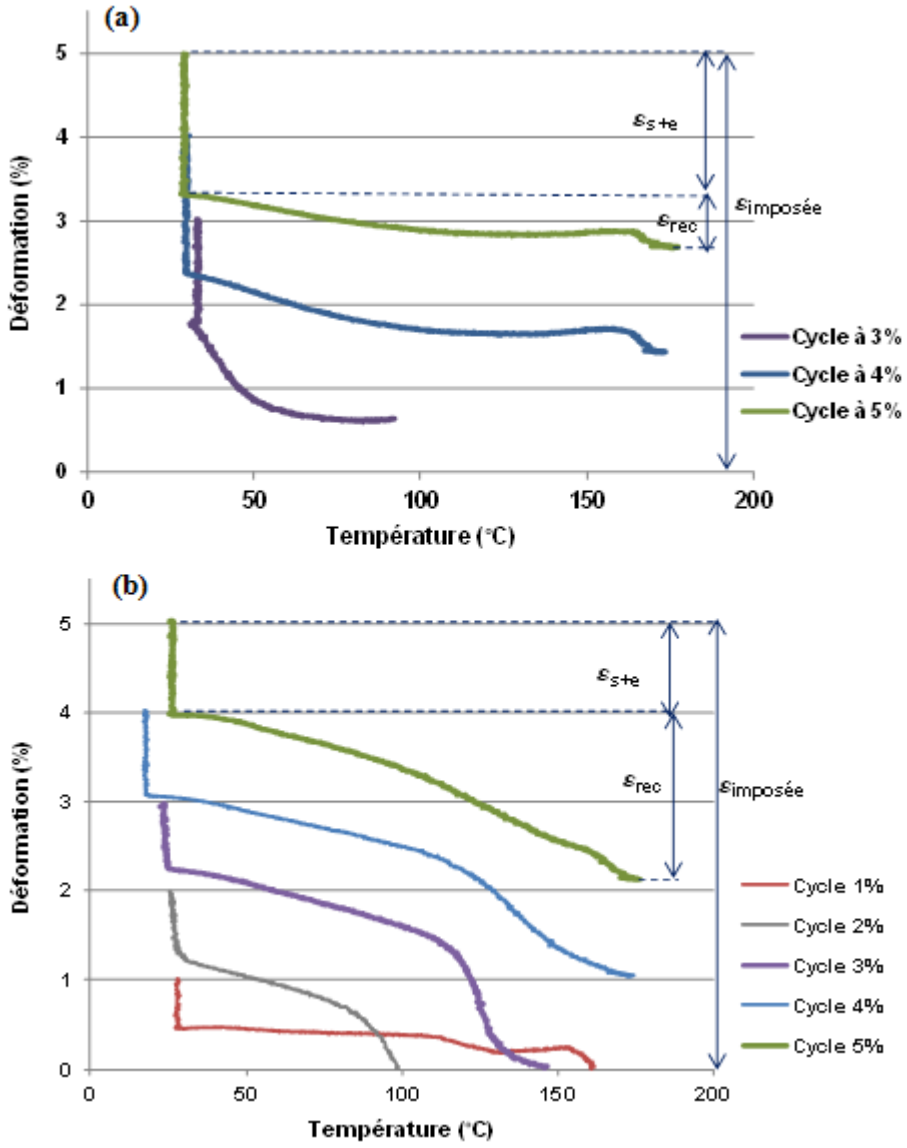


Figure III-26. Evolution de la déformation en fonction de la température au cours du chauffage pour (a) Ti-26Nb et (b) Ti-24Nb.

Pour mieux évaluer l'effet mémoire de forme des deux alliages, on a calculé des rapports représentatifs des déformations qu'on a noté R, S et K pour chaque cycle tels que :

$$R = \frac{\varepsilon_{s+e}}{\varepsilon_{impT}} * 100$$: Déformation recouvrable après la décharge.

$$S = \frac{\varepsilon_{rec}}{\varepsilon_{impT}} * 100$$: Déformation recouvrable après le chauffage.

$$K = \frac{\varepsilon_{res\cdot cumulé}}{\varepsilon_{impT}} * 100$$: Déformation résiduelle.

où ε_{impT} est la déformation imposée totale qui correspond à la déformation imposée pour le cylce i additionnée à la déformation résiduelle du cycle précédent i-1.

La figure III-27 donne l'évolution de ces trois rapports au cours des cycles de traction effectués.

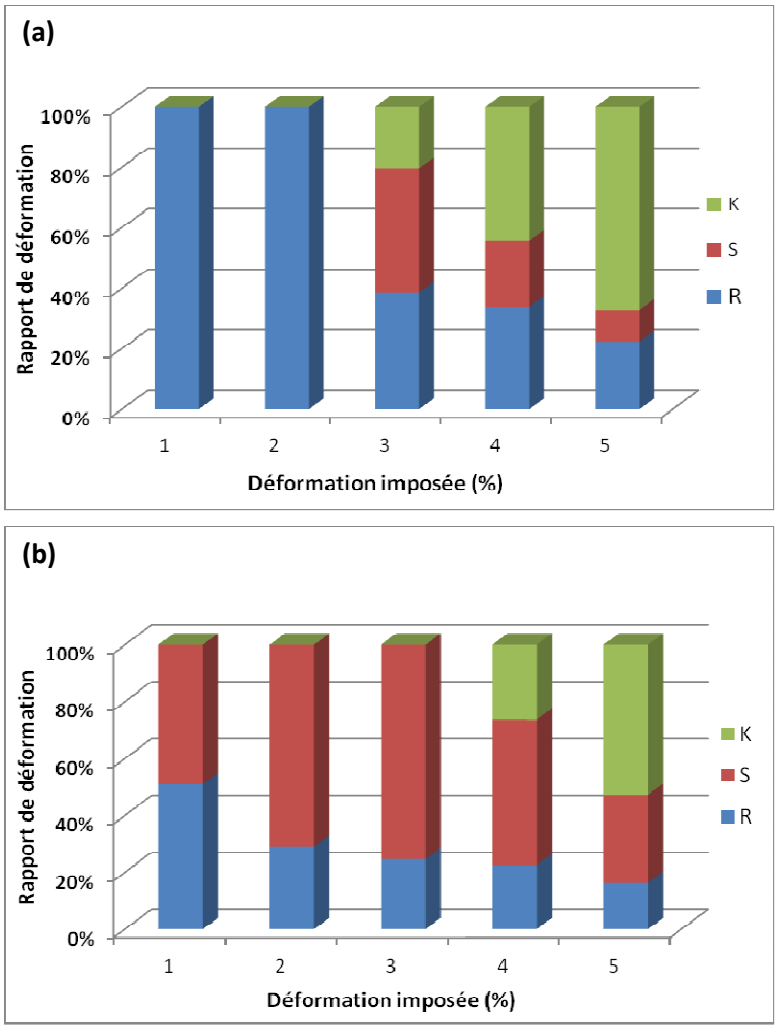


Figure III-27. Evolution des rapports d'intensité K, S et R pour (a) Ti-26Nb et (b) Ti-24Nb.

Pour le Ti-26Nb, on observe une superélasticité parfaite traduite par une recouvrance de forme totale jusqu'à 2% de déformation imposée. Pour la suite, une déformation non recouvrable relativement importante apparaît et augmente avec la déformation imposée. A 3% de déformation imposée, une reprise de forme de 41% a été notée suite au chauffage effectué après la décharge. Cette recouvrance de forme est due à la réversion de la transformation martensitique qui se produit au cours du chauffage. Une déformation résiduelle persiste après le chauffage. On remarque bien à partir de la figure III-27(a), que la déformation ε_{rec} recouvrable par chauffage (représentée par S) diminue et que la déformation résiduelle (représentée par K) augmente pour les cycles à 4% et 5% de déformation. Cela peut être expliqué par la diminution de la proportion de martensite qui se réverse par chauffage, indiquant ainsi l'effet de la stabilisation des variantes de martensite.

L'évolution des déformations pour le deuxième alliage Ti-24Nb est différente (Figure III-27(b)). On note dès le premier cycle une faible déformation recouvrable ε_{s+e} et qui diminue en augmentant la déformation imposée. Pour cet alliage martensitique, la déformation se produit par réorientation des variantes. La déformation résiduelle est due à la stabilisation des variantes de martensite réorientées. Le chauffage a permis une recouvrance totale de forme pour les trois premiers cycles et a atteint une valeur de 75% de déformation imposée pour le troisième cycle. A partir de 4% de déformation, une déformation résiduelle subsiste après le chauffage.

Conclusions

Après avoir choisi et élaboré deux alliages binaires Ti-24Nb et Ti-26Nb dont les températures de transformation sont respectivement au dessus et au dessous de la température ambiante, une caractérisation microstructurale et mécanique est réalisée.

La caractérisation microstructurale a permis de mettre en évidence deux microstructures bien distinctes. L'alliage Ti-26Nb est monophasé β à température ambiante tandis que l'alliage Ti-24Nb est martensitique α" confirmant la sensibilité de la concentration en Nb sur la stabilité de la phase β. La structure de ces deux phases a été étudiée avec la diffraction des rayons-X. Les paramètres de maille ainsi que la position des atomes de la maille martensitique ont également été déterminés. La détermination des températures de transformation martensitique à l'aide des mesures DSC et des essais de traction à contrainte constante a pu confirmer la microstructure observée avec des valeurs M_s, M_f au dessus de la température ambiante pour le Ti-24Nb et au dessous de la température ambiante pour le Ti-26Nb.

Des essais de traction jusqu'à rupture ainsi que des cycles charge-décharge à déformation imposée croissante ont été réalisés pour caractériser respectivement le comportement mécanique et l'effet mémoire de forme. Les essais de traction ont révélé une allure assez similaire des courbes de traction avec la présence d'un palier à un niveau de contrainte relativement faible. Compte tenu de la différence de microstructure entre les deux alliages, la déformation se produit selon deux modes différents. D'une part, la transformation martensitique induite sous contrainte pour le Ti-26Nb et d'autre part la réorientation des variantes de martensite pour le Ti-24Nb. Les cycles charges-décharges ont traduit d'une manière claire la différence de microstructure existante entre les deux alliages avec une superélasticité très marquée pour le Ti-26Nb et une très bonne aptitude de recouvrance de forme sous chauffage pour le Ti-24Nb.

Cette étude a montré que le comportement de ces deux alliages mettait en œuvre des mécanismes de déformation différents. L'identification de ces mécanismes fait l'objet d'une étude détaillée au chapitre suivant.

Chapitre IV
Etude des mécanismes de déformation

Introduction **84**

IV.1 Identification des mécanismes de déformation pour le Ti-26Nb **85**

IV.1.1Cartographie EBSD avant déformation (état ST) 85

IV.1.2 Caractérisation en traction in situ 86

IV.1.2.1 Description de l'essai réalisé et matériels utilisés 87

IV.1.2.2 Choix des points de mesure 88

IV.1.2.3 Evolution de la transformation martensitique 89

IV.1.3 Mécanisme de déformation par maclage 91

IV.1.4 Sélection des systèmes de maclage 96

IV.1.4.1 Application de la loi de Schmid au maclage 96

IV.1.4.2 Comparaison avec l'expérience 100

IV.2 Identification des mécanismes de déformation pour le Ti-24Nb **102**

IV.2.1 Caractérisation avant déformation (état ST) 102

IV.2.2 Caractérisation en traction in situ 103

IV.2.2.1 Conditions expérimentales de l'essai et matériels 103

IV.2.2.2 Choix des points de mesure 105

IV.2.3 Observations in-situ 106

IV.2.3.1 Evolution de la microstructure 106

IV.2.3.2 Evolution de la texture cristallographique 108

IV.2.3.3 Déformation de la maille martensitique 112

Conclusions **115**

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des mécanismes de déformation activés durant une déformation en traction pour les alliages Ti-26Nb et Ti-24Nb. La connaissance de ces mécanismes est primordiale pour établir une stratégie d'optimisation des propriétés et des performances superélastiques de ces alliages puisqu'ils influent d'une manière significative sur le comportement mécanique et les propriétés élastiques.

Afin d'étudier les mécanismes de déformation, des essais de traction uniaxiale avec des cycles charge/décharge couplés avec des mesures in situ en DRX sont réalisés. Compte tenu des différences de microstructure initiale entre les deux alliages, les méthodes d'identification des mécanismes de déformation ainsi que les techniques d'analyse employées sont différentes.

Pour l'alliage austénitique Ti-26Nb, la transformation martensitique induite sous contrainte est le premier mécanisme de déformation à s'activer, son évolution au cours d'un essai de traction est étudiée par des mesures de diffractogrammes θ-2θ intégrés. Le mécanisme de déformation par maclage est également mis en évidence. Une caractérisation en EBSD est effectuée afin d'identifier les systèmes de maclage activés pour cet alliage. Une étude basée sur la loi de Schmid est réalisée dans le but d'évaluer le caractère prédictif de cette loi pour la sélection des variantes dans le cas du maclage.

Pour l'alliage martensitique Ti-24Nb, l'acquisition des profils de diffraction en RX et des figures de pôles couplés à des observations microscopiques à différents états de chargement au cours de l'essai de traction sont réalisées dans le but de mettre en évidence les phénomènes de réorientation et de suivre l'évolution de la microstructure et de la texture en temps réel sous chargement ainsi que la déformation de la maille martensitique lors de la sollicitation cyclique en traction.

IV.1 Identification des mécanismes de déformation pour le Ti-26Nb

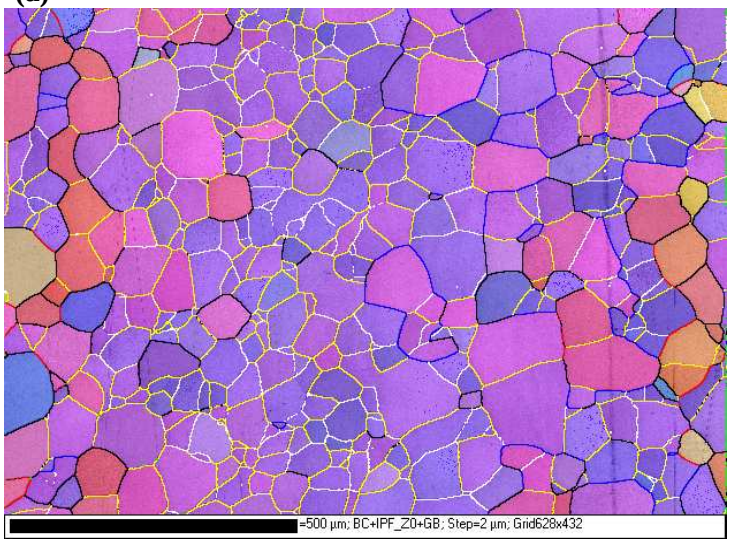
IV.1.1Cartographie EBSD avant déformation (état ST)

On représente par la figure IV-1(a) la cartographie d'orientations cristallographiques en EBSD avant déformation (à l'état ST). Le code de couleur est donné par le triangle standard (Figure IV-1(b)). On retrouve la structure monophasée avec les grains équiaxes de la phase β. Les figures de pôle des plans $\{100\}_\beta$, $\{110\}_\beta$, $\{111\}_\beta$ et $\{112\}_\beta$ déterminées à partir des orientations mesurées permettent de visualiser la concentration des pôles (Figure IV-1(d)). On remarque que l'échantillon est fortement texturé après la mise en solution à 900°C pendant 1h suivie d'une trempe à l'eau. En examinant les figures de pôle, le Ti-26Nb présente une forte texture de type $\{112\}_\beta<110>_\beta$. Cette texture est la conséquence du taux du laminage subi avant ce traitement de mise en solution.

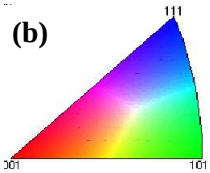
Ce résultat est en accord avec les travaux de la littérature qui traitent de l'effet des traitements thermomécaniques sur la texture. Il a été rapporté que pour un état trempé (ST) après une déformation à froid, la texture de recristallisation de type $\{112\}_\beta<110>_\beta$ est largement développée dans les alliages de type β-métastable, comme par exemple pour l'alliage Ti–24Nb–3Al (at.%) (*Hosoda et al., 2006*), l'alliage Ti–22Nb–6Ta (*Kim et al. 2006e*) et Ti–35Nb–4Sn (mass.%) (*Matsumoto et al., 2007*).

On visualise également sur la cartographie les joints de grains correspondants à des orientations angulaires spécifiques. L'histogramme de désorientations correspondant est présenté par la figure IV-1(c). On remarque la présence des joints ayant un angle de désorientation supérieur à 50° (joints de grain présentés en couleur bleu et rouge sur la cartographie) et également une forte présence de joints avec un faible angle de désorientation entre 5° et 10° (joints de grain présentés en couleur blanc et jaune). Ces grains faiblement désorientés entre eux peuvent être assimilés à des amas de grains (ou macro-zone d'une même orientation). On discutera par la suite l'influence d'une telle structure sur les mécanismes de déformation mises en jeu dans cet alliage.

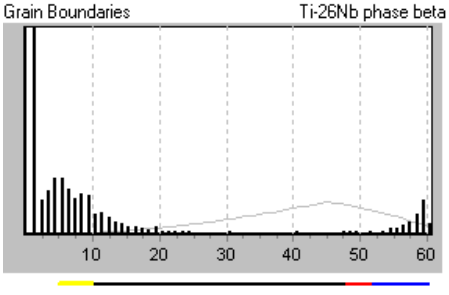
(a)



(b)



(c)



(d)

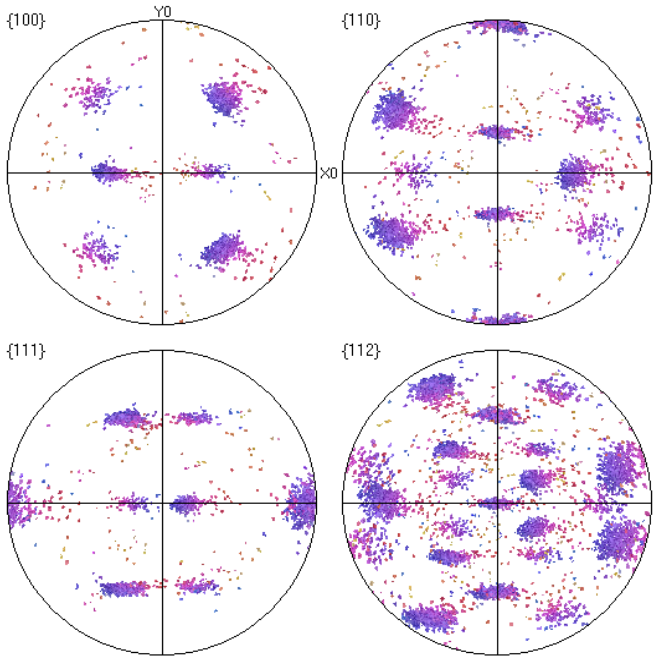


Figure IV-1. (a) Cartographie d'orientation en EBSD, (b) code de couleur du triangle standard, (c) Histogramme de désorientation correspondant et (d) figures de pôle des plans $\{100\}_\beta$, $\{110\}_\beta$, $\{111\}_\beta$ et $\{112\}_\beta$ pour l'alliage Ti-26Nb.

IV.1.2 Caractérisation en traction in situ

Des essais de traction avec des mesures in-situ en DRX sont réalisés afin de caractériser les mécanismes de déformation activés dans l'alliage Ti-26Nb. On discutera tout d'abord certains travaux réalisés exploitant la méthode DRX in-situ au cours d'un essai de traction afin de se situer par rapport à ces travaux et de souligner l'originalité et l'apport de notre étude.

Niinomi et al. ont étudié les mécanismes de déformation des alliages de titane β de composition Ti-xNb-10Ta-5Zr (%.mass), avec x qui varie entre 25 et 35 (*Niinomi et al., 2008b*). La transformation martensitique a été observée pour l'alliage Ti-25Nb-10Ta-5Zr alors que la déformation par glissement se produit pour les deux autres alliages Ti-30Nb-10Ta-5Zr et Ti-35Nb-10Ta-5Zr. L'acquisition des profils DRX dans l'étude de Niinomi et al. a été réalisée uniquement dans la direction normale à la surface de l'échantillon et aussi, sur une plage angulaire limitée d'acquisition (de 65° à 80°), ce qui représente des informations partielles et incomplètes. Un décalage angulaire des raies de diffraction de la phase β a été observé durant les différentes conditions de chargement et a été attribué à la distorsion de la maille. La déformation de la maille a été également calculée en se basant sur ce décalage angulaire et son évolution a mis en évidence une anisotropie suivant l'orientation du cristal (*Niinomi et al., 2008b*). Des mesures similaires ont été effectuées par Tahara et al. sur l'alliage binaire Ti-26Nb (at.%) (*Tahara et al., 2009*). Un intérêt particulier a été porté dans cette étude à l'évolution de la transformation martensitique au cours d'un chargement cyclique jusqu'à 500 cycles. Cependant, les mesures DRX ont été réalisées uniquement sur

une plage angulaire d'acquisition entre 69,5° et 72° limitant ainsi l'étude à un seul pic $(211)_{\beta}$ de la phase β et à un seul pic $(202)_{\alpha''}$ de la phase α" (*Tahara et al., 2009*).

IV.1.2.1 Description de l'essai réalisé et matériels utilisés

Dans le but de s'affranchir de l'influence de l'anisotropie de la texture observée dans cet alliage, on a utilisé pour les mesures en DRX le goniomètre MFDP (décrit dans le chapitre II) qui nous permet d'obtenir des diffractogrammes θ-2θ intégrés.

Ces essais sont effectués en traction uniaxiale avec des cycles charge/décharge à température ambiante sur une machine de traction (DEBEN) adapté au dispositif du goniomètre. La machine de traction est présentée dans la figure IV-2. Elle peut exercer une force maximale de 1kN. La déformation macroscopique et l'effort appliqué sont donnés respectivement par un capteur qui mesure le déplacement des mors et un capteur de force.

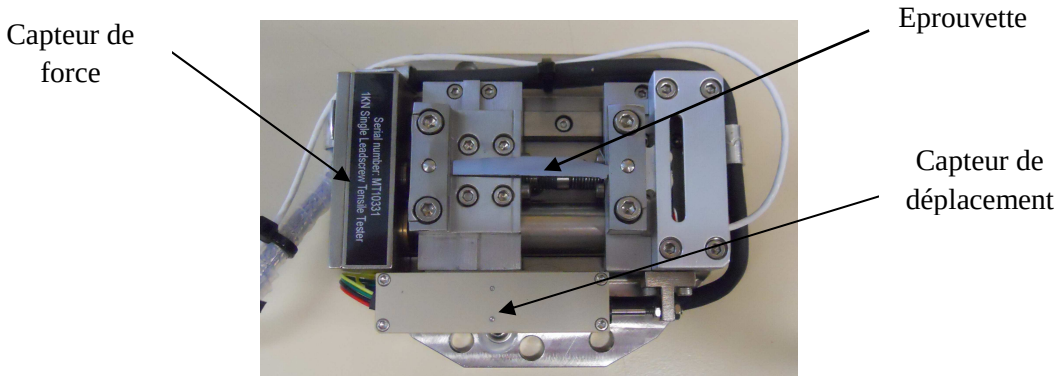


Figure IV-2. Machine de traction utilisée pour l'essai in-situ

L'essai in-situ a été réalisé en utilisant une éprouvette de traction dont les dimensions sont données par la figure IV-3.

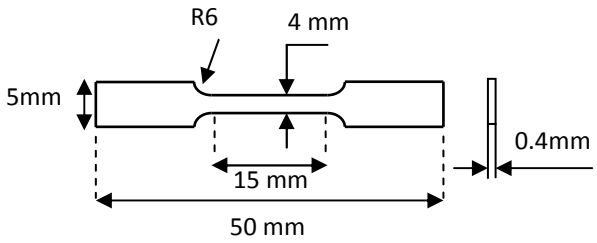


Figure IV-3. Dimensions de l'éprouvette de traction.

Afin de réaliser les mesures en DRX ainsi que les observations microscopiques, l'éprouvette a été polie mécaniquement jusqu'à un papier 4000 suivi d'un pollisage de finition à l'OPS (solution de silice colloïdale) jusqu'à l'obtention d'une surface "poli miroir". Un polissage électrolytique est ensuite effectué en utilisant une solution contenant 80% de méthanol (CH_3OH) et 20% acide perchlorique ($HClO_4$) afin d'enlever la couche écrouie en surface.

IV.1.2.2 Choix des points de mesure

Le comportement macroscopique du Ti-26Nb a été décrit dans le chapitre III lors d'un essai de traction conventionnel jusqu'à rupture (Figure III-24(a)). On représente par la figure IV-4, la réponse mécanique du Ti-26Nb au cours d'un chargement cyclique. Huit cycles charge/décharge sont réalisés jusqu'à 4,5% de déformation imposée avec incrémentation de 0,5% à partir du premier cycle à 1% de déformation.

On retrouve les trois domaines caractéristiques du comportement et ils sont délimités sur la figure. Le matériau, monophasé β à température ambiante, subit dans un premier temps une déformation linéaire qui correspond à la déformation élastique de la phase austénitique (domaine I). On observe ensuite un plateau à une contrainte constante de 80MPa jusqu'à 1,5% de déformation (domaine II). Une recouvrance de forme totale après décharge est observée pour le premier cycle. Par la suite, l'augmentation de la déformation imposée s'accompagne d'une augmentation importante de contrainte (domaine III).

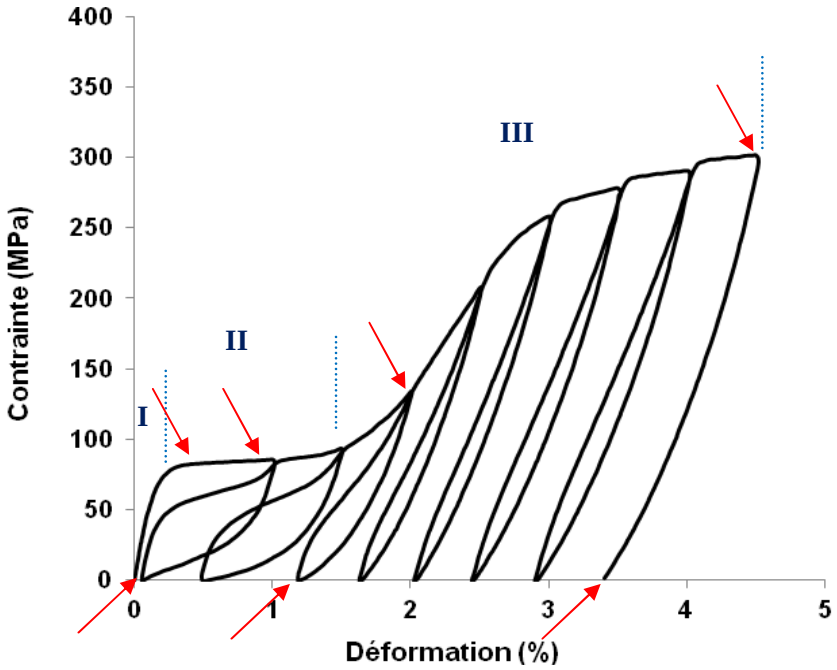


Figure IV-4.Courbe de traction du Ti-26Nb avec un chargement cyclique mettant en évidence les trois domaines de comportement (I, II et III) et les différents points de mesure.

Différents points de la courbe ont été choisis pour les mesures en DRX afin de mieux comprendre le comportement mécanique de cet alliage et identifier les mécanismes de déformation régissant ces différents domaines. Les points de mesure choisis sont indiqués par flèches rouges sur la figure IV-4 : Etat initial (état déchargé), deux points de mesure appartenant du domaine II (à 0,4% et 0,8% de déformation) ainsi que deux points de mesure au début et à la fin du domaine III (à 2% et 4,5% de déformation) et aussi les points de mesure à l'état déchargé correspondant. Tous ces points de mesure ont fait l'objet des mesures en DRX (diffractogrammes θ-2θ intégrés) nous permettant de suivre l'évolution de la transformation au cours du chargement.

On présente par la figure IV-5, les micrographies optiques réalisées à l'état initial et après 4,5% de déformation. A l'état initial, on retrouve la microstructure constituée des grains β équiaxes (Figure IV-5 (a)). Après 4,5% de déformation, on observe la présence massive de la martensite induite sous contrainte (Figure IV-5 (c)). Le début de cette transformation martensitique est discuté par la suite. On remarque aussi l'apparition de quelques bandes de déformation après 4,5% de déformation (indiquées par les flèches noires sur la figure IV-5 (b)) qui s'apparentent à du maclage indiquant ainsi que durant le domaine III, le mécanisme de déformation par maclage est actif dans le matériau. Ce mécanisme sera étudié plus en détails dans la section suivante.

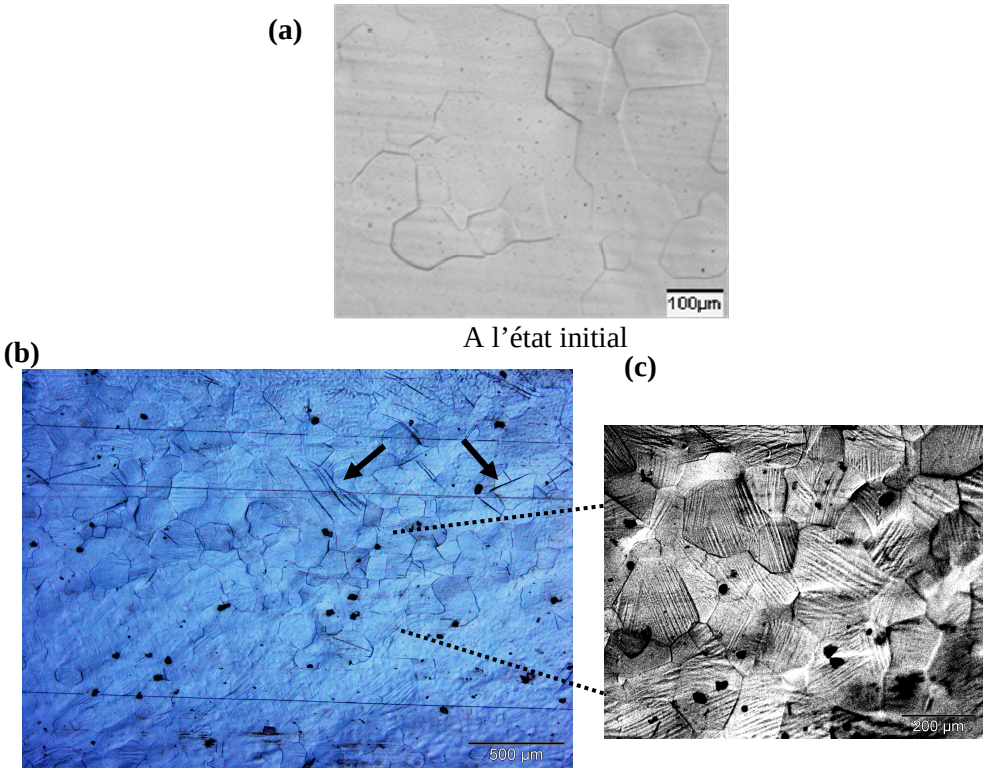


Figure IV-5.Evolution de la microstructure : (a) à l'état initial et (b) - (c) après 4,5% de déformation (Domaine III).

IV.1.2.3 Evolution de la transformation martensitique

Les diffractogrammes θ-2θ réalisés à différents points de chargement sont donnés par la figure IV-6. Les conditions d'acquisition sont les suivantes : un balayage en Psi de 0 à 70° par pas de 1,5° et un balayage en Phi entre 0 et 360° par pas de 5° avec une vitesse de 0,3°/s.

A l'état initial, le profil révèle uniquement les pics de la phase β, ce qui est aussi le cas à 0,4%. A 0,8% de déformation imposée, le diffractogramme révèle l'apparition de quelques pics qui ne sont pas assez nets et qu'on peut associer à une très faible fraction volumique de phase martensitique induite sous contrainte. Avec l'augmentation de la déformation imposée à 2%, des pics correspondants à la phase α" apparaissent de façon plus distincte (indiqués par des flèches rouges sur le diffractogramme). A 4,5% de déformation, l'intensité de ces pics a

considérablement augmenté et d'autres pics correspondant à la phase martensitique α" apparaissent.

Ces mesures en DRX in-situ à différents états de chargement ont permis de mettre en évidence et de suivre l'évolution de la transformation martensitique induite sous contrainte durant l'essai de traction. L'apparition des pics de la phase martensitique à 0,8% de déformation confirme que la transformation se produit au cours du domaine II. L'évolution de l'intensité de ces pics au cours du chargement montre également que la fraction volumique de la martensite induite sous contrainte augmente avec la déformation imposée.

Un autre aspect intéressant à souligner concerne la stabilisation de la martensite à la décharge. Cet aspect est mis en évidence sur les diffractogrammes présentés à la figure IV-7. La présence de la martensite après la décharge montre que la réversion n'est pas totale. On remarque qu'après la décharge de 2% de déformation, l'intensité des pics correspondant à la phase martensitique est légèrement inférieure à celle relevée à l'état de chargement (Figure IV-7 (a)), ce qui indique que la réversion d'une partie de la martensite induite sous contrainte se produit au cours de la décharge. A 4,5% de déformation, cette réversion à la décharge est moins visible (Figure IV-7 (b)). La fraction de la martensite résiduelle augmente avec la déformation imposée. La présence de cette martensite stabilisée est à l'origine d'une grande partie de la déformation résiduelle observée à ce stade de la déformation (*Kumar et al., 2011*).

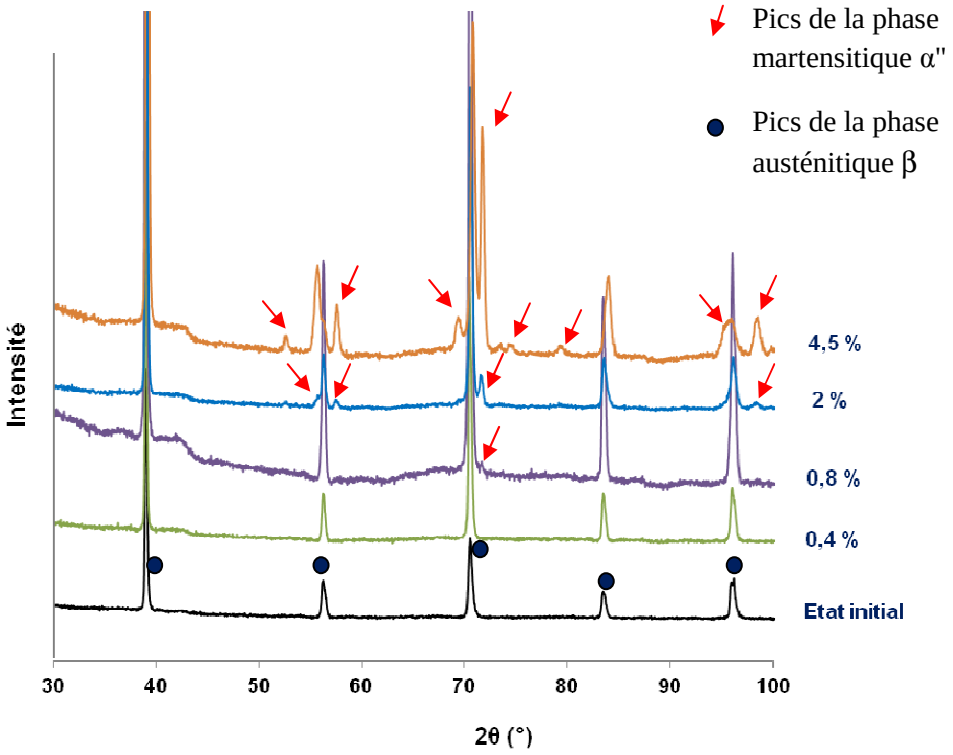


Figure IV-6. Les diffractogrammes intégrés à différents points de chargement.

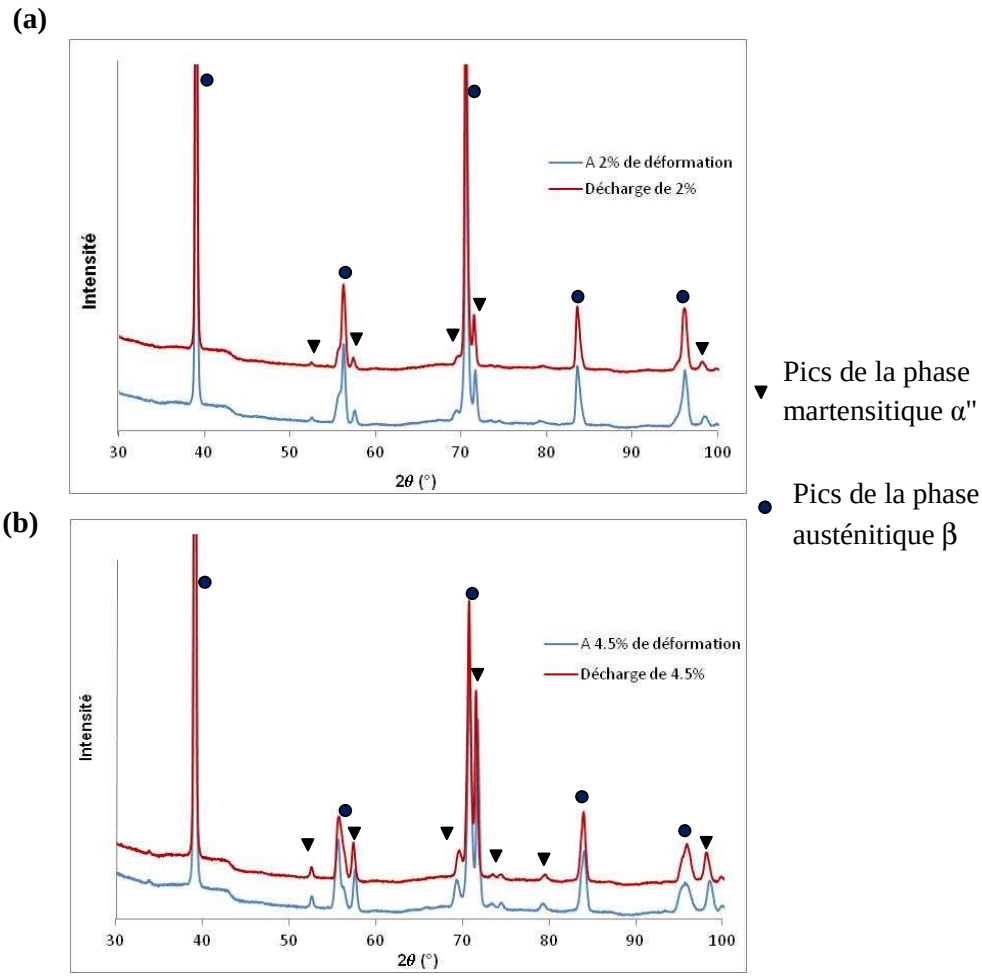


Figure IV-7. Stabilisation de la martensite après décharge: (a) après 2% de déformation et (b) après 4,5% de déformation.

IV.1.3 Mécanisme de déformation par maclage

On présente par la figure IV-8 la micrographie réalisée après une déformation de 10% en traction. La direction de traction est précisée sur la figure. On observe la présence massive des bandes de déformation qui se développent perpendiculairement à la direction de traction. Il s'agit dans la suite de l'étude d'identifier plus en détails le mécanisme de déformation à l'origine de ces bandes. Pour cela, une étude au MEB est réalisée.

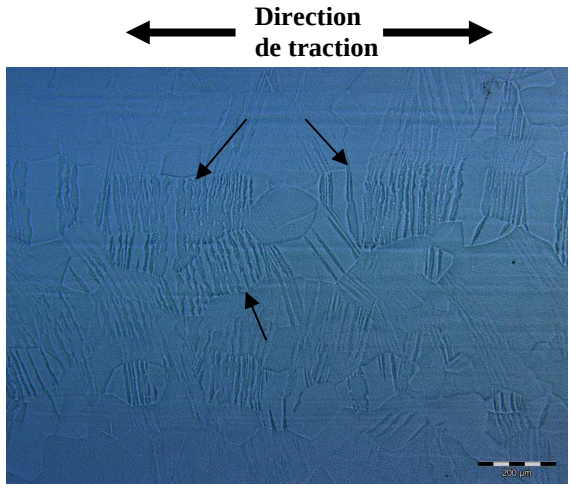


Figure IV-8. Micrographies après 10% déformation en traction pour l'alliage Ti-26Nb.

La cartographie en contraste de bande (BC) obtenue pour l'alliage Ti-26Nb déformé à 10% est donnée par la figure IV-9(a). Elle met en évidence la présence de ces bandes de déformation au sein de la microstructure β. Deux sortes de bandes sont observées : des lattes plus ou moins larges et aussi des lignes fines présentes dans certains grains. L'agrandissement d'une partie de la cartographie permet de mieux visualiser ces lignes très fines. L'histogramme de désorientation réalisé pour la totalité de la cartographie est présenté par la figure IV-9(b), cet histogramme montre un pic très intense autour de 50° et deux autres pics moins importants autour de 60° et 5°.

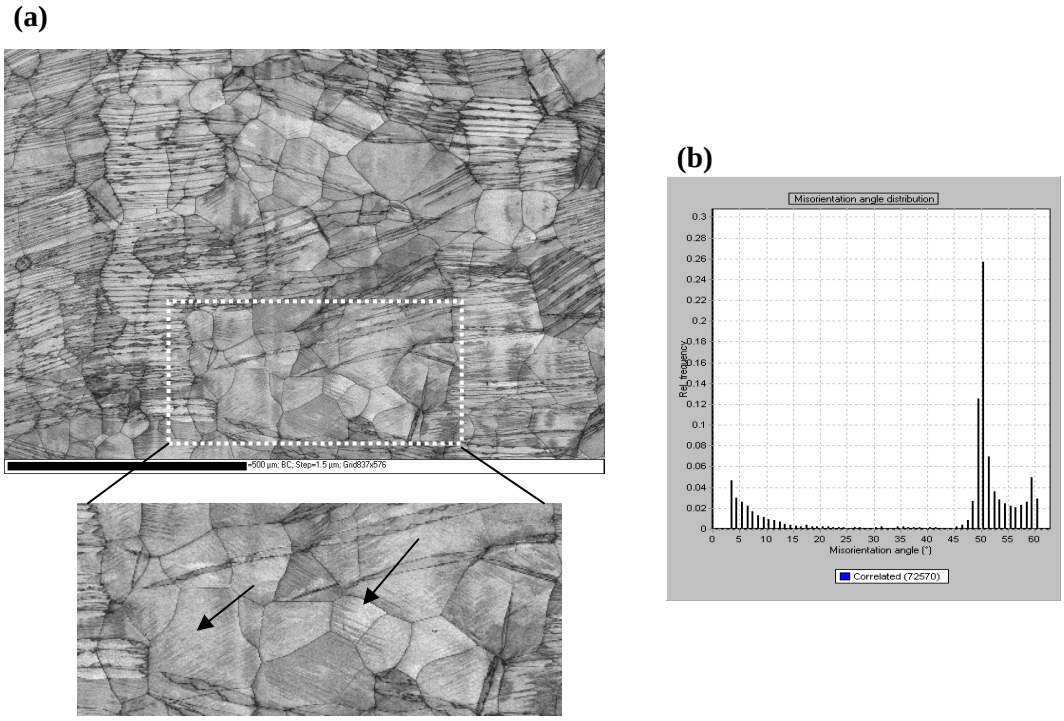


Figure IV-9. (a) Cartographie en contraste de bande BC pour l'alliage Ti-26Nb déformé à 10% en traction et (b) histogramme de désorientations correspondant.

On visualise les joints correspondants à ces désorientations angulaires spécifiques sur la figure IV-10. Les désorientations à 50,5° et 60° sont représentées respectivement en rouge et en bleu. On remarque que ces désorientations caractérisent spécifiquement l'interface entre les lattes observées et le grain parent. Dans une structure cubique centré, il est connu que de telles désorientations correspondent respectivement aux systèmes de maclage $\{332\}_{\beta}\ <113>_{\beta}$ et $\{112\}_{\beta}\ <111>_{\beta}$ (*Hanada and Izunmi, 1980; Christian and Mahajan, 1995*).

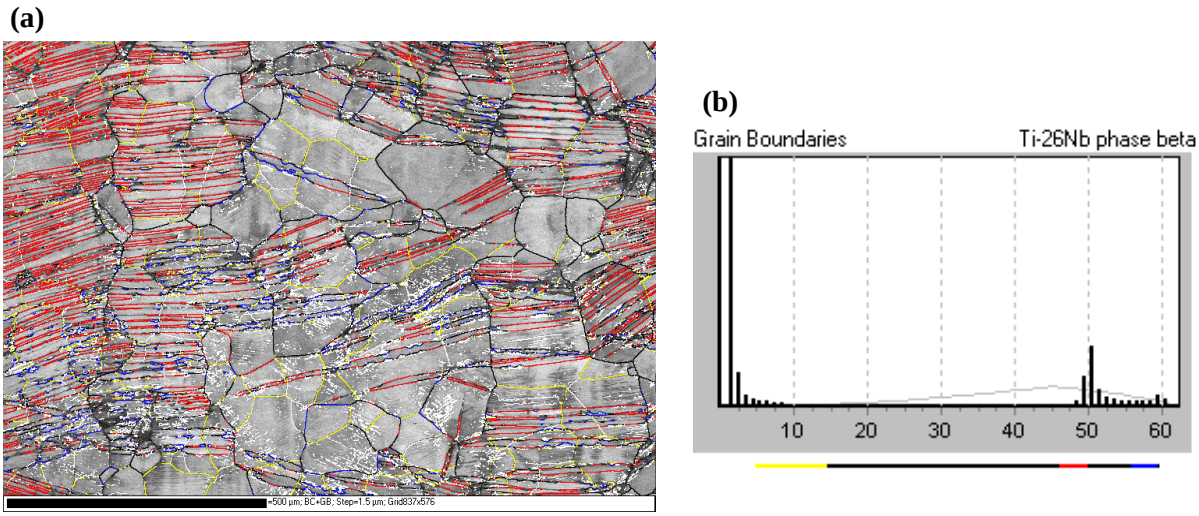


Figure IV-10. (a)Cartographie de désorientation angulaire et (b) distribution de désorientation angulaire.

Une caractérisation en EBSD a été effectuée en ciblant les bandes de déformation observées sur plusieurs grains de la cartographie afin d'identifier leur nature. Dans ce qui suit, on présente l'identification concernant deux grains (définis sur la figure IV-11) présentant les deux désorientations caractéristiques (60° pour le grain 1 et 50,5° pour le grain 2).

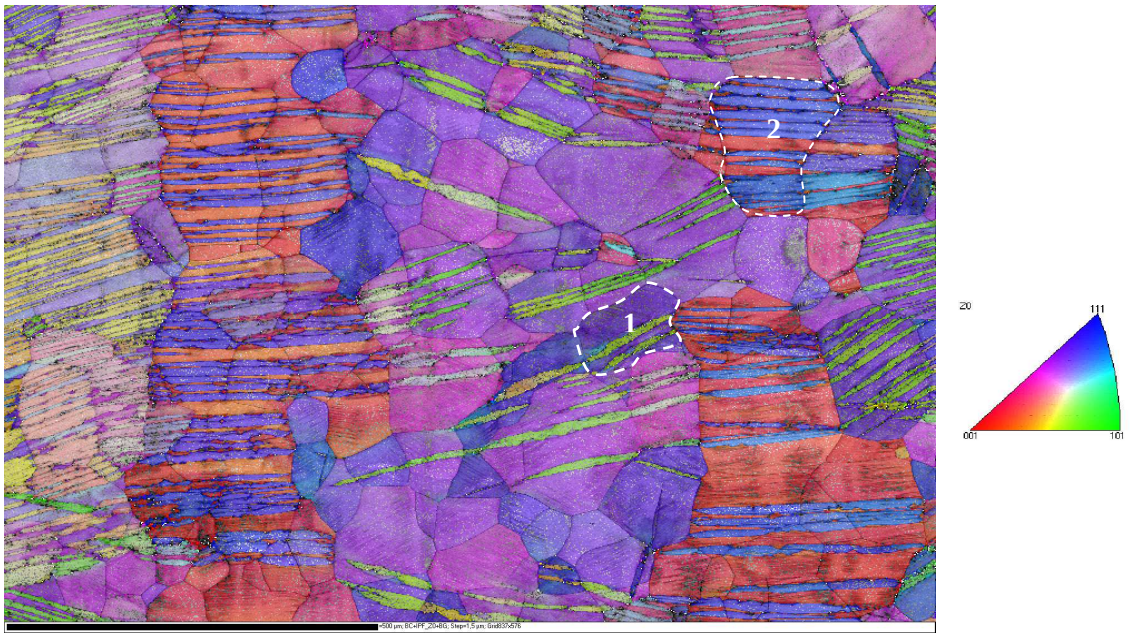


Figure IV-11. Cartographies d'orientations cristallographiques du Ti-26Nb après une déformation de 10% en traction.

On présente par la figure IV-12(a) la cartographie EBSD réalisée sur le premier grain. Le profil de désorientation le long de la ligne AB, donné par la figure IV-12(b), montre une désorientation de joint 60°. Pour confirmer la nature du système de maclage, nous avons réalisé les figures de pôles $(112)_{\beta}$, $(111)_{\beta}$, $(112)_{\beta}$ et $(112)_{\beta}$ en ciblant une zone restreinte contenant une partie du grain et la macle (zone encadrée sur la figure). Les figures de pôle sont données par la figure IV-12(c).

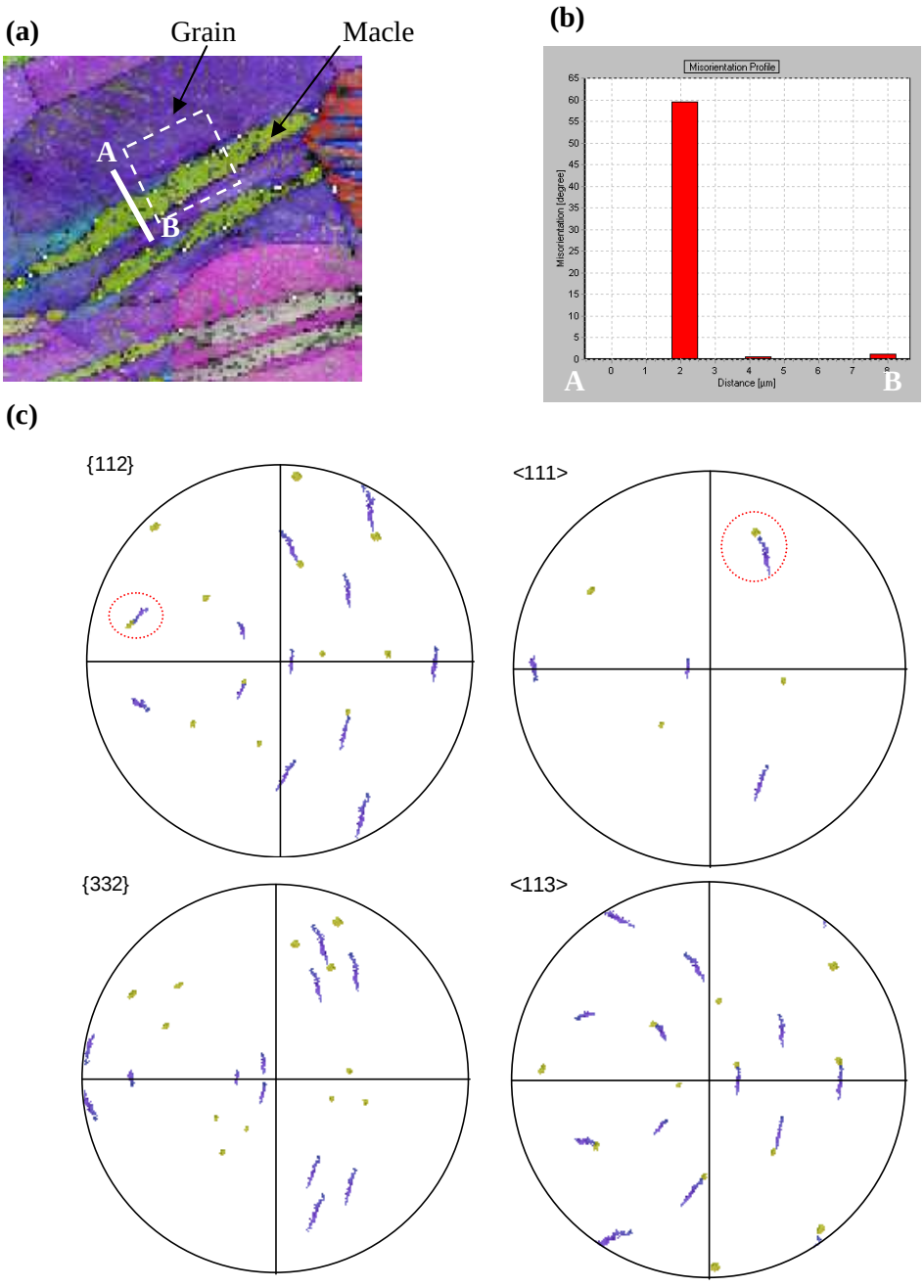


Figure IV-12. Identification du système de maclage $\{112\}_{\beta}$ $<111>_{\beta}$: (a) cartographie EBSD sur un grain, (b) profil de désorientation suivant la ligne AB et (c) figures de pôle $\{112\}_{\beta}$, $\{332\}_{\beta}$, $<111>_{\beta}$ et $<113>_{\beta}$.

Les pôles en violet correspondent au grain de la phase mère et ceux en couleur verte correspondent à la macle. A partir des figures de pôles, on remarque l'existence d'un pole (112) ainsi qu'un pôle (111) commun au cristal mère et à la macle. Ces deux pôles communs sont situés à 90° l'un de l'autre, ce qui confirme l'existence d'un plan {112} commun contenant une direction <111> également commune. Le système de maclage activé est bien le système $\{112\}_{\beta}$ $<111>_{\beta}$. Il a été montré que pour ce système de maclage, les joints entre le cristal de la phase mère et la macle sont des joints CSL (Coincidence Site Lattice) de type Σ3 qui correspondent à une rotation de 60° autour de la direction <111> (*Priester, 2006*).

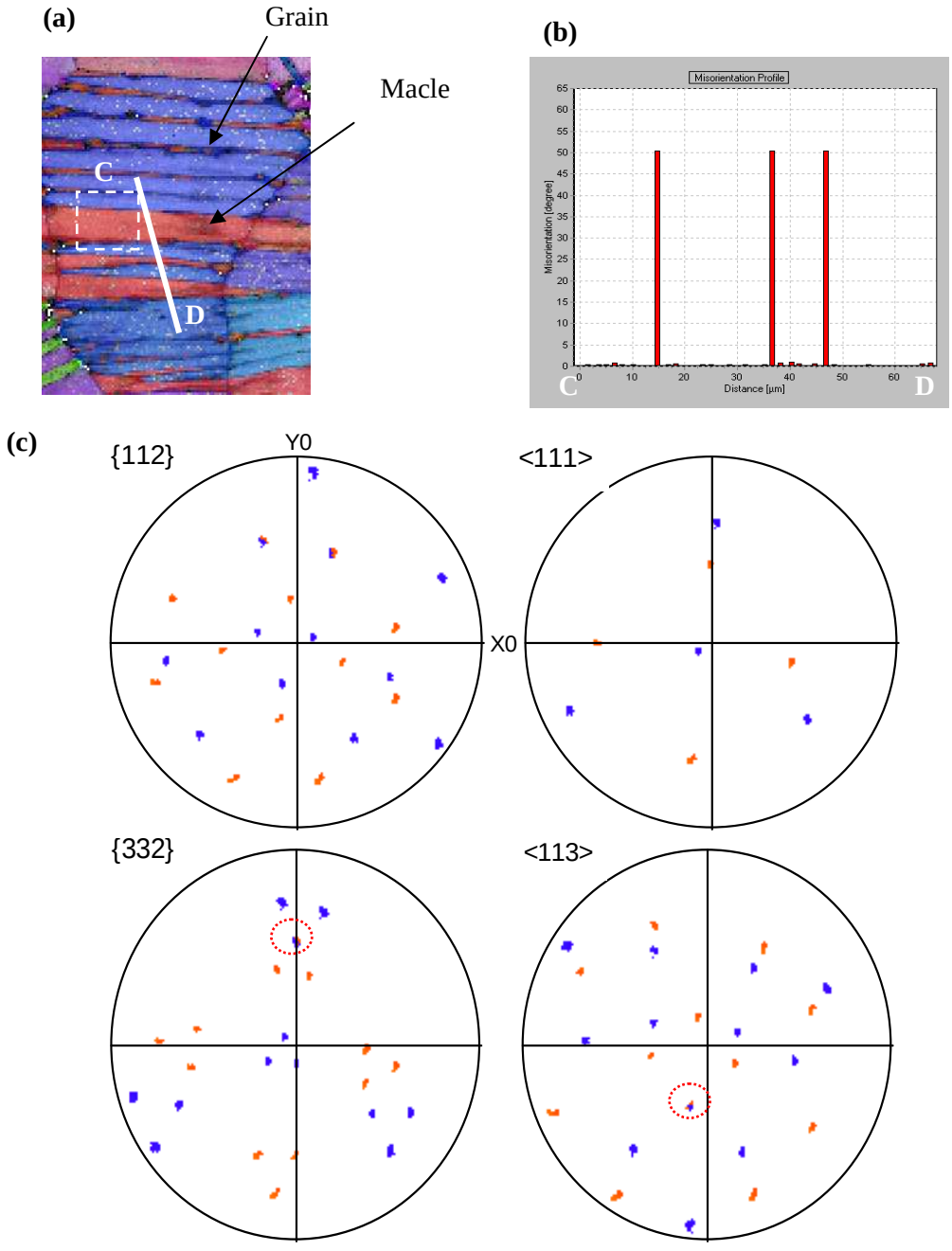


Figure IV-13. Identification du systèmes de maclage $\{332\}_{\beta}$ $<113>_{\beta}$: (a) cartographie EBSD sur un grain, (b) profil de désorientation suivant la ligne AB et (c)) figures de pôle $\{112\}_{\beta}$, $\{332\}_{\beta}$, $<111>_{\beta}$ et $<113>_{\beta}$

De la même façon, le système de maclage $\{332\}_\beta$ $<113>_\beta$ a été identifié dans le deuxième grain (Figure IV-13(a)). Le profil de désorientation le long de la ligne CD est donné par la figure IV-13(b) et montre une désorientation du joint de 50,5°. Les pôles de couleur bleue correspondent au grain de la phase mère et ceux de couleur rouge correspondent à la macle. L'analyse des figures de pôle confirme l'existence d'un plan {332} commun au cristal mère et aux macles contenant une direction <113> commune (Figure IV-13(c)). Pour le système de maclage $\{332\}_\beta$ $<113>_\beta$, le joint entre la macle et le cristal parent est un joint CSL (Coincidence Site Lattice) de type Σ11, il est caractérisé par une rotation de 50,48° autour d'une direction <110> (*Merkle, 1995 ; Bertrand et al., 2011*).

Ainsi, l'analyse EBSD réalisée pour l'alliage Ti-26Nb après déformation de 10% en traction montre que la déformation se produit par maclage selon deux systèmes $\{332\}_\beta<113>_\beta$ et $\{112\}_\beta<111>_\beta$. Le système de maclage $\{332\}_\beta<113>_\beta$ est majoritaire et il est caractéristique de l'alliage présentant une phase beta métastable. Cependant, les lignes fines sont non discernables en EBSD, on n'a pas pu identifier le mode de déformation correspondant. Dans la littérature, des lignes similaires à celles observée dans notre étude sont attribuées à des lignes de glissement (*Niinomi et al., 2008b; Besse et al., 2011*).

IV.1.4 Sélection des systèmes de maclage

Dans la section précédente, on a mis en évidence l'activation des deux systèmes de maclage pour le Ti-26Nb après une déformation en traction uniaxiale. Dans ce qui suit, il s'agit d'étudier la sélection de variantes. Pour cela, une étude basée sur la loi de Schmid est réalisée. Cette étude permettra d'évaluer l'apport de cette loi pour prédire la sélection de variante activée dans le cas d'un maclage. Elle est réalisée pour l'ensemble des grains de la cartographie montrée à la figure IV-11 (environ une centaine de grains) pour réaliser une étude statistique.

IV.1.4.1 Application de la loi de Schmid au maclage

Le critère de Schmid permet de prédire l'activation d'un système de glissement sous l'effet d'une sollicitation mécanique. Le glissement se produit lorsque la cission résolue atteint la cission critique pour le système de glissement qui possède le facteur de Schmid le plus élevé. Ce critère permet également de sélectionner les systèmes de maclage. Le mécanisme du maclage peut être apparenté à un glissement en considérant un mouvement de dislocations partielles. Le système de maclage $\{112\}_\beta<111>_\beta$ peut être décrit par un déplacement de dislocation partielle ayant un vecteur de Burgers 1/6<111> (*Xing and Sun, 2008*). Plusieurs travaux ont utilisé le critère de Schmid pour étudier la sélection de variante dans le cas d'un maclage (*Godet et al., 2006 ; Jiang et al., 2007 ; Martin et al., 2010 ; Bertrand et al., 2011; Wu et al., 2012*).

Un système de maclage est caractérisé par deux couples invariants (K_1,η_1) et (K_2,η_2) (Chapitre I). Certaines conditions faisant intervenir ces deux couples doivent être satisfaites pour un système de maclage donné (*Bertrand, 2010*). Ces conditions se basent essentiellement sur des relations géométriques entre les différentes composantes cristallographiques du maclage et elles sont les suivantes:

$K_1 . \eta_1 = 0$ (la direction η_1 est contenue dans le plan K_1)
$K_2 . \eta_2 = 0$ (la direction η_2 est contenue dans le plan K_2)
$K_1 . \eta_2 > 0$
$\eta_1 . \eta_2 < 0$
$K_1 . K_2 = -\eta_1 . \eta_2 > 0$

D'où, en se basant sur le fait que pour un plan de maclage donné ne correspond qu'une seule direction de cisaillement ainsi que sur les conditions géométriques citées ci-dessus, la multiplicité du système de maclage est de douze. Les 12 variantes correspondantes aux deux systèmes de maclage $\{332\}_\beta\langle 113\rangle_\beta$ et $\{112\}_\beta\langle 111\rangle_\beta$ précédemment identifiés pour notre alliage sont présentées dans le tableau IV-1 (*Bertrand, 2010*).

Tableau IV-1. Les 12 variantes des systèmes de maclage $\{332\}_\beta\langle 113\rangle_\beta$ et $\{112\}_\beta\langle 111\rangle_\beta$.

{112}<111>	{332}<113>
$(112)[\bar{1}\bar{1}1]$	$(332)[11\bar{3}]$
$(121)[\bar{1}1\bar{1}]$	$(323)[1\bar{3}1]$
$(211)[1\bar{1}\bar{1}]$	$(233)[\bar{3}11]$
$(\bar{1}12)[1\bar{1}\bar{1}]$	$(3\bar{3}2)[1\bar{1}\bar{3}]$
$(\bar{1}21)[11\bar{1}]$	$(3\bar{2}3)[131]$
$(\bar{2}11)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$(2\bar{3}3)[\bar{3}\bar{1}1]$
$(1\bar{1}2)[\bar{1}11]$	$(\bar{3}32)[\bar{1}1\bar{3}]$
$(1\bar{2}1)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$(\bar{3}23)[\bar{1}\bar{3}1]$
$(2\bar{1}1)[11\bar{1}]$	$(\bar{2}33)[311]$
$(11\bar{2})[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$(33\bar{2})[113]$
$(12\bar{1})[\bar{1}11]$	$(32\bar{3})[1\bar{3}\bar{1}]$
$(21\bar{1})[1\bar{1}1]$	$(23\bar{3})[\bar{3}1\bar{1}]$

Les données concernant les orientations des différents grains sont extraites à partir des mesures en EBSD à l'aide du logiciel HKL Channel 5. On dispose ainsi de l'orientation cristalline locale de chaque grain exprimée par les angles d'Euler (φ_1, ϕ, φ_2). Cette représentation est schématisée par la figure IV-14 (a).

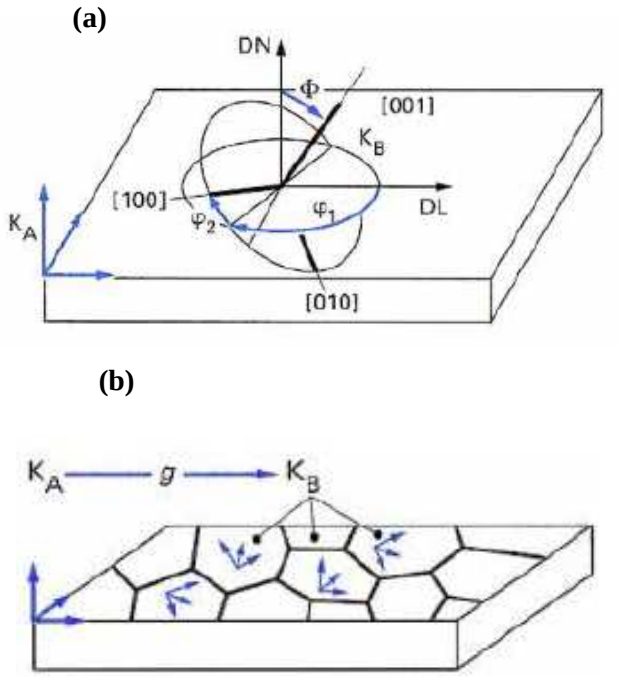


Figure IV-14. Orientation cristalline dans un matériau polycristallin; (a) par les angles d'Euler et (b) la rotation g reliant les deux systèmes de coordonnées (Esling and Bunge, 1997).

A partir de ces données, la matrice de rotation g qui relie le système de coordonnées lié aux cristaux K_B et le système de coordonnées lié à l'échantillon K_A (Figure IV-14 (b)) est déterminée. Elle est calculée par la multiplication des trois matrices d'orientation correspondantes à chacune des trois rotations tel que $g = g(\varphi_2)^* g(\phi)^* g(\varphi_1)$ sachant que :

φ_1 est l'angle de rotation autour de l'axe z (de K_A)

ϕ, est l'angle de rotation autour de l'axe x

φ_2 est l'angle de rotation autour de l'axe z (de K_B)

$$g = \begin{pmatrix} \cos(\varphi_2) & \sin(\varphi_2) & 0 \\ -\sin(\varphi_2) & \cos(\varphi_2) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\phi) & \sin(\phi) \\ 0 & -\sin(\phi) & \cos(\phi) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\varphi_1) & \sin(\varphi_1) & 0 \\ -\sin(\varphi_1) & \cos(\varphi_1) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos(\varphi_1)\cos(\varphi_2) - \sin(\varphi_1)\sin(\varphi_2)\cos(\phi) & \sin(\varphi_1)\cos(\varphi_2) + \cos(\varphi_1)\sin(\varphi_2)\cos(\phi) & \sin(\varphi_2)\cos(\phi) \\ -\cos(\varphi_1)\sin(\varphi_2) - \sin(\varphi_1)\cos(\varphi_2)\cos(\phi) & -\sin(\varphi_1)\sin(\varphi_2) + \cos(\varphi_1)\cos(\varphi_2)\cos(\phi) & \cos(\varphi_2)\sin(\phi) \\ \sin(\varphi_1)\sin(\phi) & -\cos(\varphi_1)\sin(\phi) & \cos(\phi) \end{pmatrix}$$

L'inverse de la matrice g-1 permet le passage du repère microscopique lié au grain au repère macroscopique lié au polycristal, où sont exprimées les composantes des deux systèmes de maclage. On a pu ainsi, connaissant l'orientation locale du grain, calculer le facteur de Schmid correspondant aux 12 variantes des deux systèmes de maclage pour les différents grains.

Ce calcul a été effectué pour la centaine de grains de la cartographie afin de fournir une étude statistique représentative. On présente, dans la suite, le résultat obtenu pour les deux grains ayant fait l'objet de l'étude concernant l'identification du système de maclage dans la section précédente IV.1.3 (Figure IV-12 et Figure IV-13). Les résultats sont donnés par le tableau IV-2.

Tableau IV-2. Calcul des facteurs de Schmid pour les deux grains.

		grains	1	2
	Angle d'Euler	phi 1	198,2	116,2
		phi	22,9	47,5
		phi2	1,4	46

	h	k	l	u	v	w	Facteur de Schmid	
{112}<111>	1	1	2	-1	-1	1	0,276	-0,207
	1	2	1	-1	1	-1	-0,218	-0,365
	2	1	1	1	-1	-1	-0,408	-0,348
	-1	1	2	1	-1	1	0,284	0,218
	-1	2	1	1	1	-1	-0,208	0,101
	-2	1	1	-1	-1	-1	-0,402	-0,051
	1	-1	2	-1	1	1	0,448	0,212
	1	-2	1	-1	-1	-1	-0,047	-0,074
	2	-1	1	1	1	-1	-0,068	0,106
	1	1	-2	-1	-1	-1	0,449	0,125
	1	2	-1	-1	1	1	-0,041	0,136
	2	1	-1	1	-1	1	-0,066	0,147
{332}<113>	3	3	2	1	1	-3	-0,462	-0,283
	3	2	3	1	-3	1	-0,054	-0,099
	2	3	3	-3	1	1	0,325	-0,120
	3	-3	2	1	-1	-3	-0,142	-0,182
	3	-2	3	1	3	1	0,272	0,457
	2	-3	3	-3	-1	1	0,052	-0,142
	-3	3	2	-1	1	-3	-0,457	-0,170
	-3	2	3	-1	-3	1	-0,058	-0,131
	-2	3	3	3	1	1	0,337	0,447
	3	3	-2	1	1	3	-0,131	0,350
	3	2	-3	1	-3	-1	0,262	-0,064
	2	3	-3	-3	1	-1	0,057	-0,064

IV.1.4.2 Comparaison avec l'expérience

Pour vérifier la qualité de la prédiction fournie par le calcul du facteur de Schmid, on simule sur Carine la figure de pôle en respectant l'orientation cristallographique locale des grains (en se basant sur les figures de pôle inverses) et on vérifie ainsi les composantes permettant d'identifier la variante.

Pour le grain 1, la variante $(11\bar{2})[\bar{1}\bar{1}1]$ possède le facteur de Schmid le plus élevé. Donc, d'après le calcul, c'est cette variante qui sera préférentiellement activée pour accommoder la déformation imposée dans ce grain lors de la sollicitation en traction. On remarque dans un premier temps que ce résultat est en accord avec l'identification du système de maclage $\{112\}_\beta<111>_\beta$ à partir des figures de pôle (Figure IV-12). En comparant la figure de pôle simulée sur Carine (Figure IV-15(a)) et celle obtenue à partir des mesures EBSD (Figure IV-12(c)), on confirme que c'est bien la variante $(11\bar{2})[\bar{1}\bar{1}1]$ qui est activée pour le grain 1.

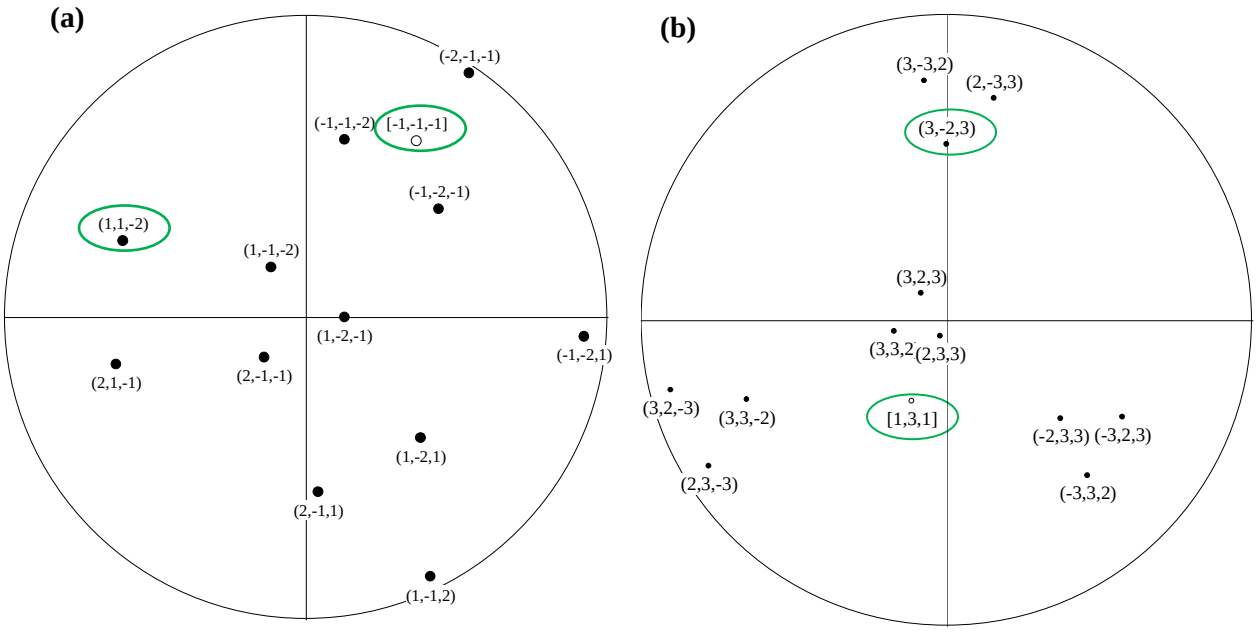


Figure IV-15. Figures de pôle simulé par Carine; (a) grain 1, (b) grain 2.

Pour le grain 2, la variante $(3\bar{2}3)[131]$ possède le facteur de Schmid le plus élevé. De la même façon, la figure de pôle simulée sur Carine pour le grain 2 (Figure IV-15(b)) confirme l'activation de cette variante.

Cette étude nous a permis de vérifier l'applicabilité de la loi de Schmid pour la sélection des variantes dans le cas du maclage. Pour les deux grains, les résultats montrent que les variantes qui possèdent la valeur du facteur de Schmid la plus élevée sont celles qui sont effectivement activées.

L'exactitude de la prédiction fournie par le calcul du facteur de Schmid est vérifiée pour l'ensemble des grains de la cartographie. On représente par la figure IV-16, le nombre de grains maclés (en pourcentage) en fonction des valeurs du facteur de Schmid correspondant à la variante activée dans le grain.

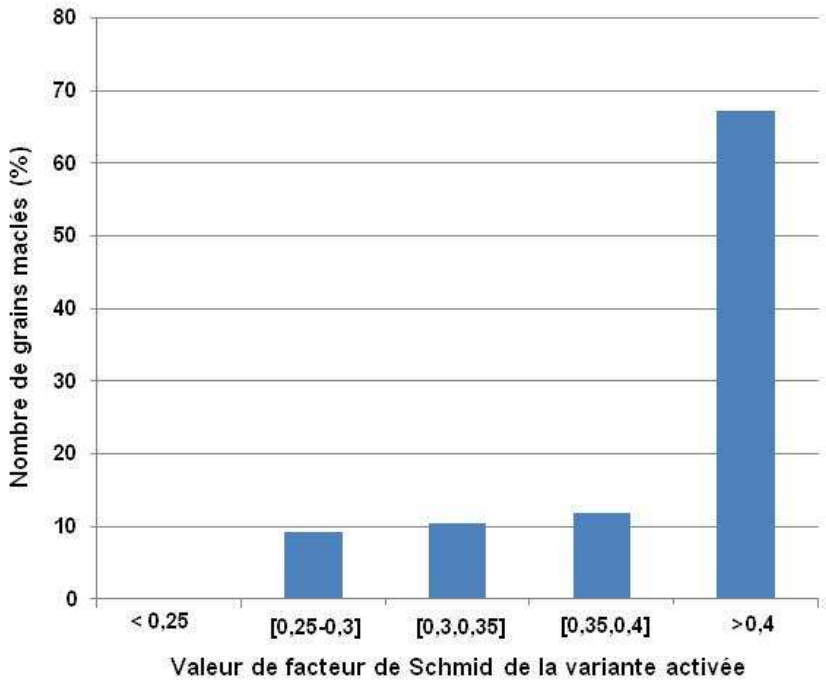


Figure IV-16. Valeur du facteur de Schmid de la variante observée dans les grains maclés.

Pour 67 % des grains maclés, la valeur du facteur de Schmid de la variante activée est supérieure à 0,4. Pour 12%, il est compris entre 0,35 et 0,4. Donc, la prédiction de variante activée par déformation en traction uniaxiale en employant la loi de Schmid s'avère efficace pour cet alliage.

Dans le cas d'un polycristal, la croissance des macles se retrouve limitée par les joints de grain, ce qui n'est pas le cas dans les monocristaux. On observe dans notre cas, sur la cartographie (Figure IV-11)), la présence des macles qui traversent le joint des grains. Ces grains sont faiblement désorientés entre eux, donc ils peuvent être assimilés à des amas de grains qui s'apparentent à un monocristal dont les joints de grains ne présentent pas d'obstacles au passage de la macle.

IV.2 Identification des mécanismes de déformation pour le Ti-24Nb

IV.2.1 Caractérisation avant déformation (état ST)

On présente par la figure IV-17, la cartographie d'orientation obtenue pour l'alliage Ti-24Nb avant déformation. Pour cet alliage, la phase β est transformée au cours du refroidissement (par trempe à l'eau) en martensite α" auto-accommodée. On observe la structure martensitique sous forme de fines aiguilles où les lignes discontinues représentent les frontières entre les ex-grains β. Plusieurs groupements auto-accommodants peuvent se développer à l'intérieur d'un même grain. On observe à partir de la cartographie donnée par la figure IV-17 deux morphologies différentes des variantes de martensite de trempe; une morphologie dite « en V » qui est majoritaire et une morphologie triangulaire (encerclée en blanc). Ces deux morphologies ont été déjà observées par chai et al. dans les alliages de titane binaire Ti-Nb (*Chai et al., 2009*).

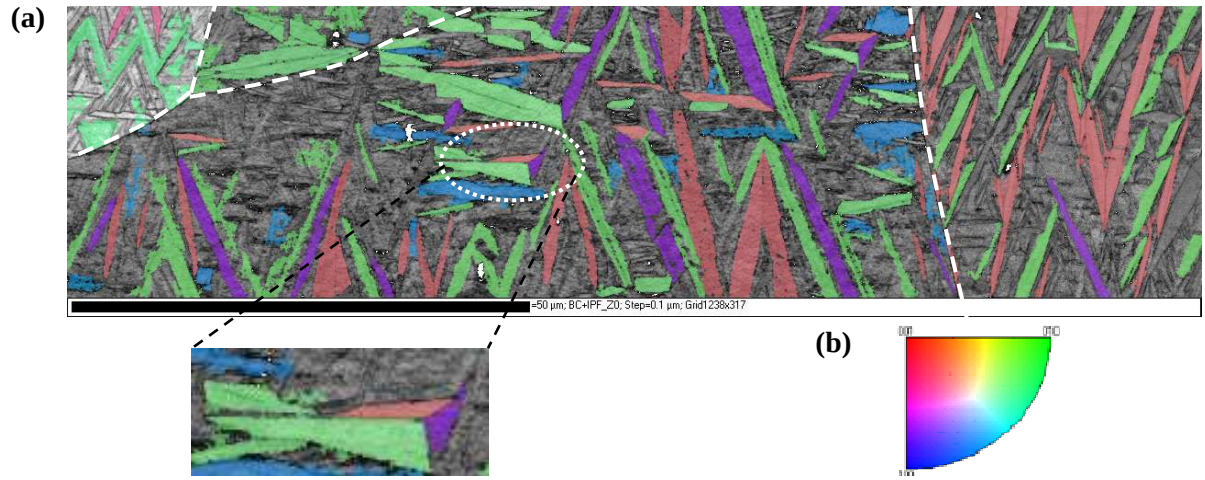


Figure IV-17. (a) Cartographie d'orientation en EBSD pour l'alliage Ti-24Nb à l'état ST et(b) code de couleur du triangle standard correspondant.

A notre connaissance, la structure des variantes de martensite auto-accommodées de structure orthorhombique est très peu étudiée, contrairement à d'autres types de martensite (tel que 3R, 9R, 18R) présents dans divers alliages à mémoire de forme tels que les alliages à base de cuivre Cu-Al (*De Vos et al., 1978*), Cu-Al-Ni (*Saburi and Wayman, 1979 ; Andrade et al., 1984*), Cu-Zn-Al (*Chakravorty and Wayman, 1977 ; Saburi et al., 1980*), Cu-Zn-Ga (*Saburi et al., 1980*), Cu-Zn-Al-Ni (*Andrade et al., 1984*).

Ping et al. ont étudié la structure auto-accommodée de la martensite dans un alliage Ti-Nb-Pd après une mise en solution (*Ping et al., 2008).* Une dépendance de la structure de maclage entre variantes à la vitesse de refroidissement a été révélée dans cette étude (*Ping et al., 2008).* Le refroidissement rapide à l'eau implique l'apparition de relation de macle composée de type $\{021\}_{\alpha''}$ entre variantes ou une rotation de 90° autour de l'axe $[100]_{\alpha''}$ entre les variantes. Une étude plus approfondie en MET et notamment en haute résolution serait nécessaire pour étudier la structure intervariante de la configuration auto-accommodante avec plus de précision.

IV.2.2 Caractérisation en traction in situ

Pour étudier les mécanismes de déformation du Ti-24Nb, des essais de chargement macroscopique en traction simple avec des mesures DRX in situ sont réalisés. Compte tenu d'une microstructure différente à température ambiante par rapport au Ti-26Nb, une approche différente a été adoptée lors de ces essais. Pour cet alliage martensitique, les essais de traction avec des cycles charge/décharge sont couplés avec l'acquisition des figures de pôles, des profils de diffraction en RX et des observations microscopiques à différents états de chargement.

Ces mesures permettent de suivre l'évolution de la microstructure et de la texture en temps réel sous chargement ainsi que la déformation de la maille martensitique au cours de l'essai de traction. La description de l'essai réalisé ainsi que les conditions expérimentales sont détaillées par la suite.

Peu d'investigations employant la méthode DRX in-situ ont été réalisées pour un alliage purement martensitique, ce qui contribue à l'originalité de notre étude. Récemment, Wang et al. ont étudié le comportement mécanique et le changement structural de l'alliage martensitique α'' Ti-11Zr-14Nb-10Sn (at. %) durant un essai de traction unidirectionnelle (*Wang et al., 2010*). L'évolution de la structure a été étudiée au cours du chargement à différents niveaux de contraintes en utilisant la diffraction des rayons X à haute énergie (radiation synchrotron). Ces mesures sont effectuées dans deux directions : la direction de traction et la direction transverse. L'acquisition des profils DRX dans ces deux directions a été réalisée sur une plage angulaire étendue (30° à 90°), ce qui a permis d'étudier la variation de l'intensité des différents pics de la phase martensitique. Cette variation dépend à la fois du niveau de contrainte appliquée mais aussi du plan diffractant considéré. En se basant sur l'évolution de la déformation de la maille, Wang et al. ont trouvé que les directions [022] et [200] sont proches respectivement de la direction de traction et de la direction transverse, (*Wang et al., 2010*).

IV.2.2.1 Conditions expérimentales de l'essai et matériels

L'essai in-situ est réalisé en traction uniaxiale avec des cycles charge/décharge à température ambiante. Pour cet essai, on a utilisé une machine de traction de type Kammrath-Weiss. Cette machine est conçue pour être utilisée sur différents équipements (le microscope optique, le microscope électronique à balayage ainsi que sur le diffractomètre à rayons X). Cette particularité représente un grand avantage ; elle permet l'accès à différentes informations simultanément pour un état de chargement donné au cours d'un essai de traction. La machine de traction est présentée dans la figure IV-18. Elle peut exercer une force maximale de 5kN.

Figure IV-18. Machine de traction utilisée pour l'essai in-situ.

Cette machine de traction n'est pas équipée d'extensomètre, la déformation macroscopique et l'effort appliqué sont donnés respectivement par un capteur de déplacement qui mesure le déplacement des mors et un capteur de force (cellule piézoélectrique) (Figure IV-18).

Le dispositif de diffractométrie utilisé pour cet essai est différent de celui décrit dans le chapitre II (Section II.2.2). Les mesures en DRX sont réalisées sur un goniomètre Seifert XRD 3003PTS 4 cercles (Figure IV-19) équipé d'une anticathode de cuivre produisant un faisceau de RX k_α de longueur d'onde λ=1,54 Å, d'un détecteur ponctuel et des fentes longues. Les mesures sont réalisées sous une tension de 40kV et un courant de 40mA. On a travaillé avec le collimateur le plus petit (de diamètre ϕ=0,5mm) afin de s'assurer que le faisceau ne déborde pas de la surface de l'échantillon à analyser au cours de la mesure.

Pour l'acquisition des figures de pôle, les conditions de mesure sont les suivantes :

- ✓ Un balayage en ϕ entre 0° et 360° par pas de 5°
- ✓ Un balayage en ψ entre 0° et 70° par pas de 3°
- ✓ Le temps de comptage pour chaque position (ϕ,ψ) est de 5s.

Les rotations correspondantes au balayage en ϕ, ψ et en θ sont schématisées sur la figure IV-19.

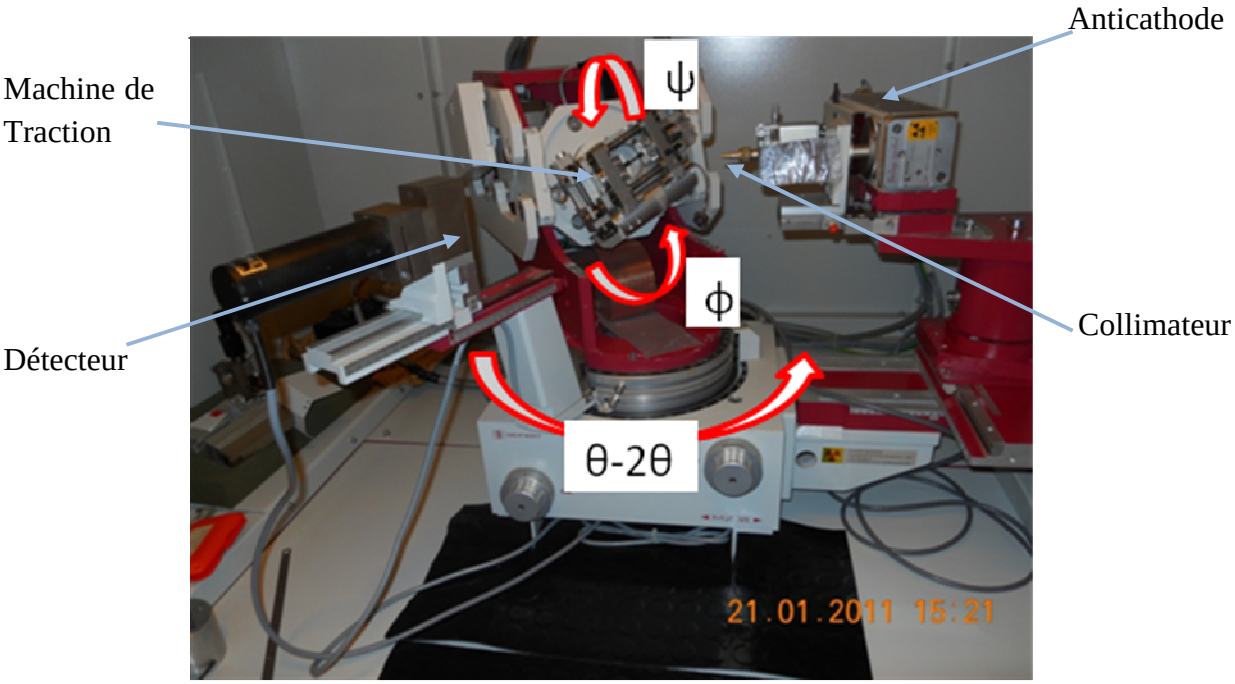


Figure IV-19. (a) Diffractomètre Seifert XRD 3003PTS.

IV.2.2.2 Choix des points de mesure

On a déjà décrit dans le Chapitre III, le comportement macroscopique de l'alliage Ti-24Nb lors d'un essai de traction conventionnel jusqu'à rupture (Figure III-24(b)). On représente ici dans la figure IV-20, la réponse mécanique du Ti-24Nb dans le cas d'un chargement cyclique réalisé sur une machine de traction traditionnelle. Huit cycles charge/décharge sont réalisés jusqu'à 4,5% de déformation imposée avec incrémentation de 0,5% à partir du premier cycle à 1% de déformation.

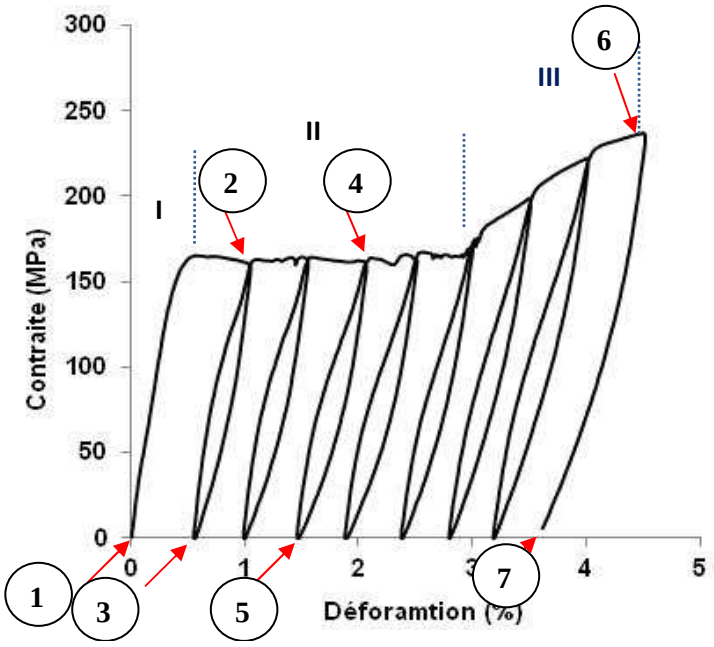


Figure IV-20.Courbe de traction avec des cycles charge-décharge du Ti-24Nb mettant en évidence les trois domaines de comportement (I, II et III) et les différents points de mesures.

On retrouve à travers l'allure de la courbe les trois domaines spécifiques du comportement mécanique de cet alliage. Ces domaines sont délimités sur la figure. Le domaine I correspond à la déformation élastique de la martensite suivie d'un plateau à contrainte constante (domaine II) jusqu'à une déformation de 3%. Ce plateau est associé à la déformation par réorientation des variantes. Enfin, pour le domaine III, on remarque l'augmentation de la contrainte jusqu'à 240MPa.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de déformation régissant cette réponse mécanique, on a fait le choix de quelques points particuliers sur la courbe de traction pour les mesures en DRX durant l'essai in-situ. Les points de mesure choisis sont indiqués par des flèches rouges et numérotés sur la figure IV-20 : Etat initial (état déchargé), deux points de mesure au début et à la fin du palier du domaine II (à 1% et 2% de déformation) ainsi qu'un point de mesure appartenant au troisième domaine à 4,5% de déformation imposée et aussi les points de mesure à l'état déchargé correspondant.

Tous les points de mesure ont fait l'objet d'un balayage θ-2θ et uniquement les points de mesure 1, 2, 4, 6 et 7 ont fait l'objet d'acquisition des figures de pôle. L'objectif de ce choix est double : d'une part, étudier l'effet de la déformation sur l'évolution de la texture au cours du chargement et d'autre part, l'acquisition des profils θ-2θ à différents points de mesure va nous permettre d'étudier la déformation de la maille ainsi que l'évolution des paramètres de la maille martensitique au cours des cycles charge/décharge.

Après un examen microscopique initial, la machine de traction est placée dans le goniomètre de diffraction afin de pouvoir réaliser des mesures à différents états de chargement au cours de l'essai de traction. La contrainte appliquée est maintenue constante durant la mesure. Afin de coupler les mesures en DRX avec des observations microscopiques, la machine de traction est retirée du diffractomètre et placée dans le microscope.

IV.2.3 Observations in-situ

IV.2.3.1 Evolution de la microstructure

On représente par la figure IV-21, les micrographies optiques obtenues à différents états de chargement. Il est clairement visible que la microstructure évolue au cours des cycles charge/décharge avec l'apparaition des lignes de déformation à la surface de l'échantillon (micrographie (2), (3) et (5)) dont le nombre augmente en augmentant la déformation imposée.

A l'état initial, une microstructure martensitique typique caractérisée par de fines aiguilles de martensite est observée. Un agrandissement sur une zone de la micrographie (1) est aussi présentée pour mieux visualiser la mictrosctructure.

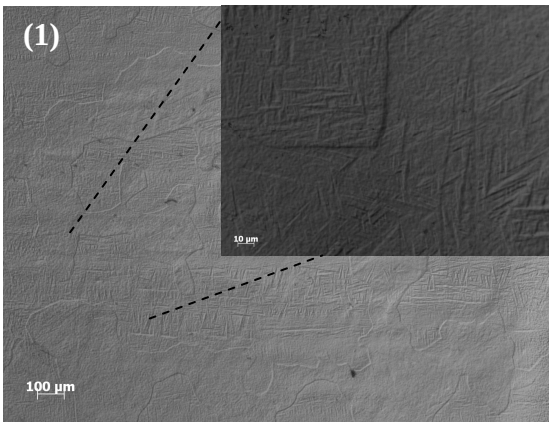
A une déformation imposée de 1%, les fines aiguilles de la martensite de trempe sont encore présentes sur certaines zones de l'échantillon indiquées par les flèches blanches (micrographie 2). En plus de cette structure de départ, des lattes fines sont apparues (indiquées par les flèches noires). La particularité de ces lattes est qu'elles ont une même

direction à l'interieur d'un même ancien grain β. Ce point d'observation correspond au début du domaine II (selon la courbe de traction). Ces lattes sont attribuées à des variantes de matensite réorientées sous l'action de la contrainte appliquée de 160MPa.

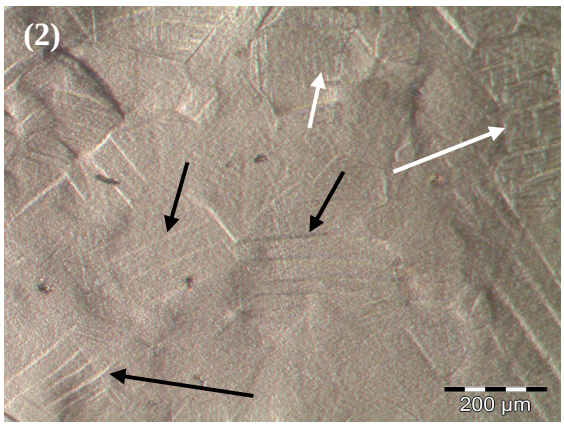
On remarque qu'en augmentant la déformation imposée à 2%, des lattes épaisses et plus marquées apparaissent en plus des lattes fines. Elles sont indiquées par les flèches rouges sur la figure (micrographie 3). Ces lattes sont irréversibles après la décharge (micrographie 4). On observe également que le nombre de ces lattes augmente avec l'augmentation de la déformation imposée à 4,5% (micrographie 5). En couplant ces observations avec la réponse mécanique du matériau, on s'aperçoit que l'évolution de la microstructure notamment l'augmentation du nombre de ces lattes s'accompagne d'une augmentation de la contrainte (domaine III de la courbe de traction). Ces lattes sont attribuées à des macles.

Pour une déformation de 4,5% de déformation, les lattes épaisses sont très nombreuses et les lattes fines correspondants à la martenite réorientée ne sont plus observées, indiquant que sur le domaine III ce deuxième mode de déformation apparenté au maclage domine par rapport au mécanisme de réorientation des variantes présent au deuxième domaine.

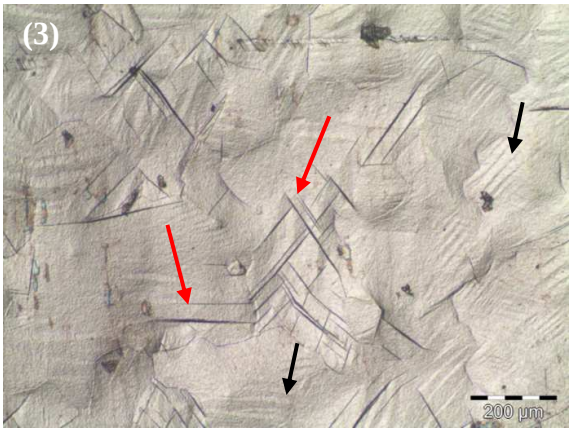
Donc, grâce à ces observations, on a pu suivre l'évolution de la microstructure et attribuer les mécanismes de déformation aux différents domaines de la courbe de traction.



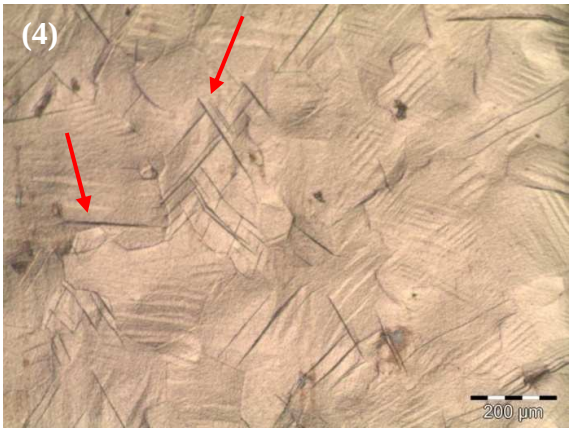
A l'état initial



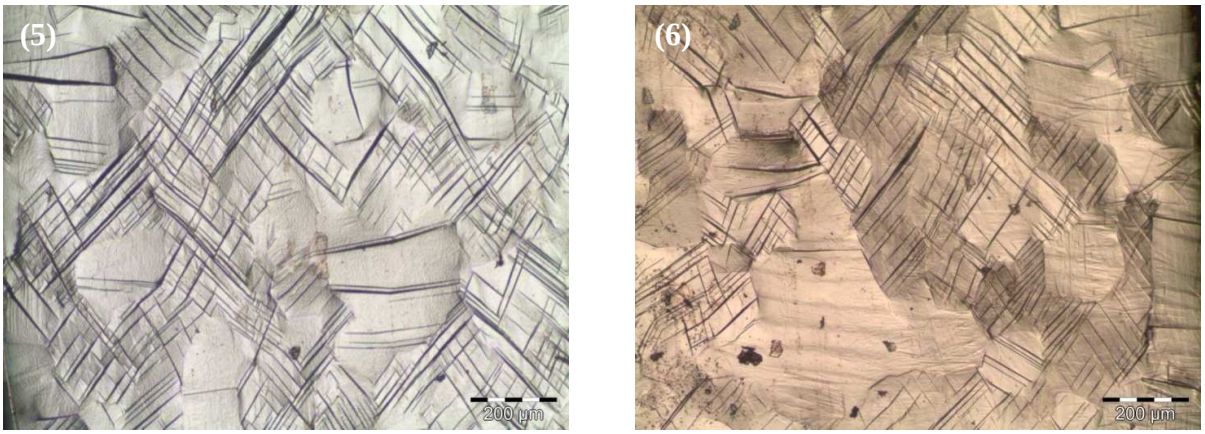
A 1% de déformation



A 2% de déformation imposée



A la décharge après 2% de déformation



A 4.5% de déformation imposée A la décharge après 4.5% de déformation

Figure IV-21.Evolution de la microstructure durant l'essai de traction in-situ.

IV.2.3.2 Evolution de la texture cristallographique

Les angles de diffraction des différentes familles de plans sont déterminés en faisant un balayage en θ-2θ. Les familles de plans $(020)_{\alpha''}$, $(111)_{\alpha''}$, $(022)_{\alpha''}$ et $(200)_{\alpha''}$ ont été sélectionnées pour les mesures des figures de pôle car leur intensité des pics est suffisante pour leurs acquisitions. Le tableau IV-3 donne les positions angulaires 2θ correspondantes.

Tableau IV-3. Positions angulaires des plans utilisés pour les mesures des figures de pôles.

plan	position 2θ (°)
(020)	37,73
(111)	39,10
(022)	55,30
(200)	57,40

On représente par la figure IV-22, les figures de pôle mesurées à différents états de chargement durant l'essai de traction in-situ. Afin de suivre l'évolution de la texture au cours de l'essai, l'intensité des figures de pôle a été normalisée pour chacun des plans étudiés et les valeurs des isolines correspondantes sont précisées sur la figure.

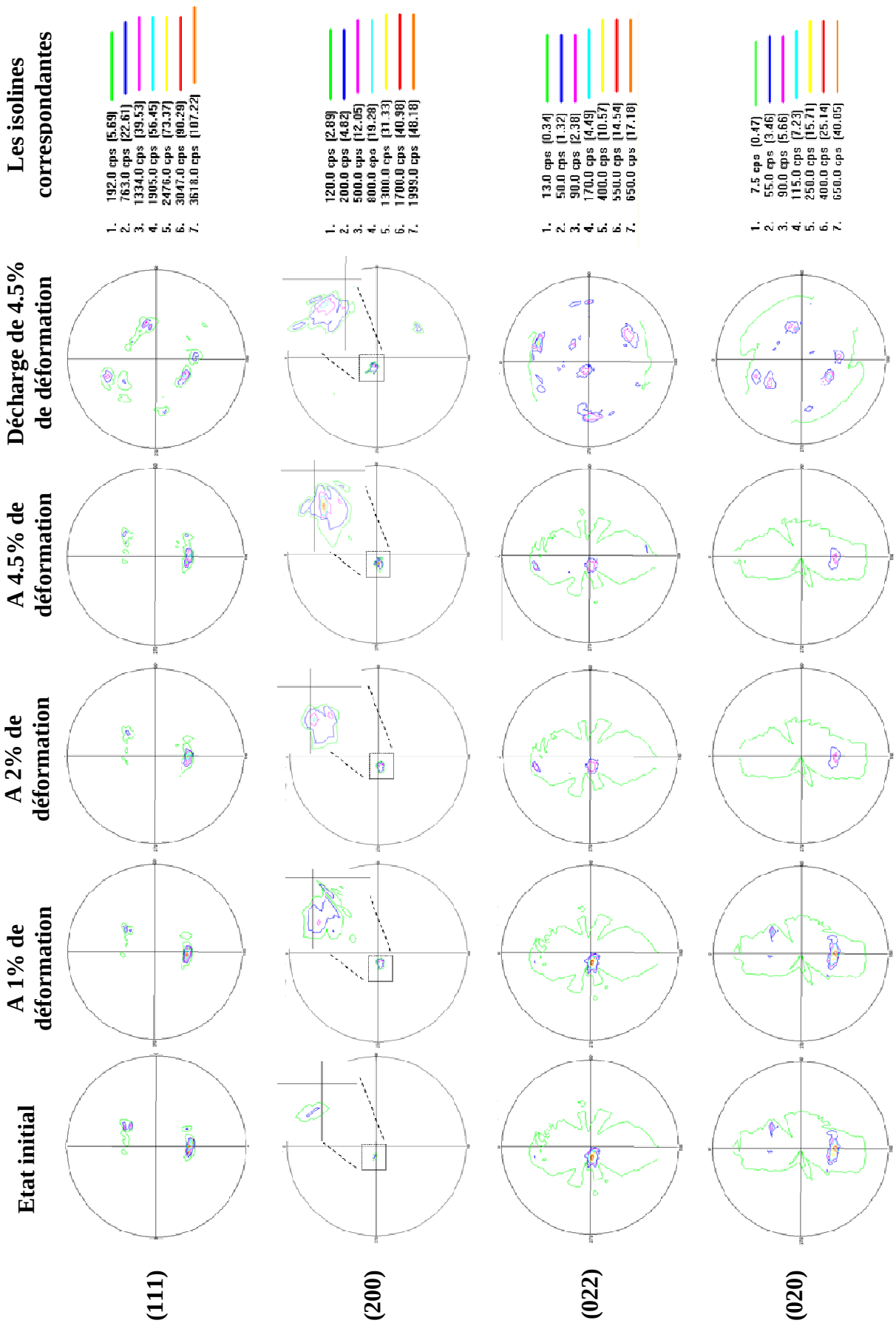


Figure IV-22. Figures de pôle $(111)_{\alpha''}$, $(200)_{\alpha''}$,$(022)_{\alpha''}$ et $(020)_{\alpha''}$ des différents états de chargement durant l'essai de traction in-situ.

La répartition des pôles montre que l'échantillon présente une texture assez prononcée à l'état initial. Cette texture est due aux étapes qui précèdent la mise en solution du Ti-24Nb. Il est bien connu que le traitement de mise en solution à une température au dessus du transus β suivie par une trempe à l'eau implique la formation de la martensite auto-accommodante pour les alliages β-métastable.

Cependant, dans notre cas, les étapes précédentes et plus particulièrement la déformation à froid réalisée avant le traitement de mise en solution a influencé la formation des variantes de martensite durant la trempe. En effet, la déformation à froid a favorisé la croissance sous contrainte de variantes bien orientées par rapport aux efforts imposés. Ensuite, durant le traitement thermique, la réversion en austénite de cette martensite orientée se produit en respectant les relations d'orientation existantes entre les deux phases, ce qui influence la recristallisation des grains β en induisant une texture particulière. Cette recristallisation va influencer à son tour la formation de la martensite durant la phase de trempe depuis le domaine β. Il est raisonnable de conclure que cette texture que présente la phase martensitique est héritée de la texture de recristallisation de la phase β.

Des observations similaires concernant l'effet de la déformation à froid sur la formation d'une texture héritée après un traitement thermique ont été soulignées dans d'autres travaux sur le titane pur commercial. L'étude de l'évolution de la texture au cours de la transformation de phase α→β→α a montré que la déformation à froid entraîne l'apparition d'une texture prononcée de la phase β ce qui entraine par la suite une texture héritée de la phase α grâce à la sélection des variantes (*Zhu et al., 2000 ; Gey and Humbert, 2002*).

On remarque que pour chacun des plans étudiés, une forte similitude est observée entre les figures de pôle. On remarque clairement que les régions contenant les pôles les plus intenses ont pratiquement la même localisation sur les figures de pôle à différentes déformations macroscopiques au cours du chargement, en revanche, l'intensité varie en augmentant la déformation imposée au cours de l'essai de traction. Ces évolutions sont maintenant discutées en détails.

Pour la figure de pôle $(022)_{\alpha''}$, la localisation des pôles les plus intenses est proche du centre de la figure de pôle, ce qui signifie que les plans $(022)_{\alpha''}$ sont parallèles à la surface de l'échantillon. A 2% de déformation imposée, le niveau d'intensité diminue significativement et d'autres pôles de faible intensité apparaissent à la position (ϕ= 170°, ψ= 57°), ce qui implique que certains des plans $(022)_{\alpha''}$ ne sont plus parallèles à la surface de l'échantillon. Une évolution similaire de l'intensité est notée aussi pour les figures de pôle $(111)_{\alpha''}$ et $(020)_{\alpha''}$. Les zones de forte intensité pour les figures de pôle $(111)_{\alpha''}$ et $(020)_{\alpha''}$ se trouvent pratiquement à la même position (ϕ= 0°, ψ= 33°) et restent inchangées en augmentant la contrainte appliquée.

En examinant la figure de pôle $(200)_{\alpha''}$, une augmentation significative de l'intensité tout au long de l'essai ; à l'état initial, une zone de faible intensité est observée à la position (ϕ= 90°, ψ= 10°), puis l'intensité des pôles a augmenté considérablement en augmentant la contrainte appliquée et atteint un maximum à 4,5% de déformation.

Après avoir étudié les figures de pôle, on s'aperçoit que pour une déformation faible de 1% correspondant au début du domaine II, aucun changement notable au niveau de la texture n'est à signaler. Cependant, pour les points de mesure suivants correspondant à la fin du domaine II et domaine III, la déformation implique un changement perceptible par rapport aux niveaux d'intensité.

L'évolution des rapports des intensités des figures de pôle en fonction des conditions de chargement est donnée par la figure IV-23. Le rapport des intensités est calculé par le ratio de l'intensité maximale et l'intensité minimale propre à chaque figure de pôle. L'évolution de l'intensité des pôles avec l'augmentation de la déformation appliquée prouve que la traction uniaxiale entraîne la formation ou la réversion de certaines variantes durant le chargement. L'augmentation du ratio est clairement observée pour (200) indiquant que la texture est encore renforcée durant la traction.

Il est également important de souligner qu'après la décharge de 4,5% de déformation, la distribution des pôles n'est plus concentrée sur une zone bien définie mais plutôt répandue et diffuse, ce qui indique qu'une rotation élastique des grains se produit en relâchant la contrainte appliquée.

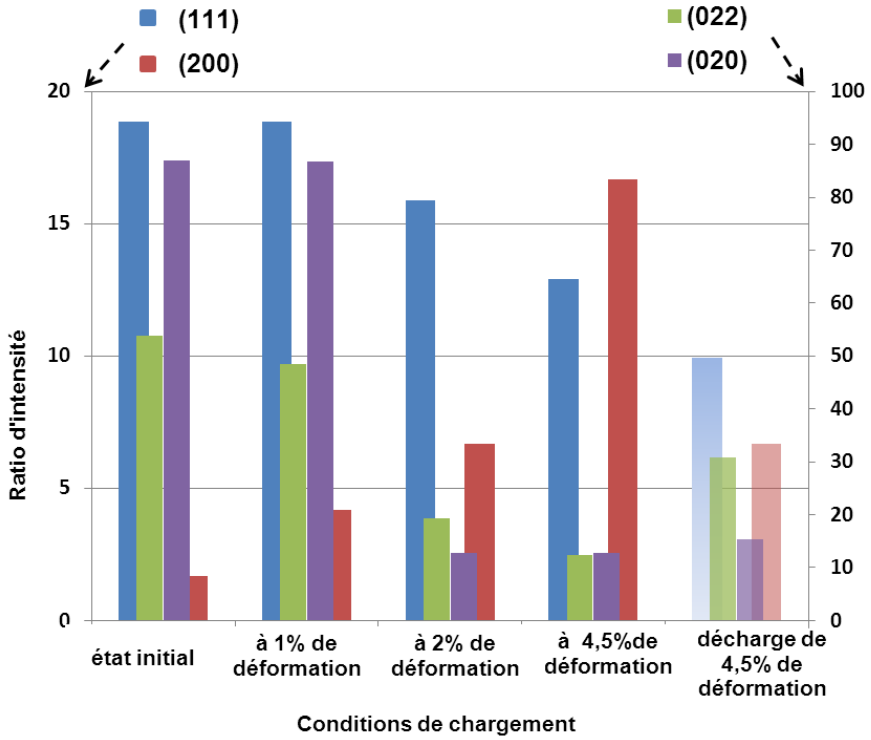


Figure IV-23. Evolution des intensités des figures de pôle $(020)_{\alpha''}$, $(111)_{\alpha''}$, $(022)_{\alpha''}$ et $(200)_{\alpha''}$ en fonction des différentes conditions de chargement.

IV.2.3.3 Déformation de la maille martensitique

Les balayages en θ-2θ réalisés aux différents points de chargement/déchargement permettent d'étudier la déformation de la maille martensitique au cours du cyclage. En plus des plans utilisés pour les mesures des figures de pôle, l'acquisition des profils est effectuée aussi pour les plans $(110)_{\alpha''}$ et $(112)_{\alpha''}$.

Les profils θ-2θ sont mesurés pour une position particulière (ϕ,ψ) qui est définie par une intensité maximale sur la figure de pôle. Les positions (ϕ,ψ) correspondant à chacun des pics ne sont pas les mêmes pour les différents points de mesure, elles se décalent en fonction de la déformation imposée. Il est nécessaire de les re-déterminer à chaque point de mesure. En partant des positions de référence (déterminées à l'état non déformé), on réalise des balayages en ϕ et en ψ afin de retrouver la nouvelle position correspondante à l'intensité maximale du rayonnement X. Cette étape d'optimisation de position est réalisée manuellement pour chaque point de mesure.

On présente, pour exemple par la figure IV-24, les profils θ-2θ obtenus pour le plan $(111)_{\alpha''}$. Un décalage angulaire est clairement observé entre l'état initial et les autres états mais aussi entre l'état de chargement et l'état de déchargement pour un même cycle de la courbe de traction. Ce décalage peut être attribué à la distorsion de la maille martensitique au cours du cyclage. On va étudier par la suite la déformation de la maille ainsi que l'évolution des paramètres de la maille en se basant sur ces profils.

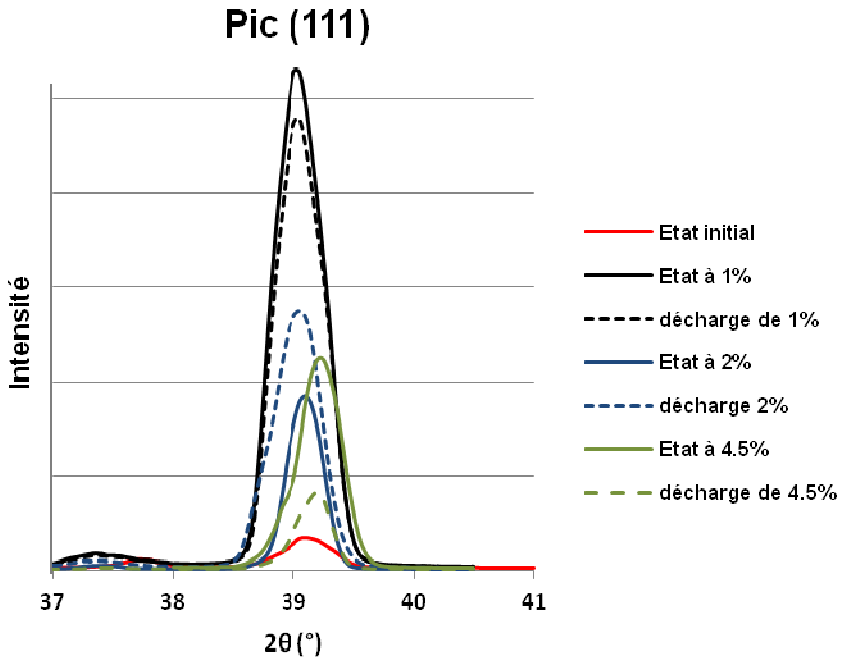


Figure IV-24. Décalage angulaire du pic (111) au cours du cyclage.

A partir de ces profils θ-2θ, les angles de diffraction θ_{hkl} (ou angles de Bragg) sont déterminés pour chaque pic et pour chaque état de chargement. Les distances interréticulaires entre les différents plans (hkl) correspondant aux différents états chargement / déchargement

sont alors calculées en utilisant la loi de Bragg (*Giacovazzo et al., 2002*) :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2.sin\theta_{hkl}}$$

Les paramètres de la maille martensitique (a, b et c) sont par la suite calculés en considérant les distances interréticulaires grâce à une macro sur Excel en utilisant la formule suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$ (h,k,l les indices de Miller)

L'évolution des paramètres de maille durant les cycles charge-décharge est donnée par la figure IV-25. Les symboles creux et pleins apparaissant sur la courbe correspondent respectivement aux paramètres de la maille martensitique à la charge et la décharge.

Une tendance visible d'évolution peut être observée à partir de cette figure. En considérant uniquement les états de chargement, on note que les paramètres a et c diminuent et que le paramètre b augmente avec la déformation imposée, ce qui indique qu'au cours de la déformation, la maille martensitique se contracte le long des axes x et z et se dilate le long de l'axe y.

Si on compare l'évolution de ces paramètres lors des différents cycles, on remarque qu'ils restent pratiquement constants entre la charge et la décharge à 1% de déformation, alors qu'une évolution plus marquée se produit à des déformations imposées plus importantes.

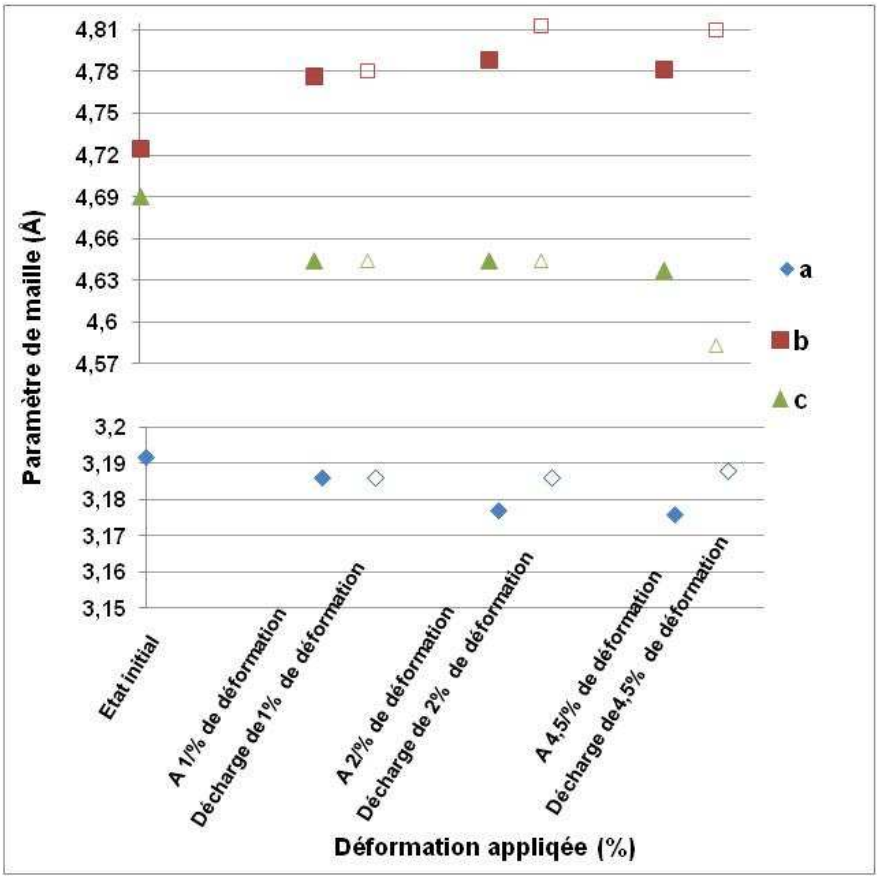


Figure IV-25. Evolution des paramètres de maille de la phase martensitique au cours du chargement cyclique.

La déformation de la maille a été également calculée en se basant sur les profils θ-2θ, en utilisant la formule suivante :

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{d_{hkl} - d^0_{hkl}}{d^0_{hkl}}$$

Où d^0_{hkl} est la distance interréticulaire entre les différents plans (hkl) à l'état initial.

L'évolution de la déformation de la maille suivant différents plans est donnée par la figure IV-26. Cette évolution est différente selon les plans ; une large déformation est notée suivant le plan (020) ce qui indique que la direction [020] est proche de la direction de traction. Une déformation négative et progressive selon le plan (200) implique que la direction [200] est proche de la direction transverse. Ces constatations sont cohérentes avec la dilatation suivant l'axe y et la contraction suivant l'axe x.

La variation de la déformation de la maille indique qu'une réorientation des grains se produit au sein du matériau au cours de la déformation en traction.

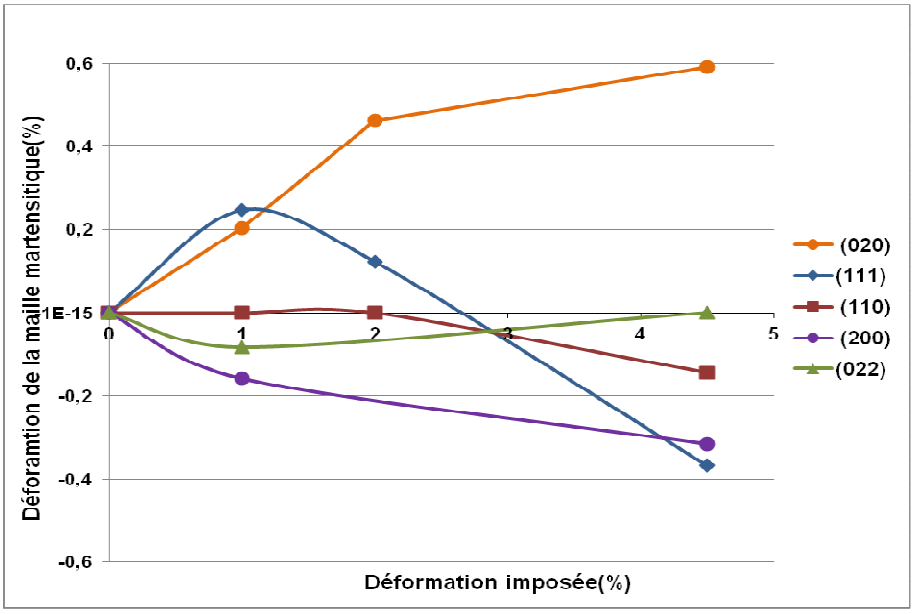


Figure IV-26. Déformation de la maille martensitique suivant différents plans en fonction de la déformation imposée durant l'essai de traction in-situ.

Conclusions

Les mécanismes de déformation mis en jeu dans le cas d'un chargement en traction uniaxiale ont été étudiés pour les alliages Ti-24Nb et Ti-26Nb. Leur identification est indispensable pour expliquer le comportement mécanique propre à chaque alliage.

Pour l'alliage superélastique Ti-26Nb, présentant une microstructure monophasée β à température ambiante, l'évolution de la transformation martensitique induite sous contrainte a été étudiée au cours du chargement cyclique grâce à des mesures in-situ en DRX. L'apparition des pics de la phase martensitique (domaine II) ainsi que l'augmentation de son intensité au cours du chargement confirment clairement la déformation par transformation martensitique pour cet alliage et l'augmentation de la quantité de martensite sous chargement. La transformation inverse a été mise en évidence à partir de la diminution de l'intensité des pics de la phase martensitique à la décharge. L'intensité des pics de la martensite résiduelle obtenue après la décharge augmente avec le nombre de cycles effectués indiquant la stabilisation de la martensite au cours de la déformation cyclique. La stabilisation de cette martensite induite sous contrainte est à l'origine de la déformation résiduelle observée au cours du chargement cyclique.

La déformation par maclage est un mécanisme de déformation présent dans cet alliage qui intervient au domaine III (courbe de traction de la figure IV-4). Une étude MEB/EBSD a permis d'identifier deux systèmes de maclage $\{112\}_\beta<111>_\beta$ et $\{332\}_\beta<113>_\beta$ avec une dominance pour le deuxième système qui est caractéristique des alliages présentant une phase β métastable. Une étude basée sur la loi de Schmid et adaptée au maclage a été réalisée afin d'évaluer la prédiction de cette loi pour la sélection des variantes activées pour cet alliage. Après une analyse statistique sur une centaine de grains, cette approche s'avère efficace pour prédire la variante susceptible de s'activer pour un système de maclage donné.

On représente par la figure IV-27 le diagramme résumant les mécanismes de déformation entrant en jeu en fonction de la déformation imposée dans le cas de traction uniaxiale pour l'alliage Ti-26Nb.

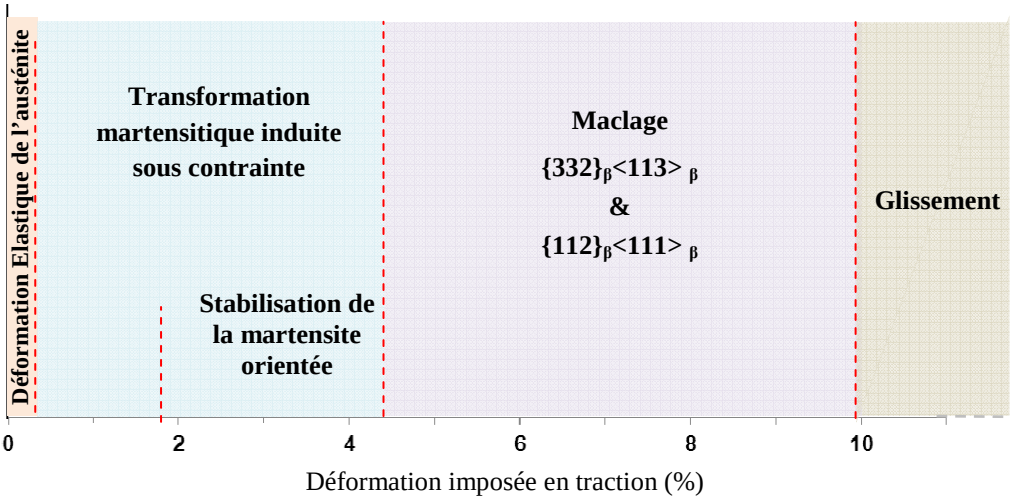


Figure IV-27. Diagramme mettant en évidence les mécanismes de déformation entrant en jeu en fonction de la déformation imposée dans le cas de traction uniaxiale pour l'alliage Ti-26Nb.

Dans le cas de l'alliage Ti-24Nb purement martensitique à température ambiante, il a été nécessaire de procéder différemment pour identifier les mécanismes de déformation. Des essais de traction in situ avec des cycles charge/décharge couplés avec des observations microscopiques, des figures de pôle et des diffractogrammes θ-2θ à différents états de chargement ont permis de suivre l'évolution de la texture des variantes de martensite ainsi que la déformation de la maille martensitique sous chargement. Une corrélation entre les mécanismes de déformation identifiés et le comportement mécanique de cet alliage a pu être établie. Le mécanisme relatif au plateau à contrainte constante caractéristique du comportement mécanique est associé à la réorientation des variantes de la martensite qui étaient initialement sous forme auto-accommodante à l'état non déformé. Par la suite, la déformation par maclage intervient accompagné d'une augmentation de contrainte nécessaire pour accommoder la déformation. L'évolution de la déformation de la maille martensitique suivant différents plans indique que les directions [020] et [200] sont proches respectivement de la direction de traction et de la direction transverse. La maille martensitique subit une contraction le long de l'axe x et z et une extension le long de l'axe y au cours de la déformation en traction uniaxiale.

On représente par la figure IV-28 le diagramme résumant les mécanismes de déformation entrant en jeu en fonction de la déformation imposée dans le cas de traction uniaxiale pour l'alliage Ti-24Nb.

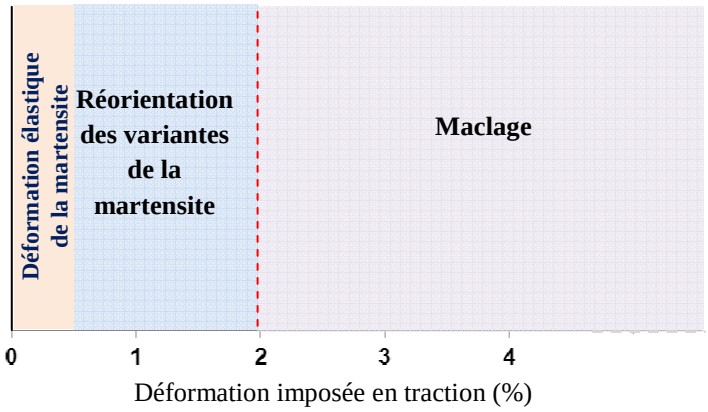


Figure IV-28. Diagramme mettant en évidence les mécanismes de déformation entrant en jeu en fonction de la déformation imposée dans le cas de traction uniaxiale pour l'alliage Ti-24Nb.

Les techniques expérimentales utilisées n'ont pas permis la caractérisation du mécanisme de déformation plastique par glissement. Une étude en MET serait plus appropriée.

Chapitre V

Optimisation des propriétés des alliages binaires

Table des matières

Introduction **118**

V.1 Stratégie d'optimisation **119**

V.2 Caractérisation après traitements thermomécaniques **120**

V.2.1 Comportement mécanique 120

V.2.2 Analyse microstructurale 123

V.3 Interprétation des résultats **128**

V.3.1 Rôle de l'affinement de la microstructure et des précipités 128

V.3.2 Effet des traitements nanostructurants sur la stabilité de la phase β 129

V.3.3 Rôle de la martensite α" sur l'évolution des propriétés 132

Conclusions **136**

Introduction

La performance des alliages de titane pour le biomédical est étroitement liée à leurs propriétés mécaniques. Il est nécessaire de disposer de matériaux possédant un bas module d'élasticité, un effet superélastique et des niveaux de contrainte assez élevés. Le tableau V-1 montre que les niveaux de résistance et l'effet superélastique obtenus dans l'état ST (état de référence) pour les deux alliages étudiés sont insuffisants.

Ce chapitre est consacré à l'amélioration des propriétés de ces alliages. Une stratégie basée sur des traitements thermomécaniques nano-structurants est adoptée dans le but d'optimiser le compromis entre les propriétés de résistance et de superélasticité tout en conservant un bas module apparent d'élasticité.

L'influence de ces traitements thermomécaniques sur le comportement mécanique est étudiée par des essais de traction avec un chargement cyclique. Une analyse microstructurale est réalisée par DRX et par des observations en MET afin d'identifier les phases présentes après ces traitements et préciser leur taille et morphologie. Les propriétés mécaniques et élastiques obtenues sont discutées et analysées en relation avec la microstructure engendrée. L'effet de ces traitements thermomécaniques, en particulier l'effet des précipités sur la stabilité de la phase β, est discuté ainsi que l'effet de la présence de la phase martensitique α" sur l'évolution des propriétés des deux alliages.

Tableau V-1. Caractéristiques mécaniques des alliages Ti-24Nb et Ti-26Nb à l'état de référence(ST).

	σ_c (MPa)	σ_y(MPa)	σ_{max}(MPa)	E (GPa)	ε_{rec} (%)	ε_{max} (%)
Ti-24Nb	160	250	440	50	0,55	32
Ti-26Nb	80	300	420	45	1	20

V.1 Stratégie d'optimisation

Dans ce chapitre, une stratégie d'optimisation est définie dans le but d'augmenter la contrainte d'écoulement plastique et améliorer la superélasticité tout en conservant un bas module apparent d'élasticité. L'obtention de ce compromis, indispensable pour les applications médicales, nécessite de maitriser les caractéristiques clés de la microstructure telles que les phases constituantes, leur répartition ainsi que leur taille et morphologie. En vue d'optimiser la microstructure, le contrôle des différents paramètres de la stratégie est crucial. Il s'agit de durcir la matrice β sans pour autant augmenter le module d'élasticité.

La stratégie adoptée se base sur des traitements thermomécaniques qui combinent l'hyper-déformation à froid (état CW) et les traitements courts (ou "flash" thermique).

L'effet durcissant lié à la précipitation de la phase ω et/ou α au cours de traitement thermique isotherme a été étudié par de nombreux auteurs (*Kim et al., 2006 ; Guo et al., 2010 ; Ivasishin et al., 2008*), tout particulièrement sur des structures à l'état trempé (ST) et plus rarement sur des états écrouis (CW). L'utilisation des structures hyper-déformées avant les traitements thermiques ainsi que le temps très court du maintien isotherme représentent l'originalité de cette stratégie d'optimisation. Ce procédé de traitements thermomécaniques a fait l'objet d'un dépôt de brevet N°1160228 (2011). Cette stratégie est schématisée par la figure V-1.

L'intérêt de réaliser une hyper-déformation est double : d'une part, l'accumulation des défauts cristallins contribue à l'augmentation de la résistance et d'autre part, l'augmentation du nombre de sites de nucléation dans les structures hyper-déformées accélère les cinétiques de précipitation ce qui a pour effet de produire une répartition homogène de très fins précipités dans le matériau.

Deux températures ont été choisies pour réaliser les traitements thermiques : une basse température à 300°C et une température à 600°C. A travers ces traitements, on vise à obtenir une nanostructuration de la microstructure sous la forme de grains recristallisés très fins (traitement à 600°C) et une précipitation de phase oméga isotherme (traitement à 300°C).

Ces traitements sont réalisés pendant des temps courts de 10 min. Ce choix est adopté afin de limiter la présence des précipités α et/ou ω qui ont un effet néfaste sur les propriétés des alliages, en particulier, l'augmentation des valeurs du module apparent d'élasticité et la fragilité des matériaux (*Mantani and Tajima, 2006; Kim et al., 2006*). On note par CWA_{300} et $CWA_{600,}$ les échantillons ayant subi les traitements thermiques à 300°C et à 600°C, respectivement.

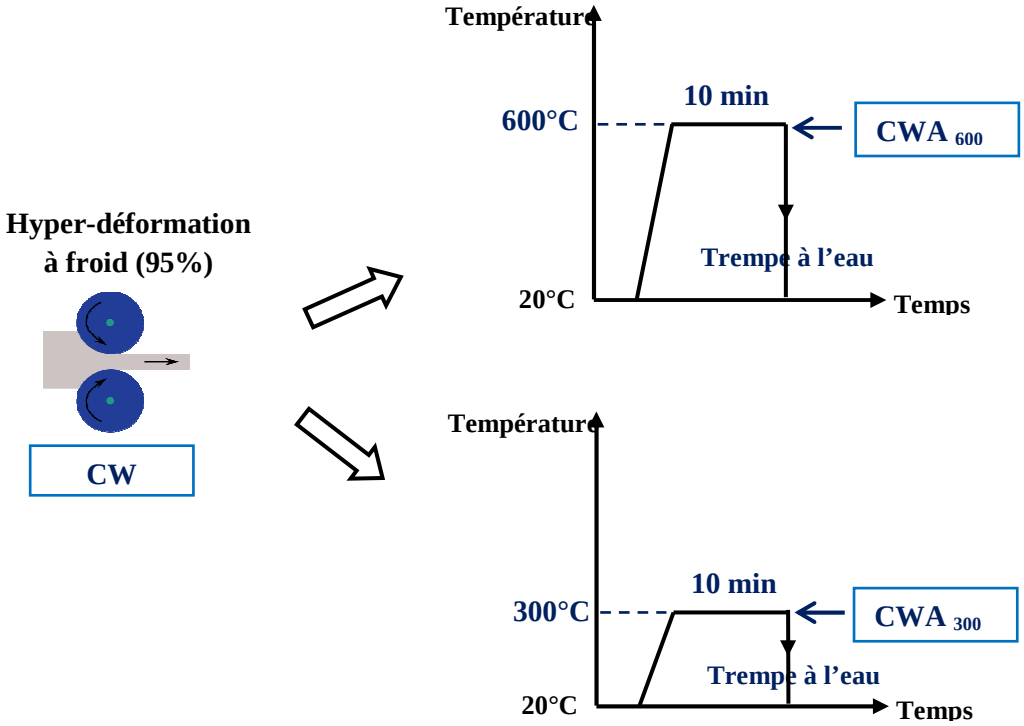


Figure V-1. Traitements thermo-mécaniques d'optimisation.

V.2 Caractérisation après traitements thermomécaniques

V.2.1 Comportement mécanique

On s'intéresse dans cette section à l'influence des traitements thermomécaniques courts sur le comportement mécanique. On présente par la figure V-2, les courbes de traction avec des cycles charge-décharge des alliages Ti-26Nb et Ti-24Nb à l'état CW. Une augmentation significative de la résistance maximale est observée comparée à l'état de référence (ST). Sa valeur est égale à 835MPa et 800MPa pour les alliages Ti-26Nb et Ti-24Nb, respectivement. Le module apparent d'élasticité est sensiblement identique à celui déterminé à l'état de référence ST (soient 45 et 50 GPa). La ductilité diminue, elle est respectivement de 5,5% et 7,5% pour Ti-26Nb et Ti-24Nb. Il est généralement admis que ce sont les défauts tels que les joints de grains et les dislocations introduits dans le matériau au cours de la forte déformation à froid imposée aux échantillons qui sont à l'origine de l'augmentation des contraintes et la diminution de la ductilité (*Valiev et al., 2003 ; Matsumoto et al., 2007*).

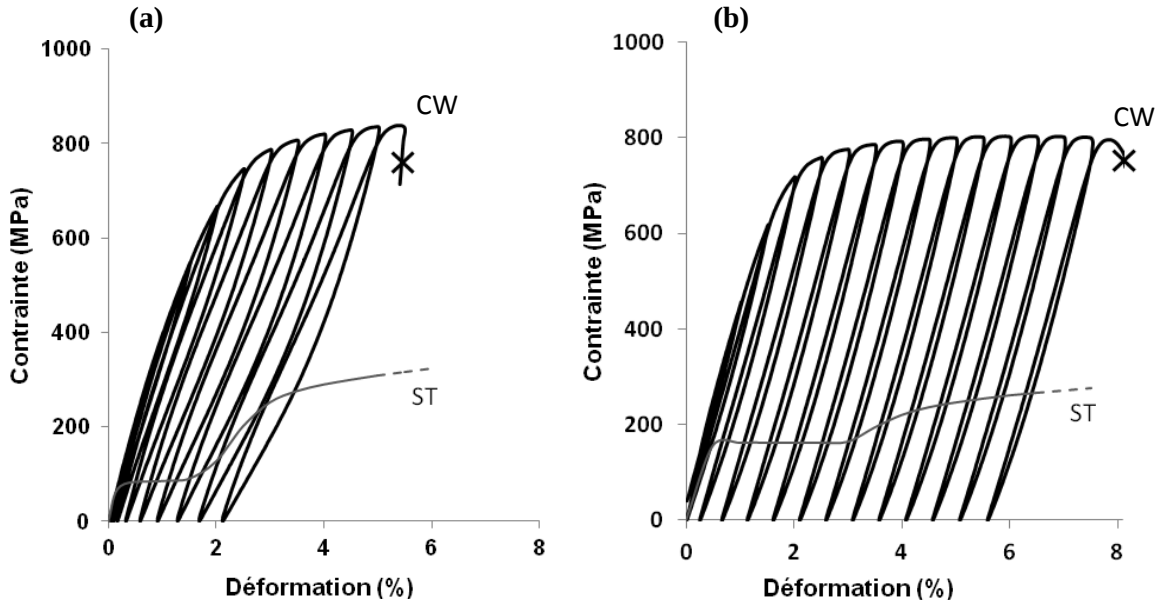


Figure V-2. Courbes de traction après déformation à froid (CW): (a) Ti-26Nb et (b) Ti-24Nb. Comparaison avec les réponses obtenues à l'état ST.

On présente respectivement par la figure V-3 et la figure V-4, les courbes de traction obtenues pour un chargement cyclique des alliages Ti-26Nb et Ti-24Nb après les traitements thermomécaniques "flash". Pour une meilleure visibilité, les premiers cycles sont présentés séparément dans des cartouches. D'après l'allure de ces courbes, on remarque que les traitements "flash" influent fortement sur la réponse mécanique de ces alliages.

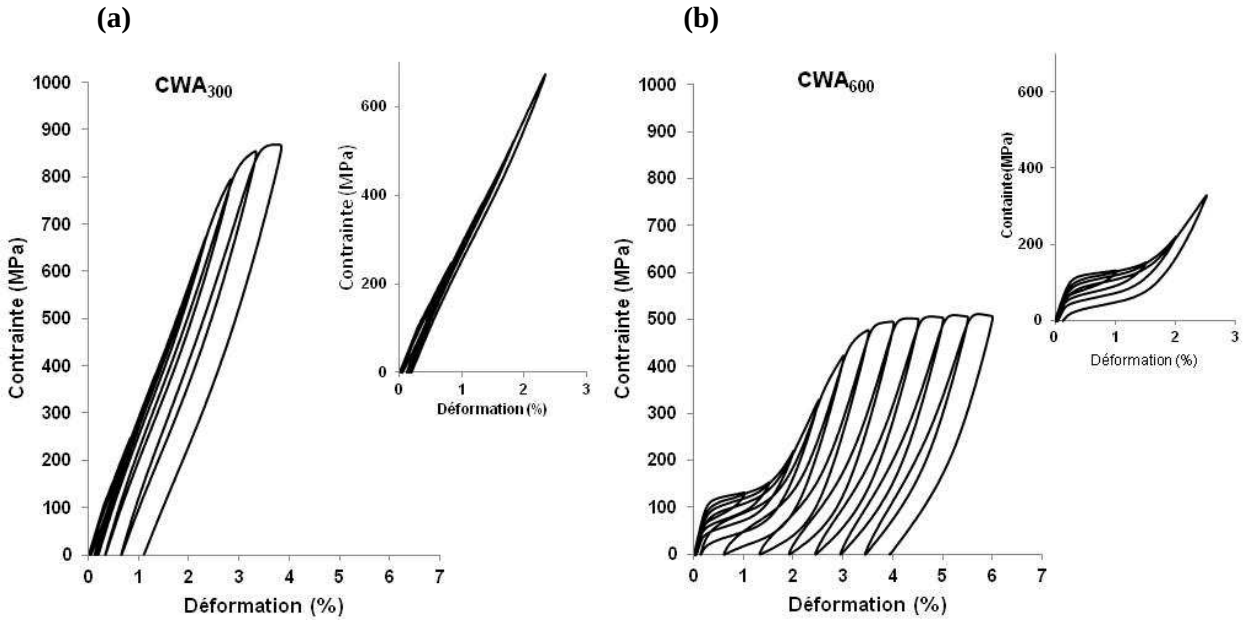


Figure V-3. Courbes de traction de l'alliage Ti-26Nb après traitements thermomécaniques à (a) 300°C-10min et (b) 600°C-10min. Les premiers cycles sont présentés dans des cartouches.

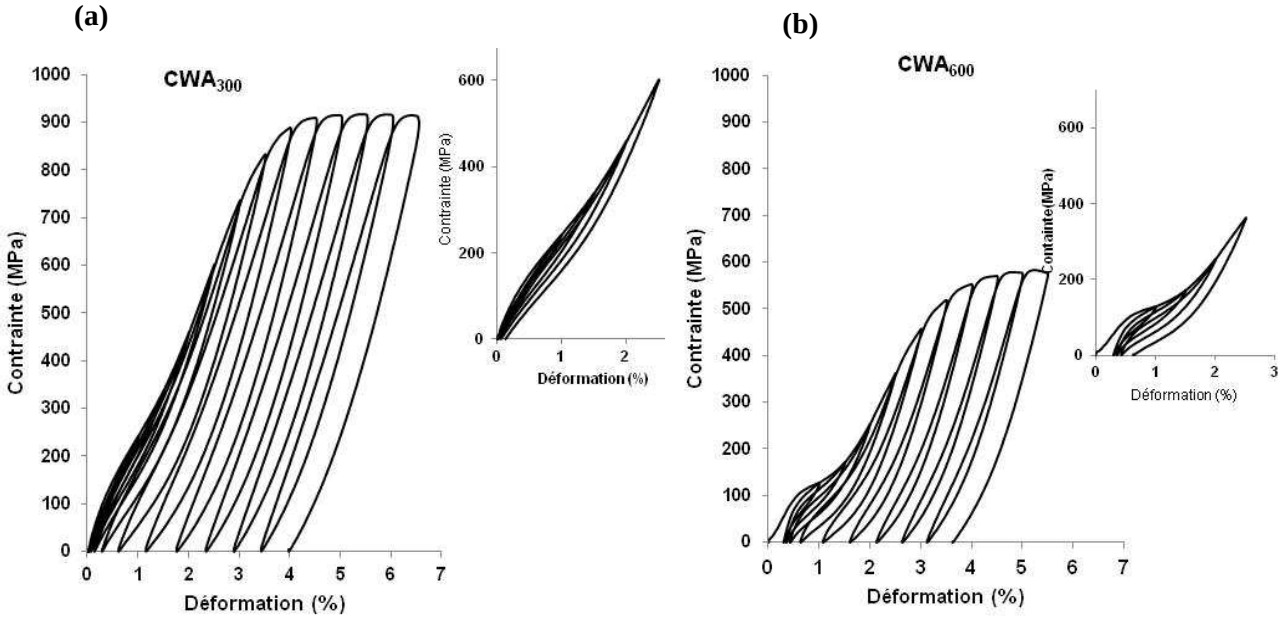


Figure V-4. Courbes de traction de l'alliage Ti-24Nb après traitements thermomécaniques à (a) 300°C-10min et (b) 600°C-10min. Les premiers cycles sont présentés dans des cartouches.

Le traitement à 300°C pendant 10 min apparaît efficace pour augmenter la résistance maximale qui atteint 870 MPa et 915 MPa pour le Ti-26Nb et le Ti-24Nb, respectivement (Figure V-3(a) et figure V-4(a)). On remarque également que ce traitement améliore significativement la recouvrance de forme après décharge, on note jusqu'à 2,5% de déformation recouvrable pour les deux alliages. L'augmentation de la contrainte critique de l'écoulement plastique contribue à l'amélioration de la recouvrance de forme et à la stabilisation du comportement superélastique. Le traitement à 600°C réduit la résistance maximale par rapport à l'état CW (Figure V-3(b) et figure V-4(b)). Cependant, les valeurs obtenues (510MPa pour le Ti-26Nb et 580MPa pour le Ti-24Nb) restent supérieures à celles de l'état de référence. Ce résultat est cohérent puisqu'à 600°C, le réarrangement des défauts introduits par la déformation à froid peut se produire. Ce traitement permet aux deux alliages de retrouver un comportement superélastique présentant le phénomène de 'double yielding' (Figure V-3(b) et figure V-4(b)).

On observe que ces traitements thermomécaniques "flash" réduisent également très sensiblement les modules apparents d'élasticité des deux alliages étudiés. Le tableau V-2 présente les valeurs des modules apparents d'élasticité pour les échantillons CWA_{300} et CWA_{600}. Les valeurs du module apparent d'élasticité sont déterminées en mesurant la pente de la tangente à l'origine de la courbe de traction. Pour l'état CWA_{300}, une valeur de 35GPa est obtenue pour les deux alliages. Une valeur de 20GPa est même obtenue pour l'alliage Ti-24Nb à l'état CWA_{600}. L'obtention de cette valeur sera discutée dans la section suivante.

Tableau V-2. Les valeurs du modules apparent d'élasticité des échantillons CWA_{300} et CWA_{600}.

E (GPa)	CWA_{300}	CWA_{600}
Ti-24Nb	35	20
Ti-26Nb	35	45

Des propriétés intéressantes sont ainsi obtenues, combinant une résistance maximale élevée, une déformation recouvrable de l'ordre de 2,5% et des faibles valeurs du module apparent d'élasticité pour les deux alliages grâce à ces traitements thermomécaniques.

V.2.2 Analyse microstructurale

Des mesures en DRX sont réalisées sur les différents échantillons à l'état CWA_{300} et CWA_{600} afin d'identifier les phases présentes après les traitements "flash". Les profils des diffractogrammes intégrés obtenus sont présentés par la figure V-5.

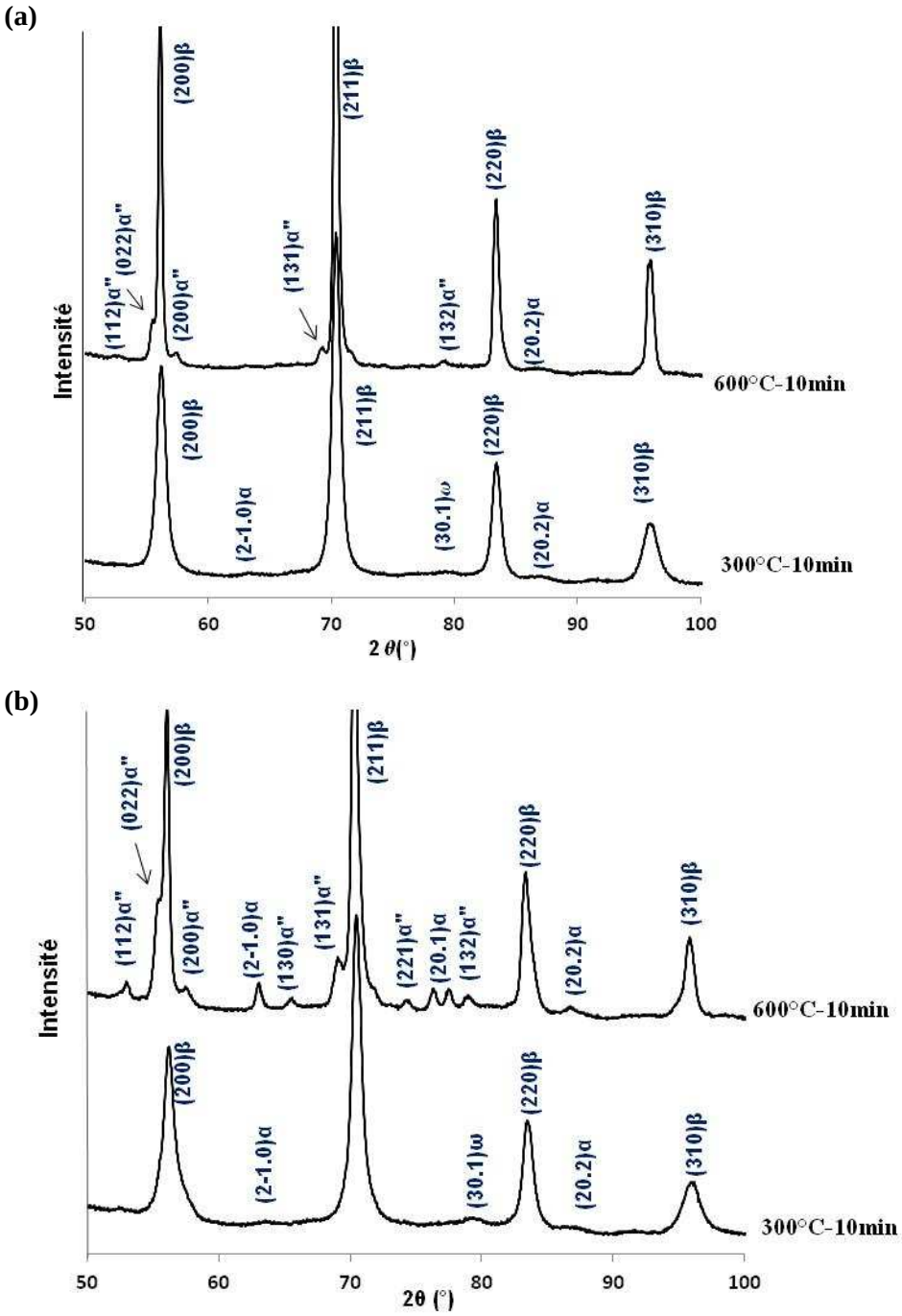


Figure V-5. Diffractogrammes obtenus après les traitements thermomécaniques "flash" pour les deux alliages : (a) Ti-26Nb et (b) Ti-24Nb.

Les diffractogrammes réalisés après le traitement thermique "flash" à 300°C révèlent une présence majoritaire de la phase β pour les deux alliages. Quelques pics correspondants aux phases α et ω sont détectés mais leur faible intensité indique que la fraction volumique de ces précipités est faible. Ces résultats montrent qu'une réversion de la martensite α", induite sous contrainte lors de la déformation à froid pour l'alliage Ti-26Nb ou présente à température ambiante dans le cas du Ti-24Nb, se produit lors de ce traitement court à basse température. A l'état CWA_{600}, le diffractogramme réalisé sur le Ti-26Nb révèle que la phase β coexiste avec une présence limitée de la phase martensitique α" et une faible précipitation de la phase α. Pour l'alliage Ti-24Nb, les mêmes phases sont détectées avec une présence plus marquée de la phase martensitique α" (estimée à 40%) et de la phase α (estimée à 10% par une analyse quantitative du diffractogramme).

La figure V-6 présente le diagramme d'équilibre des alliages binaires Ti-Nb (Okamoto, 2002) qui résume deux études antérieures (Murray, 1987; Zhang, 2001). L'étendue du domaine de stabilité des phases n'est pas le même pour les deux études comme l'indique la figure (Ligne continue évaluée par Mur en 1987 et Ligne discontinue évaluée par Zha en 2001). Il est difficile à partir de ce diagramme de déterminer avec certitude les phases d'équilibre à 600°C pour les alliages Ti-24Nb et Ti-26Nb (lignes en couleur rouge).

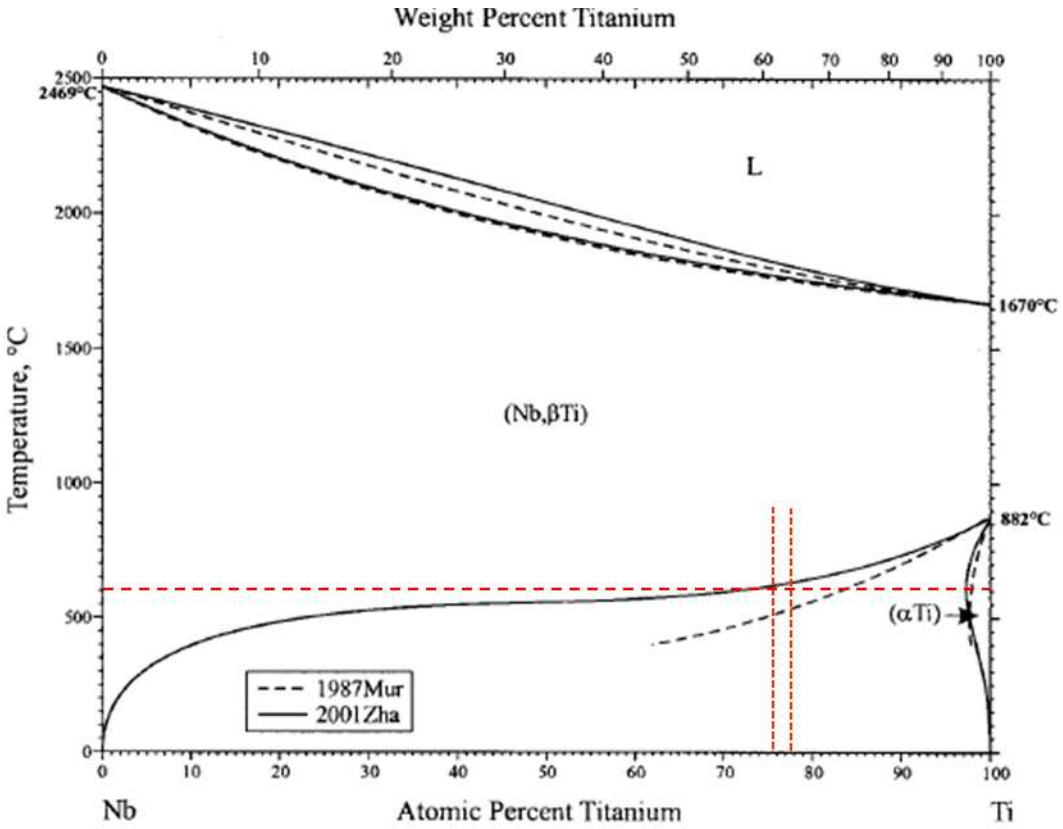


Figure V-6. Diagramme d'équilibre des alliages binaires (Okamoto, 2002)

L'étude réalisée en DRX est complétée par une étude en MET afin d'analyser plus en détails la microstructure engendrée par les traitements flashs et d'examiner la morphologie et la taille des phases constituantes. Les lames minces pour les observations en MET sont préparées selon la procédure décrite dans la section II.2.4. Ces résultats sont présentés par les figures V-7 et V-8 pour l'alliage Ti-24Nb et par les figures V-9 et V-10 pour l'alliage Ti-26Nb après les traitements à 600°C et à 300°C pendant 10 min, respectivement.

Une structure formée de grains β très fins avec une taille comprise entre 100 et 200 nm est observée pour les deux alliages après le traitement à 600°C pendant 10min (Figure V-7(a) et figure V-9(a)). Les images MET en champ clair (Figure V-7(b) et figure V-9(b)) montrent la présence de variantes de martensite α" à l'intérieur des grains β. Pour l'alliage Ti-26Nb, la présence de précipités α et ω est mise en évidence à partir du cliché de diffraction avec l'axe de zone $[110]_\beta$ (Figure V-9). La faible intensité des taches de diffraction correspondantes confirme que la fraction volumique de ces précipités est faible. Pour l'alliage Ti-24Nb, la phase α est observée sous forme de plaquettes (Figure V-7(c)). Leur nature est confirmée par les taches de diffraction caractéristiques sur le cliché de diffraction selon l'axe de zone $[111]_\beta$ (Figure V-7(c)).

Après le traitement thermique à 300°C pendant 10 min, on observe clairement un changement irrégulier de contraste du à la distorsion du réseau cristallographique (Figure V-8(a) et figure V-10(a)) pour les deux alliages. Le sens du laminage reste marqué après le traitement thermique dans le cas de l'alliage Ti-26Nb. L'aspect diffus des taches correspondantes à la phase ω sur le cliché de diffraction selon l'axe de zone $[110]_\beta$ (montrées par des flèches sur les figures V-8(a) et V-10(a)) et leur faible intensité indique une faible fraction volumique. L'image en champ sombre réalisée en sélectionnant une tache correspondante à la phase ω permet de visualiser ces précipités (Figure V-10(c)). Ces précipités ont une morphologie ellipsoïdale et ils sont de taille nanométrique comprise entre 10 et 30 nm.

Cette analyse microstructurale en DRX et en MET a permis d'identifier les phases présentes suite aux traitements flashs. Elle a également permis de mettre en évidence la précipitation des phases α et ω dans les deux alliages et de préciser leurs tailles et morphologies.

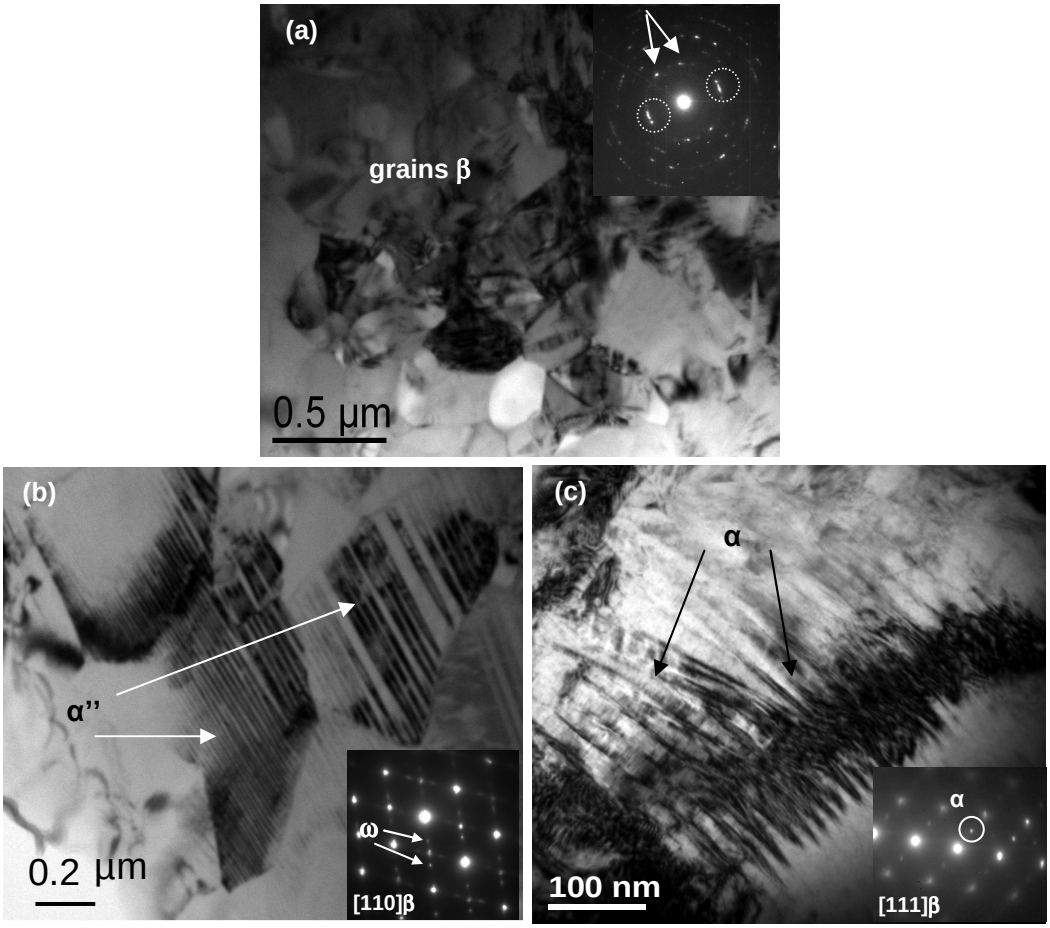


Figure V-7. Images MET de l'alliage Ti-24Nb après un traitement thermique à 600°C pendant 10 min: (a) image en champ clair montrant des grains β ultra fins et le cliché de diffraction correspondant, (b) image en champ clair mettant en évidence la présence de la phase martensitique α" et cliché de diffraction selon l'axe de zone $[110]_\beta$ et (c) image en champ clair montrant des plaquettes de la phase α et le cliché de diffraction selon l'axe de zone $[111]_\beta$.

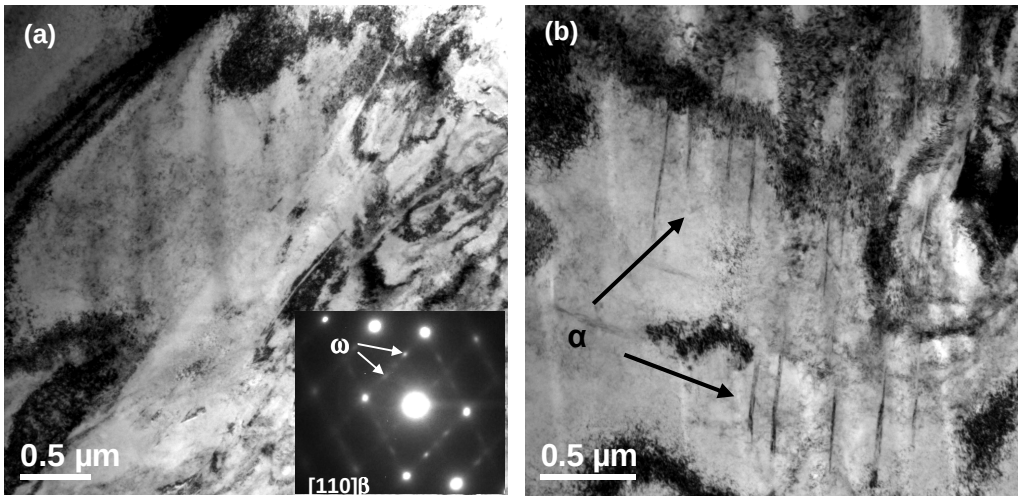


Figure V-8. Images MET de l'alliage Ti-24Nb après un traitement thermique à 300°C pendant 10 min: (a) image en champ clair montrant la microstructure obtenue et le cliché de diffraction correspondant et (b) image en champ clair montrant des plaquettes de la phase α.

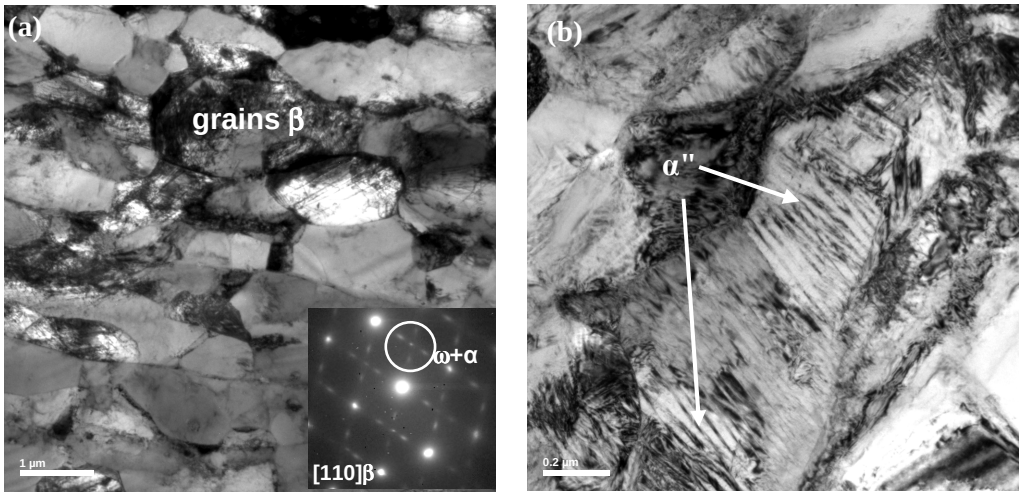


Figure V-9. Images MET de l'alliage Ti-26Nb après un traitement thermique à 600°C pendant 10 min: (a) image en champ clair montrant des grains β très fins et le cliché de diffraction selon l'axe de zone $[110]_\beta$ et (c) image en champ clair montrant la présence de la phase α".

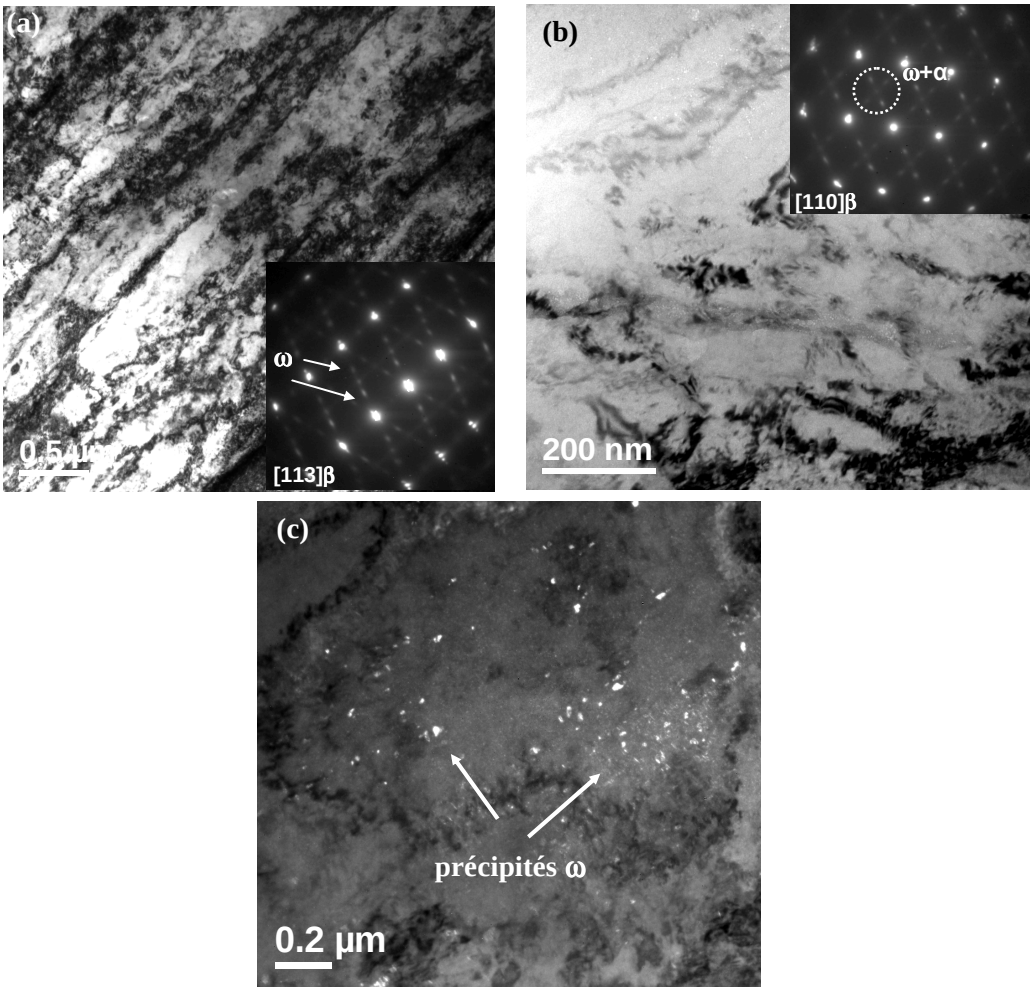


Figure V-10. Images MET de l'alliage Ti-26Nb après un traitement thermique à 300°C pendant 10 min: (a) image en champ clair mettant en évidence le sens du laminage, (b) image en champ clair et le cliché de diffraction selon l'axe de zone $[110]_\beta$ et (c) image en champ sombre montrant les précipités nanométriques de la phase ω.

V.3 Interprétation des résultats

On a montré dans la section précédente que la stratégie d'optimisation employée permet d'améliorer la superélasticité, d'augmenter les seuils de contrainte tout en produisant une baisse significative du module apparent d'élasticité. L'étude en DRX et les observations en MET ont permis de décrire finement la microstructure après ces traitements (les phases présentes, leur taille et morphologie). On s'intéresse dans ce qui suit à établir une corrélation entre la microstructure engendrée et les propriétés mécaniques obtenues.

V.3.1 Rôle de l'affinement de la microstructure et des précipités

L'hyper-déformation à froid augmente fortement la densité des défauts cristallins (dislocations et joints de grains) dans le matériau. La multiplication des joints de grains freine le mouvement des dislocations ce qui contribue à l'augmentation du niveau de contraintes à l'état CW comparé à l'état de référence. Il est également montré que le nombre de sites de nucléation augmente dans les échantillons hyper-déformés ce qui accélère les cinétiques de précipitation (*Chaudhuri and Perpezko, 1994; Tsuji and al., 2004*).

Après l'hyper-déformation, on est en présence d'une structure biphasée β et α" induite sous contrainte pour l'alliage Ti-26Nb et une structure martensitique très déformée pour l'alliage Ti-24Nb. En plus des défauts introduits, la multiplication des interfaces entre les deux phases ou entre les variantes de martensite influe sur la recristallisation lors des traitements thermiques et donne naissance à des grains très fins suite à la réversion de la phase α" en phase β pendant le maintien isotherme à 600°C. Cette recristallisation assistée par transformation de phase a déjà été constatée dans d'autres travaux (*Li et al., 2008b ; Sun et al., 2011*).

L'influence de la taille de grains sur les propriétés mécaniques est traduite par la loi Hall et Petch. Cette loi établit une relation entre la réduction de la taille des grains et l'augmentation de la limite élastique (*Petch, 1953*). Cet effet de taille de grains a été observé dans plusieurs travaux (*Laheurte et al., 2005 ; Bhattacharjee et al., 2007 ; Paradkar et al., 2009*). Dans le cas de nos alliages, on observe qu'à l'état CWA_{600}, la contrainte d'écoulement plastique σ_y (définie au chapitre III) est de 500MPa et 480MPa respectivement pour le Ti-24Nb et Ti-26Nb. Ces valeurs sont nettement supérieures à celles obtenues à l'état de référence ST (Tableau V-1).

Après le traitement à 600°C, la recristallisation des grains β s'accompagne d'une précipitation des phases α et ω. Pour l'alliage Ti-24Nb, la température M_s étant située au dessus de la température ambiante, la phase martensitique α" se forme lors du refroidissement rapide par trempe. Pour l'alliage Ti-26Nb, la présence de la phase α" est attribué à l'effet de précipitation de la phase α. En effet, certains auteurs ont montré que la phase α capterait l'oxygène (élément alpha-gène) présente dans la phase β, (*Arockiakumar and Park, 2010*), ce qui a pour effet d'augmenter la température M_s (160K/at. %) (*Kim et al., 2005*). Par ailleurs, la précipitation de la phase α lors du maintien isotherme engendre un enrichissement de la matrice β en éléments bétagènes (*Hao et al., 2007; Kent et al., 2010; Sun et al., 2010c*). Cet

enrichissement implique une augmentation de la stabilité de la phase β et par conséquent une diminution de la valeur de la température M_s. Miyazaki et al. ont montré qu'une augmentation en Nb de 1 at .% engendre une diminution de la température M_s de 40K (*Miyazaki et al., 2006*). Le rôle de l'oxygène est bien supérieur à l'effet de l'enrichissement en éléments betagènes de la phase beta, ce qui pourrait expliquer la présence de martensite dans cet alliage après trempe.

Dans le cas des deux alliages étudiés, le traitement à 300°C réalisé sur les structures hyper-déformées engendre une réversion rapide de la phase martensitique α" en phase β. La température du traitement étant supérieure à la température A_f (qui est de 142°C pour Ti-24Nb et 17°C pour Ti-26Nb-Tableau III-5), la réversion se produit au cours du chauffage. Une faible proportion de précipités de la phase ω et α est également observée. Après refroidissement rapide depuis 300°C, la martensite α" n'est pas détectée pour les deux alliages (Figure V-8 a et figure V-10). On remarque que la structure est encore déformée après ce traitement (Figure V-8(a) et figure V-10(a)) et que les défauts introduits par déformation à froid persistent. Des études récentes ont montré qu'une densité élevée de dislocations annihile la formation de martensite lors du refroidissement (*Ma et al., 2011*). La précipitation de la phase ω durant le maintien isotherme a également pour effet de stabiliser la phase β (*Buenconsejo et al., 2009*).

V.3.2 Effet des traitements nanostructurants sur la stabilité de la phase β

On présente par la figure V-11, les diffractogrammes réalisés à l'état CWA_{300} et CWA_{600} pour l'alliage Ti-26Nb après rupture en traction (Figure V-3).

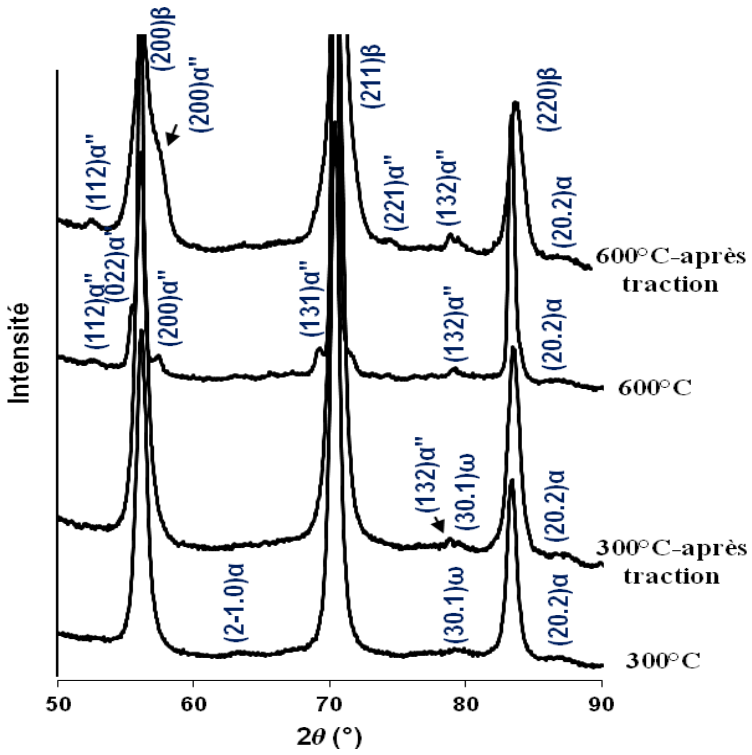


Figure V-11. Diffractogrammes réalisés à l'état CWA_{300} et CWA_{600} après rupture en traction pour l'alliage Ti-26Nb. Comparaison avec ceux réalisés avant déformation.

A l'état CWA_{300}, un seul pic de faible intensité correspondant à $(132)_{\alpha''}$ est détecté après déformation en traction dans le cas du Ti-26Nb. Cette observation suggère une augmentation significative de la contrainte nécessaire pour induire la transformation martensitique, ce qui implique que les mécanismes de déformation plastique sont en compétition avec la transformation martensitique lors de l'application du chargement. La stabilisation de la phase β ainsi qu'une structure encore déformée à l'état CWA_{300} engendre une modification du mécanisme de déformation activé par traction pour le Ti-26Nb. La transformation martensitique induite sous contrainte (mise en évidence à l'état ST) laisse place aux mécanismes de déformation plastique après le traitement à 300°C. L'occurrence des mécanismes de déformation plastique explique l'augmentation des niveaux de contrainte et la faible ductilité observée. Le changement des mécanismes de déformation est observé pour divers alliages de titane β suite à des traitements thermomécaniques et leur ordre d'activation dépend essentiellement de la stabilité de la phase β (*Grosdidier and Philippe, 2000; Sakaguch et al., 2004; Niinomi et al., 2008*).

A l'état CWA_{600}, l'augmentation de l'intensité des pics correspondants à la phase martensitique α'' après traction (Figure V-11) indique que la fraction volumique de cette phase augmente traduisant ainsi l'activation de la transformation martensitique induite sous contrainte lors du chargement en traction. Ce mécanisme de déformation est à l'origine de l'allure de la courbe de traction avec le "double yielding" (Figure V-3(b)). On remarque également que la valeur de la contrainte σ_c a augmenté de 40 MPa par rapport à l'état de référence pour l'alliage Ti-26Nb. Une taille des grains plus fine est à l'origine de cette augmentation. Bhattacharjee et al. ont également mis en évidence une augmentation de la contrainte σ_c quand la taille de grain diminue pour un alliage β de composition Ti–10V–2Fe–3Al (*Bhattacharjee et al., 2007*).

On présente par la figure V-12, les diffractogrammes réalisés à l'état CWA_{300} et CWA_{600} pour l'alliage Ti-24Nb après rupture en traction (Figure V-4).

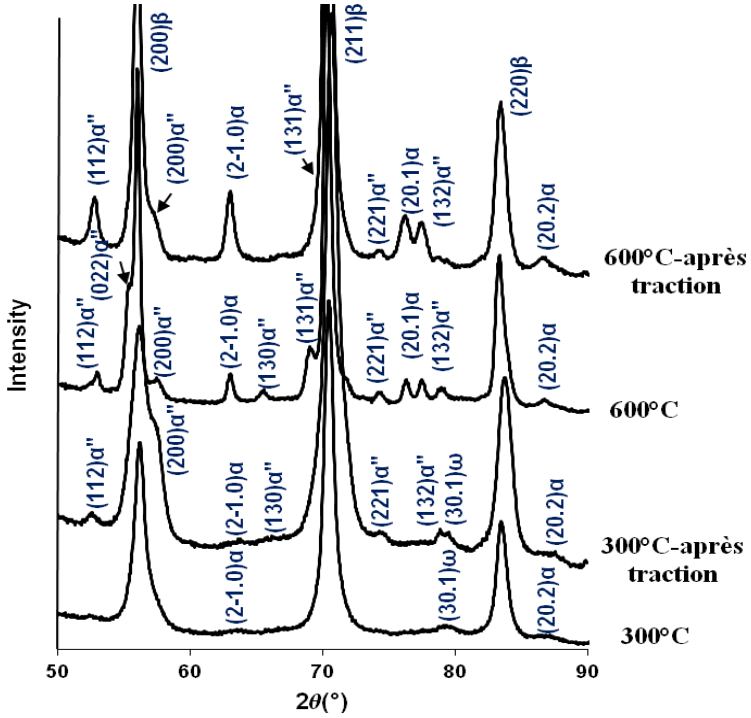


Figure V-12. Diffractogrammes réalisés à l'état CWA_{300} et CWA_{600} après rupture en traction pour l'alliage Ti-24Nb. Comparaison avec ceux réalisés avant déformation.

La présence de la phase martensitique est détectée après le traitement thermique à 600°C (Figure V-12). Une augmentation de la quantité de cette phase est observée à partir du diffractogramme réalisé après traction à l'état CWA_{600} (Figure V-12) indiquant ainsi qu'une partie de la phase β se transforme en phase martensitique α" sous chargement.

On remarque pour cet alliage que la première limite notée σ_c est d'environ 110MPa à partir de la courbe de traction (Figure V-4(b)). Cette valeur a diminué par rapport à celle relevée à l'état ST qui est égale à 160MPa (Figure III-24(b)-Chapitre III). Présentant une microstructure martensitique, cette limite correspond à l'état ST au début du palier décrivant la déformation par réorientation des variantes de martensite. A l'état CWA_{600}, en considérant la microstructure obtenue, deux mécanismes sont susceptibles de se produire : la transformation martensitique et la réorientation des variantes. D'une manière générale, si le mode de déformation dominant est la transformation martensitique, une recouvrance de forme totale est observée après le déchargement grâce à la réversion de cette transformation. Cependant, dans le cas de l'alliage Ti-24Nb, une faible déformation recouvrable est observée pour le premier cycle (Figure V-4(b)). Il est donc raisonnable de déduire que la déformation par réorientation se produit lors de ce premier cycle. Pour les cycles suivants, on retrouve l'effet superélastique lié à transformation martensitique induite sous contrainte. L'influence de ces mécanismes sera d'avantage discutée dans la section suivante.

V.3.3 Rôle de la martensite α" sur l'évolution des propriétés

L'évolution du module apparent d'élasticité ainsi que celle de la déformation recouvrable sont étudiées au cours du chargement mécanique pour les deux alliages à différents états ST, CW, CWA_{300} et CWA_{600}. Ces résultats sont donnés par la figure V-13 et figure V-14 correspondant respectivement à l'alliage Ti-26Nb et Ti-24Nb. A partir de cette étude, une corrélation a été établie entre les mécanismes de déformation activés et l'évolution des propriétés.

Pour l'alliage Ti-26Nb, à l'état ST, une diminution relativement importante du module est obtenue pendant les trois premiers cycles de traction (Figure V-13(a)). On a montré que cet alliage se déforme par transformation martensitique induite sous contrainte au cours de ces premiers cycles et la quantité de la martensite augmente avec l'augmentation de la déformation imposée (chapitre IV). La diminution du module apparent d'élasticité est donc en lien direct avec la formation de martensite α".

Au delà de 2,5% de déformation imposée, les valeurs du module apparent d'élasticité restent pratiquement constantes à 30GPa (±3GPa) où la déformation par maclage est mise en évidence en plus de la stabilisation de la martensite (chapitre IV). Une diminution plus significative du module apparent d'élasticité est observée à l'état CWA_{600} où les valeurs se stabilisent à 20GPa (±3GPa) à partir de 3,5% de déformation imposée.

Cette évolution du module n'est pas observée à l'état CWA_{300} où les valeurs sont quasiment constantes à 37GPa (±2GPa). A cet état, la transformation martensitique n'est pas observée pour cet alliage (Figure V-11).

Donc, on conclut que l'évolution du module apparent d'élasticité dépend fortement des mécanismes de déformation, la transformation martensitique de la phase β à la phase α" est accompagnée d'une diminution du module apparent d'élasticité et les valeurs se stabilisent avec l'occurrence des mécanismes de déformation plastique par maclage et la stabilisation de la martensite.

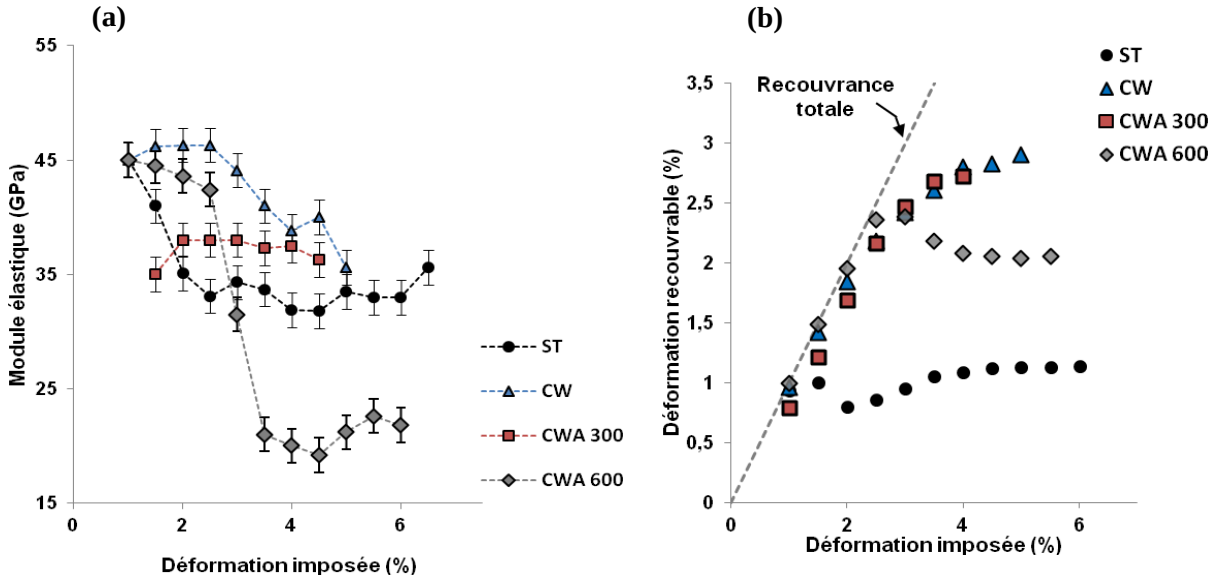


Figure V-13. Evolution des propriétés: (a) module apparent d'élasticité et (b) déformation recouvrable après chargement en traction de l'alliage Ti-26Nb pour les états ST, CW, CWA_{300} et CWA_{600}.

Pour l'alliage Ti-24Nb, une même tendance d'évolution des valeurs du module est observée (Figure V-14(a)). Cet alliage martensitique à l'état ST présente des valeurs constantes du module (50GPa) jusqu'à 2,5% de déformation imposée, ces premiers cycles de déformation correspondent au domaine de la réorientation des variantes de martensite. On observe par la suite une légère diminution du module qui se stabilise rapidement à 43GPa à partir de 3% de déformation imposée (Figure V-14(a)).

Il est important de souligner que cet alliage, possédant une microstructure martensitique à l'état ST et CW, présente des valeurs du module supérieures à celles obtenues à l'état CWA_{300} et CWA_{600} où la microstructure est biphasée constituée d'une phase majoritaire β et la phase martensitique α" en plus des faibles quantités de précipités. On peut donc considérer que le module apparent d'élasticité d'une structure martensitique est supérieur à celui d'une structure biphasée (β+α"). On observe, à l'état $CWA_{300,}$ une diminution de 10 GPa du module durant les premiers cycles, puis une stabilisation des valeurs suivie d'une légère augmentation aux derniers cycles.

Pour l'état CWA_{600}, une très faible valeur du module apparent d'élasticité de 20 GPa est obtenue au premier cycle. Une valeur d'environ 40 GPa est obtenue au deuxième cycle suivie d'une diminution significative du module jusqu'à une stabilisation à 25GPa à partir de 2,5% de déformation imposée (Figure V-14(a)).

Dans ce premier cycle, le module apparent d'élasticité est significativement bas. Cette valeur faible peut être expliquée par la nature de microstructure obtenue et plus spécifiquement la nature et la mobilité des interfaces. En effet, au cours de la déformation à froid, des variantes de martensite ayant des orientations préférentielles se forment. Durant le maintien isotherme à 600°C, la réversion de cette martensite orientée en phase β se produit en respectant les relations d'orientations entre ces deux phases, ce qui affecte la recristallisation des nouveaux grains β en induisant une texture particulière. La formation de la martensite durant le refroidissement rapide par trempe à partir de ces nouveaux grains β est affectée à son tour, ce qui implique que la martensite formée présente également des orientations préférentielles. Cet effet a déjà été observé au Chapitre IV pour l'état ST où la martensite obtenue après le traitement de mise en solution présente une texture. D'autre part, après traitement thermique de courte durée à 600°C, il subsiste des contraintes locales qui orientent la formation de martensite lors de la trempe. Cette martensite est susceptible de se réorienter sous faible charge.

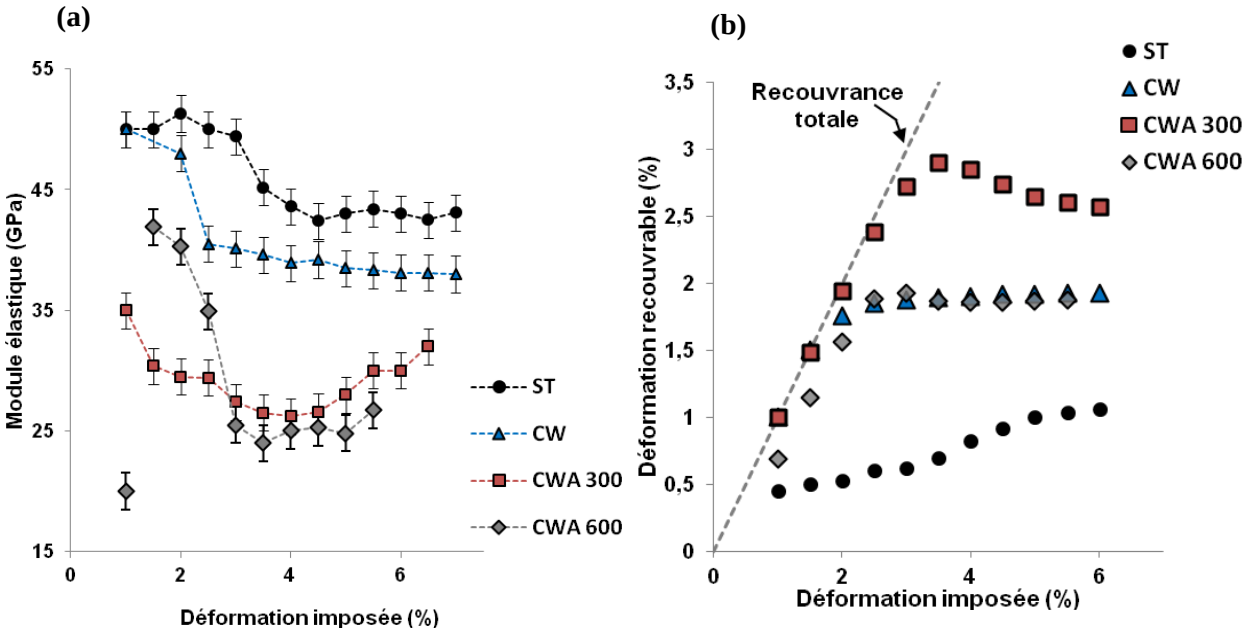


Figure V-14. Evolution des propriétés: (a) module apparent d'élasticité et (b) déformation recouvrable après chargement en traction de l'alliage Ti-24Nb pour les états ST, CW, CWA_{300} et CWA_{600}.

On remarque également que la déformation recouvrable est nettement améliorée par ces traitements thermomécaniques comparé à l'état ST (Figure V-13(b) et figure V-14(b)). La meilleure recouvrance de forme est obtenue pour l'alliage Ti-24Nb à l'état CWA_{300} avec une déformation recouvrable maximale de 2,7% pour 3% de déformation imposée. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans le Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials (*Elmay et al., 2013*).

Le temps court des traitements thermiques est un paramètre important dans cette stratégie d'optimisation. Certains travaux ont montré que le module apparent d'élasticité a tendance à croître en présence des précipités α et ω (*Majumdar et al., 2008 ; Hon et al., 2003 ; Banerjee et al., 2005*). Une classification du module $E_\beta<E_{\alpha''}<E_\alpha<E_\omega$ a été déduite pour les alliages de titane (*Majumdar et al., 2008 ; Sun et al., 2007*). Hon et al. ont fourni une estimation du module d'élasticité de la phase α et la phase ω en fonction de celui de la phase β tel que $E_\alpha = 1.5\ E_\beta$ et $E_\omega = 2.0\ E_\beta$ (*Hon et al., 2003*).

Pour nos alliages, la faible fraction volumique et la taille nanométrique des précipités n'ont pas influencé les valeurs du module apparent d'élasticité des alliages. En plus, les traitements thermiques réalisés sur des structures hyper-déformées permettent l'obtention des précipités très fins avec une répartition homogène dans le matériau. Ce résultat souligne l'importance de la durée très courte du traitement thermique.

La figure V-15 présente les diffractogrammes réalisés pour l'alliage Ti-24Nb après le traitement thermique à 600°C à différentes durées du maintien thermique: 10 min, 2h et 15h. On remarque clairement que la quantité de la martensite diminue avec l'augmentation de la durée du traitement thermique. Après 15h de maintien à 600°C, la phase martensitique n'est

plus détectée et la microstructure biphasée est constituée des phases β+α. La microstructure obtenue après 2h à 600°C est observée au MET (Figure V-16). Cette observation met en évidence les grains β ainsi que les précipités α beaucoup plus denses que ceux observés après le traitement à 600°C pendant 10 min.

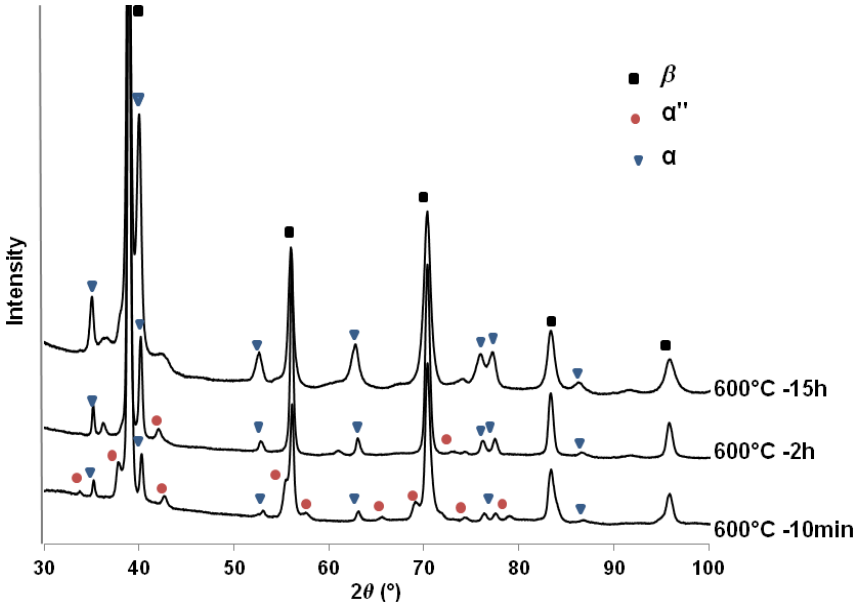


Figure V-15. Diffractogrammes réalisés après le traitement thermique à 600°C à différentes durées de maintien thermique : 10 min, 2h et 15h pour l'alliage Ti-24Nb.

En augmentant le temps du maintien thermique, on assiste à la dissolution de la phase ω isotherme et à la précipitation progressive de la phase α. Ce résultat confirme que la précipitation des phases α et ω est très sensible à la durée du traitement thermique.

Certains travaux ont observé une relation entre la précipitation de la phase ω lors des premiers stades de décomposition de la phase β et la précipitation d'une phase α très fine et dispersée en mettant en évidence un rôle précurseur de la phase ω isotherme dans la formation de la phase α (*Ohmori et al., 1998; Prima, 2000*).

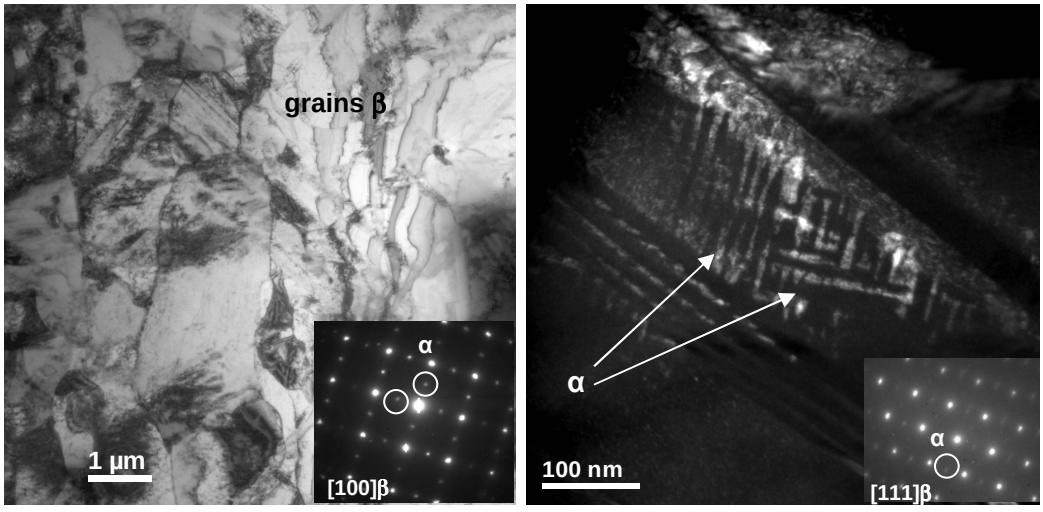


Figure V-16. Images MET de l'alliage Ti-24Nb après un traitement thermique à 600°C pendant 2h: (a) image en champ clair mettant en évidence les grains β et (b) image en champ sombre montrant les précipités nanométriques de la phase α et le cliché de diffraction selon l'axe de zone [111]β.

Conclusions

L'optimisation des propriétés des alliages de titane a été étudiée dans ce chapitre en employant une stratégie basée sur des traitements thermiques très courts appliqués à des structures hyper-déformées. L'affinement de la microstructure combiné à l'effet des précipités a permis d'obtenir des résultats intéressants combinant à la fois une résistance maximale élevée, une bonne recouvrance de forme et un faible module apparent d'élasticité. Les propriétés mécaniques sont étudiés en fonction de la microstructure engendrée analysée par DRX et MET.

L'augmentation de la stabilité de la phase β après les traitements thermomécaniques due à la présence des précipités (α+ω) a impliqué une modification des mécanismes de déformation activés. La transformation martensitique induite sous contrainte est le mécanisme dominant pour l'alliage Ti-26Nb à l'état de référence ST, ce mécanisme n'est plus présent après le traitement court à 300°C pendant 10 min et la déformation se produit par maclage ou par glissement. Cette modification influe d'une manière significative le comportement mécanique et les propriétés élastiques des alliages avec l'augmentation des niveaux de contrainte et l'amélioration de l'effet superélastique. Pour l'alliage Ti-24Nb (martensitique à l'état de référence), la stabilité de phase β a considérablement augmenté pour être retenue à température ambiante et constitué la phase majoritaire de la microstructure après ce traitement à 300°C. Ce traitement a permis de substituer le comportement caoutchoutique (réorientation des variantes à l'état ST) par un comportement superélastique (par transformation induite sous contrainte). Le traitement à 600°C pendant 10 min appliqué à des structures hyper-déformée a permis d'obtenir une microstructure formée de grains ultra-fins β (de l'ordre de 100 nm) avec la présence d'une faible fraction volumique de précipités (α+ω), ce qui a permis d'obtenir comportement superélastique avec le phénomène du 'double yielding' et une augmentation des limites d'écoulement plastique.

Le meilleur compromis des propriétés est obtenu pour l'alliage Ti-24Nb suite au traitement court à 300°C avec une résistance maximale de 900MPa, un effet superélastique intéressant (2,7% de recouvrance de forme) et un faible module de 35GPa.

L'étude de l'évolution des propriétés au cours du chargement cyclique a permis de mettre en évidence une corrélation entre l'évolution du module apparent d'élasticité et les mécanismes de déformation. La transformation martensitique induite sous contrainte est accompagnée par une diminution du module apparent d'élasticité. La stabilisation des valeurs du module est associée à l'occurrence des mécanismes de déformation plastique et à la stabilisation de la martensite.

Chapitre VI

Modélisation du comportement

Table des matières

Introduction **138**

VI.1 Théorie cristallographique de la transformation martensitique **139**

VI.1.1 Les théories phénoménologiques 139

VI.1.2 Théorie cristallographique de Ball et James 141

VI.1.2.1 Propriétés 141

VI.1.2.2 Variantes de martensite 144

VI.2 Application au Ti-26Nb **145**

VI.2.1 Description de la configuration étudiée 145

VI.2.2 Méthodes de résolution 146

VI.2.3 Détermination des matrices de déformation 148

VI.2.4 Caractérisation de l'interface martensite/martensite 151

VI.2.5 Caractérisation de l'interface martensite/austénite 154

VI.3 Modélisation du comportement mécanique **155**

VI.3.1 Généralités 155

VI.3.2 Comportement du monocristal 156

Conclusions **160**

Introduction

On étudie dans ce chapitre la modélisation du comportement mécanique de l'alliage superélastique Ti-26Nb. La démarche adoptée est une approche micromécanique qui nécessite de connaître les caractéristiques cristallographiques mises en jeu lors de la transformation martensitique (n, m et g, qui sont respectivement la normale au plan d'habitat, la direction de la transformation et l'amplitude de la transformation).

La première partie de ce chapitre porte sur la caractérisation du plan d'habitat séparant l'austénite et la martensite dans le Ti-26Nb. Les différentes théories développées pour la caractérisation cristallographique de la transformation martensitique sont brièvement présentées. Pour atteindre notre objectif, on a adopté la théorie basée sur la minimisation de l'énergie proposé par Ball et James. Cette théorie permet de prévoir la microstructure à partir des données structurales des deux phases et du changement de symétrie intervenant durant la transformation. Deux interfaces sont caractérisées, d'une part l'interface entre les variantes de martensite en considérant une relation de maclage entre les variantes et d'autre part, l'interface entre le domaine austénitique et le domaine martensitique.

Dans le cadre de ce travail, on se limitera à la modélisation du comportement du monocristal en traction et en compression à une température constante. Les principes et les bases de la démarche adoptée dans cette étude sont détaillés.

VI.1 Théorie cristallographique de la transformation martensitique

VI.1.1 Les théories phénoménologiques

Dans les années 50, plusieurs théories ont été développés pour décrire les caractéristiques cristallographiques de la transformation martensitique telles que la théorie de Weschler, Lieberman and Read notée WLR (*Weschler et al., 1953*) et la théorie de Bowles et Mackenzie notée BM (*Bowles and Mackenzie, 1954*). Ces théories phénoménologiques se basent sur l'hypothèse d'existence d'un plan invariant qui est le plan commun entre la phase mère austénitique et la phase produit martensitique (*Annexe 2*). Elles reposent également sur la transformation de Bain proposée par E.C. Bain en 1924 qui traduit le passage d'une maille CFC (cubique à face centrée) à une maille CC (cubique centrée) (*Bain, 1924*).

Plusieurs études ont montré que les deux théories WLR et BM donnent des résultats similaires concernant les caractéristiques cristallographies bien que les deux théories décompose la transformation totale de façon différente (*Navruz, 2003 ; Klostermann, 1972*). En plus des composantes de cisaillement pur, la théorie de Bowles et Mackenzie inclut dans la formulation mathématique un paramètre de dilatation δ qui affecte légèrement les exigences de l'hypothèse de l'existence du plan d'habitat (*Mackenzie and Bowles, 1957; Jeong et al., 2007).*

Ces deux approches fournissent des résultats théoriques concernant la prévision des plans d'habitat, des relations d'orientation et des directions de déformation en accord satisfaisant avec les observations expérimentales (*Wang et al., 1992 ; Zimmermann and Humbert, 2002*). Elles sont très largement appliquées dans le cas des transformations de type CFC → CC (*Dogan and Havvatogu, 2005*), CFC→ tétragonale et pour les transformations de type CC → monoclinique 9R ou 18R présentes dans les alliages à mémoire de forme à base de cuivre (*Wang et al., 1992 ; Kato, 1997*).

En revanche, elles n'ont été que peu appliquées aux alliages de titane contenant des éléments d'addition de type isomorphe comme le V, Nb, Mo, Ta qui présentent une phase martensitique de type orthorhombique. La difficulté à appliquer ces théories phénoménologiques sur les transformations de type CC→ orthorhombique provient de la géométrie de ces transformations qui est très différente de celle des transformations citées précédemment. La figure VI-1 schématise la transformation martensitique d'une structure cubique à une structure tétragonale en considérant une relation de maclage entre deux variantes de martensite.

La présentation géométrique sur laquelle se basent les formulations matricielles dans le cas de la transformation martensitique CFC→ tétragonale n'est plus valable dans le cas de la transformation martensitique de type orthorhombique.

Dans le cas d'une transformation de type CFC→ tétragonale, les composantes diagonales de la matrice correspondant à la déformation de Bain sont égales $B_{11} = B_{22}$ et $B_{13} \neq 0$ et les autres composantes B_{ij} avec i≠j sont nulles ; ce qui n'est pas le cas dans le cadre d'une transformation martensitique de type CFC→ orthorhombique où la matrice n'est plus une matrice diagonale. Cette forme matricielle ne remplit pas les conditions nécessaires pour la suite des calculs. Cette différence rend alors ces approches difficiles à appliquer pour ces transformations.

Ainsi, la théorie BM a été appliquée au cas de l'alliage Ti-11% Mo en considérant le système de glissement par cisaillement comme étant le système invariant du réseau et cette étude a montré que les résultats théoriques ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux (*Mackenzie and Bowles, 1957*).

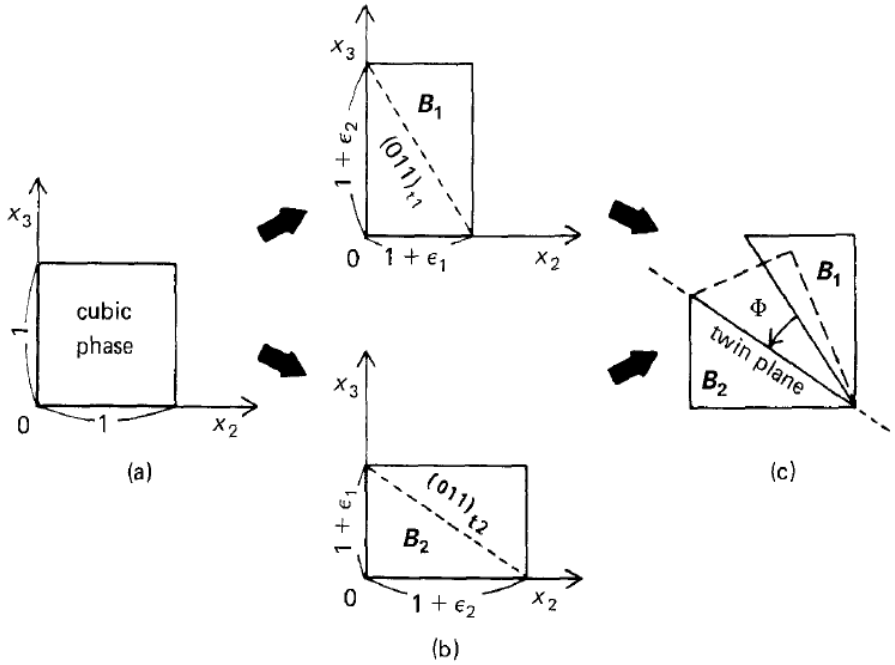


Figure VI-1. Illustration schématique de la transformation martensitique d'une structure cubique à une structure tétragonale en considérant une relation de maclage entre deux variantes de martensite.

La théorie basée sur le principe de minimisation d'énergie proposé par Ball et James permet de s'affranchir de cette difficulté. Cette théorie rend compte de plusieurs aspects importants de la microstructure et explique la formation de la martensite. On peut également la qualifier de phénoménologique dans la mesure où elle débute par l'observation de la transformation martensitique. Les principes de base de cette théorie sont détaillés dans la section suivante.

VI.1.2 Théorie cristallographique de Ball et James

Le principe de base de cette théorie énonce que les atomes occupent l'état qui minimise leur énergie totale. La microstructure formée est déduite de ce principe (*Ball and James, 1987; Bhattacharya, 1993; Bhattacharya, 2003*).

Les données structurales des deux phases et le changement de symétrie impliqué durant la transformation de phase sont les seules données nécessaires. Le comportement du matériau et sa microstructure sont ainsi déterminés uniquement par la densité d'énergie φ *(Bhattacharya, 2003).*

L'énergie totale notée $\xi_\Omega[y,\theta]$ d'un solide cristallin qui, à une température θ, subit une déformation y est définie par :

$$\xi_\Omega[y,\theta] = \int_\Omega \varphi(\nabla y,\theta)dV \qquad (1)$$

où φ est la densité d'énergie libre d'Helmhotz (*Bhattacharya, 1992*). Cette densité d'énergie dépend de la distorsion locale de la maille mesurée par le gradient de déformation ∇y et de la température θ. La détermination du gradient de déformation ∇y noté F se base sur l'hypothèse de Cauchy-Born (détaillé à l'annexe 3).

VI.1.2.1 Propriétés

Soit un réseau de Bravais défini par un ensemble de vecteurs $\{e_i\}$. La densité d'énergie de ce réseau à une température θ est donnée par $\varphi(e_i,\theta)$. La phase austénitique est stable à haute température et la phase martensitique est stable à basse température. Ainsi, il est raisonnable de dire que les vecteurs $\{e_i^a\}$ de la maille austénitique minimisent la densité d'énergie à haute température. Quant aux vecteurs $\{e_i^m\}$ de la maille martensitique, ils minimisent la densité d'énergie à basse température. On appelle θ_0 la température de transformation pour laquelle $\{e_i^a\}$ et $\{e_i^m\}$ conduisent à la même densité d'énergie.

La fonction densité d'énergie présente plusieurs minimas, appelés puits d'énergie, en fonction de la température et de la déformation du cristal. Son évolution schématique est donnée par la figure VI-2. La position de ces minimas dépend de la structure du cristal pour les états austénitique et martensitique.

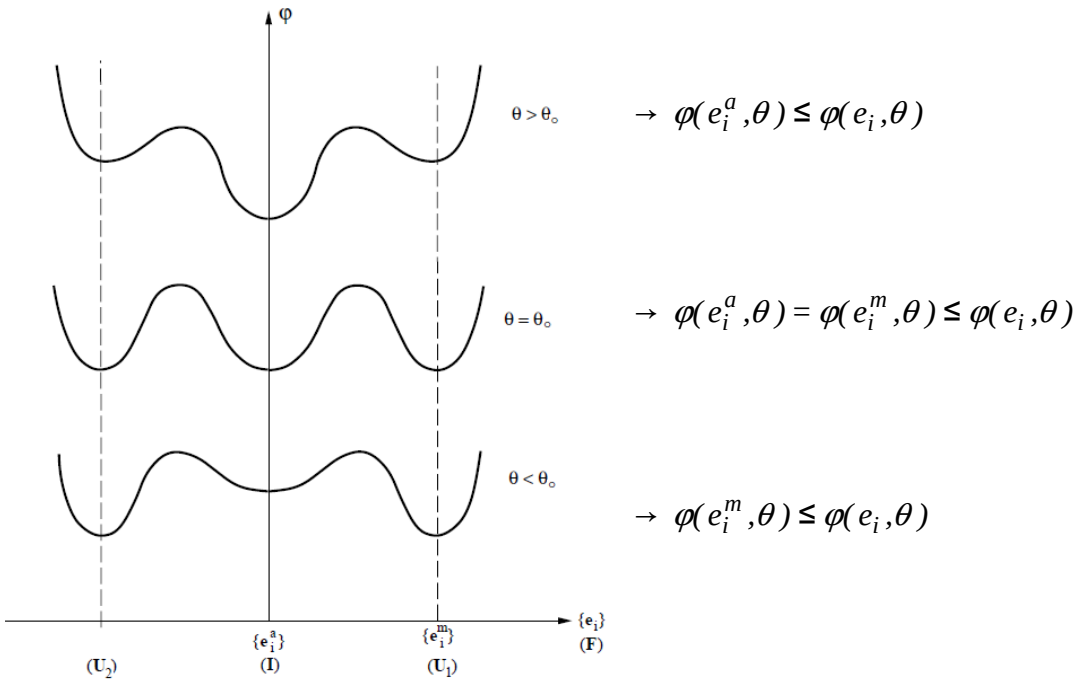


Figure VI-2. L'évolution de la densité d'énergie à différentes températures (Bhattacharya, 2003).

L'invariance par rotation du réseau cristallin se traduit par le fait qu'une rotation Q de la maille ne modifie pas sa densité d'énergie. Donc, l'état énergétique de la maille austénitique reste identique après une rotation rigide Q. De même, chaque variante de martensite possède une même énergie après l'application d'une rotation. Le théorème de décomposition polaire permet de décomposer F (det(F)>0) d'une manière unique en un produit matricielle QU où Q est matrice décrivant une rotation et U une matrice symétrique définie positive appelée matrice de déformation ou matrice de Bain qui caractérise la déformation du réseau lors de la transformation de phase vérifiant $U = \sqrt{F^T F}$.

Par conséquent, étant donnée que pour l'état austénitique, le gradient de déformation est égal à l'identité (configuration de référence $e_i^0 = e_i^a$), les puits d'énergie sont définis ainsi :

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \{F : F = Q \text{ pour toute rotation } Q\} \\ \mathcal{M}_1 &= \{F : F = Q.U_1 \text{ pour toute rotation } Q\} \\ &\vdots \\ \mathcal{M}_N &= \{F : F = Q.U_N \text{ pour toute rotation } Q\} \end{aligned} \tag{2}$$

où $\mathcal{A}$ et $\mathcal{M}_i$ représentent respectivement les puits d'énergie de la maille austénitique et martensitique et U_I la matrice de déformation correspondante à la variante I. La détermination de U_I est détaillée par la suite.

La figure VI-3 est une illustration schématique des puits d'énergie. Les cercles représentent un même niveau d'énergie valable pour toute rotation Q. Le cercle en ligne discontinue correspond au puits énergétique de l'austénite et les cercles en traits continus correspondent aux puits de la martensite. La densité d'énergie correspondante s'exprime par les relations indiquées sur la figure :

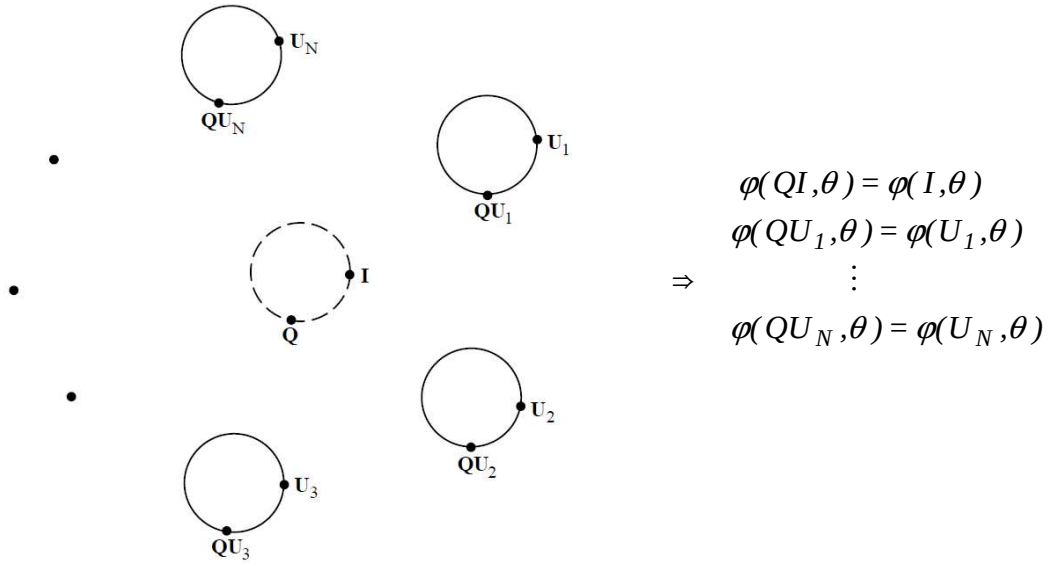


Figure VI- 3. Puits d'énergie de l'austénite et de la martensite (Bhattacharya, 2003).

Les symétries matérielles du réseau cristallin impliquent que l'ensemble des vecteurs $\{e_i\}$ n'est pas unique pour décrire une même maille. Physiquement, cette propriété énonce que la densité d'énergie d'un solide cristallin est identique dans les directions cristallographiques équivalentes. Donc, en prenant en considération les propriétés relevant de la symétrie du matériau et l'invariance du réseau cristallin, on obtient la relation suivante:

$$\varphi(R^T U\, R,\theta) = \varphi(U,\theta) \text{ pour toute rotation } \mathrm{R} \in \mathrm{P}(\mathrm{e_i}) \qquad (3)$$

où $\mathrm{P}(e_i)$, groupe de symétrie du réseau cristallin, est défini tel que :

$$P(\mathrm{e_i}) = \left\{ R \,\|\, R \text{ est une rotation tel que } R\, e_i = \mu_i^j e_j \text{ avec R vérifie } R^T R = I \text{ et } \det(\mathrm{R}) = 1 \right\}$$

L'obtention de la relation (3) en relation avec les propriétés de symétrie et d'invariance du réseau est détaillée dans l'annexe 3.

VI.1.2.2 Variantes de martensite

La maille austénitique présente un ordre de symétrie supérieur à celui de la maille martensitique. Une des hypothèses de la théorie de minimisation de l'énergie est que le groupe de symétrie de la martensite noté P_m est un sous-groupe de celui de l'austénite noté P_a. Cette hypothèse implique l'existence d'une relation de symétrie entre les différentes variantes de martensite.

L'opération $R^T U R$ permet d'obtenir, à partir du réseau austénitique, les différentes variantes de martensite possibles pour toutes les rotations $R \in P_a$. Si de plus, R appartient à la fois aux deux groupes de symétrie ($R \in P_a \cap P_m$), alors l'opération $R^T U_I R$ correspondant à une déformation U_I du réseau austénitique permet de retrouver la même variante martensitique, ce qui implique que:

$$R^T U_I R = U_I \quad \text{pour} \quad R \in P_a \cap P_m \tag{4}$$

Le nombre de variantes de martensite N dépend alors du changement de symétrie durant la transformation de phase et est déterminée à partir du nombre des éléments de symétrie constituant les deux groupes P_a et P_m tel que :

$$N = \frac{\text{Nombre des éléments de symétrie de } P_a}{\text{Nombre des éléments de symétrie de } P_m} \tag{5}$$

D'après la relation (3), pour chaque variante I, on obtient:

$$\varphi(R^T U_I R, \theta) = \varphi(U_I, \theta) \quad \text{avec } I = 1..N. \tag{6}$$

D'où, on aboutit à :

$$\varphi(U_1, \theta) = \varphi(U_2, \theta) = ... = \varphi(U_N, \theta) \tag{7}$$

Autrement dit, les variantes de martensite sont reliées entre elles par symétrie et elles possèdent toutes la même densité d'énergie. Les éléments de symétrie correspondants aux rotations des différentes structures cristallines sont donnés par le tableau A3-1 (Annexe 3).

VI.2 Application au Ti-26Nb

VI.2.1 Description de la configuration étudiée

La formation d'une variante unique de martensite ne permet pas de former une interface compatible avec l'austénite puisque la condition de compatibilité cinématique n'est pas satisfaite (*Bhattacharya, 2003 ; Maciejewski et al., 2005*). Une autre configuration doit être considérée où la microstructure de la martensite est composée d'une alternance de paires de variantes. Cette configuration est schématiquement illustrée par la figure VI-4. On dispose d'une part de la phase austénitique (avec C le gradient de déformation dans l'austénite) et d'autre part, le domaine martensitique en considérant une relation de maclage entre les variantes (avec A et B les gradients de déformation correspondants). Les valeurs λ et (1-λ) représentent respectivement la fraction volumique des deux variantes.

Cette configuration est conforme aux observations micrographiques réalisées dans de nombreux alliages à mémoire de forme (*Bhattacharya, 2003*). Elle a été observée par Chai et al., pour les alliages binaires Ti-Nb (*Chai et al., 2008*). Le fait qu'une paire de variantes forme un système de maclage avec un gradient moyen $(\lambda A+(1-\lambda)B)$ rend possible la formation d'une interface avec le domaine austénitique et permet de minimiser l'énergie totale (exprimée par la relation (1)) (*Bhattacharya, 2003 ; Ball, 2004*). Bhattacharya a souligné l'importance des valeurs des paramètres de mailles de la phase austénitique et martensitique dans la formation et la géométrie de la microstructure ainsi formée (*Bhattacharya, 1991*).

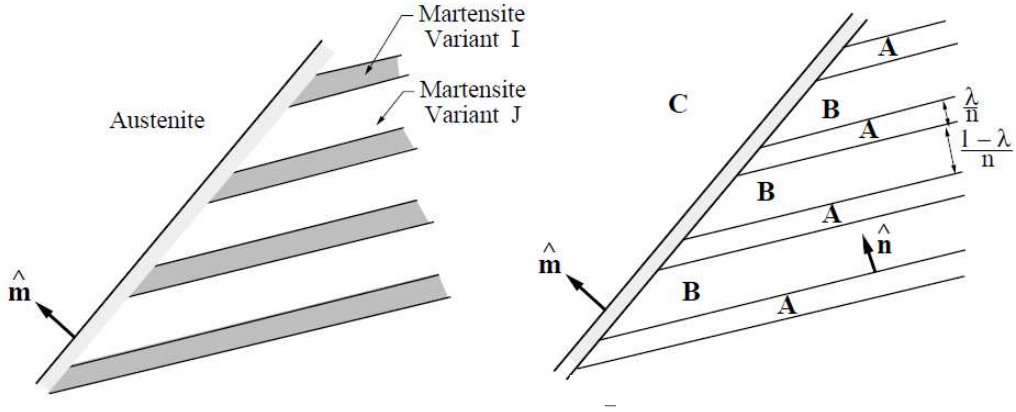


Figure VI-4. Représentation schématique de la configuration étudiée (Bhattacharya, 2003).

Pour étudier cette configuration, deux types d'interfaces sont à caractériser : l'interface entre les variantes de martensite et l'interface entre le domaine austénitique et le domaine martensitique.

La déformation doit être continue et le saut du gradient de déformation doit être cohérent au passage de ces interfaces. Pour cela, la condition d'Hadamard, aussi appelée la condition de compatibilité cinématique, doit être vérifiée (*Ball and Carstensen, 1999 ; Ball, 2004*).

Cette condition implique deux équations :

- D'une part, la condition d'Hadamard à l'interface martensite/martensite:

$$A - B = a \otimes \hat{n} \tag{8}$$

où a et $\hat{n}$ désignent respectivement la direction et la normale à cette interface.

- D'autre part, la condition d'Hadamard à l'interface austénite/martensite. Cette seconde condition relie le gradient de déformation de l'austénite C et la moyenne des gradients de déformation des deux variantes de la martensite maclées :

$$(\lambda A + (1-\lambda)B) - C = b \otimes \hat{m} \tag{9}$$

où b et $\hat{m}$ désignent respectivement la direction et la normale à cette interface.

En exprimant les gradients de déformation A, B et C en fonction des matrices de déformation propre à chaque domaine avec $C = I$, $A = Q_1 U_J$, $B = Q_2 U_I$ (théorème de décomposition polaire) et $Q = Q_2^T Q_1$, on obtient l'équation de maclage à l'interface martensite/martensite et l'équation d'interface entre le domaine austénitique et martensitique:

$$\begin{cases} QU_J - U_I = a \otimes \hat{n} & \text{Equation de maclage (a)} \\ Q_2(\lambda Q U_J + (1-\lambda)U_I) = I + b \otimes \hat{m} & \text{Equation d'interface (b)} \end{cases} \tag{10}$$

Ces équations sont schématisées par la figure VI-5 où sont présentés par des cercles le puits d'énergie de l'austénite et les deux puits d'énergie correspondants aux deux variantes I et J. Les lignes reliant ces puits d'énergie illustrent les deux interfaces.

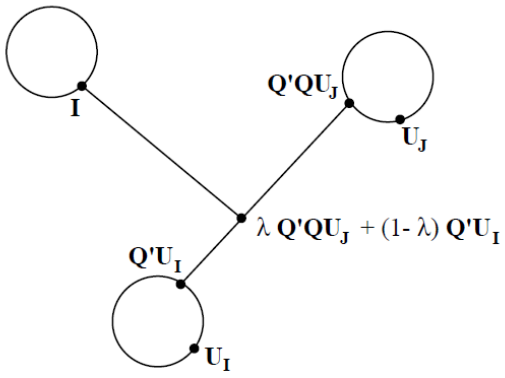


Figure VI-5. Illustration des équations d'interface.

VI.2.2 Méthodes de résolution

La résolution des deux équations (relation 10) permet d'obtenir les caractéristiques cristallographiques recherchées de la transformation martensitique. On s'intéresse d'abord à la résolution de l'équation du maclage (relation 10(a)) dont les solutions seront utilisées pour la résolution de la deuxième équation d'interface.

Pour la résolution de l'équation du maclage (relation (10a)), on cherche à déterminer, pour deux variantes données I et J, les quantités a et $\hat{n}$ qui vérifient cette équation. Trois méthodes de résolution sont définies par Bhattacharya (*Bhattacharya, 2003*). Ces méthodes ont été obtenues à partir des études plus anciennes de Ball and James (*Ball and James, 1987*) et des travaux de Wayman (*Wayman, 1964*).

Les trois méthodes sont décrites ici succinctement. Elles sont détaillées et discutées dans l'annexe 3. La première méthode est une méthode assez générale et nécessite un long calcul. Les deux autres méthodes sont plus faciles à appliquer, cependant, elles traitent des cas particuliers. Ces deux méthodes exploitent la relation existantes entre deux variantes données I et J tel que : $R^T U_J R = U_I$ pour $R \in P_a$. En effet, la deuxième méthode se base sur la loi de Mallard (*Zanzotto and Pitteri, 1997; Pitteri and Zanzotto, 2002*) et elle s'applique aux cas où la rotation R appartenant au groupe de symétrie P_a est une rotation de 180° autour d'un axe $\hat{e}$. La troisième méthode se base sur l'étude menée par Forclaz (*Forclaz, 1999*) et elle s'applique sous des conditions bien particulières concernant les matrices de déformation des deux variantes dans le cas d'une rotation $R \in P_a$.

Suite à la résolution de l'équation de maclage, on obtient pour chaque paire de variantes vérifiant les conditions nécessaires deux solutions distinctes a et $\hat{n}$ de l'interface entre les variantes. On procède ensuite à la résolution de l'équation d'interface (relation (10b)). La procédure de résolution de cette équation est basée sur les travaux de Ball and James (*Ball and James, 1987*), elle est présentée dans ce qui suit (*Bhattacharya, 2003*) :

1- On calcule les deux quantités suivantes:

$$\delta = a.U_I (U_I^2 - I)^{-1} \hat{n}$$
$$\text{et } \eta = \text{tr}(U_I^2) - \det(U_I^2) - 2 + \frac{|a|^2}{2\delta} \tag{11}$$

où a et $\hat{n}$ sont les solutions de l'équation du maclage qui sont respectivement la direction et la normale à l'interface martensite/martensite.

L'équation de l'interface possède des solutions si et seulement si

$$\delta \le -2 \text{ et } \eta \ge 0 . \tag{12}$$

On calcule par la suite :

2- La fraction volumique λ $\quad \lambda = \frac{1}{2}(1 - \sqrt{1 + \frac{2}{\delta}})$ (13)

3- La matrice C tel que : $\quad C = (U_I + \lambda \hat{n} \otimes a)(U_I + \lambda a \otimes \hat{n})$ (14)

On détermine les valeurs propres $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ de la matrice C et les vecteurs propres correspondants $\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3$. Ces valeurs propres sont notées tel que $\lambda_1 \le \lambda_2 \le \lambda_3$ et vérifient $\lambda_1 \le 1, \quad \lambda_2 = 1, \quad \lambda_3 \ge 1$.

La solution à l'équation d'interface martensite/austénite est la suivante :

$$n = \rho\left(\sqrt{\frac{\lambda_3(1-\lambda_1)}{\lambda_3-\lambda_1}}\,\hat{e}_1 + \kappa\sqrt{\frac{\lambda_1(\lambda_3-1)}{\lambda_3-\lambda_1}}\hat{e}_3\right.$$

$$\hat{m} = \frac{\sqrt{\lambda_3}-\sqrt{\lambda_1}}{\rho\sqrt{\lambda_3-\lambda_1}}\left(-\sqrt{1-\lambda_1}\,\hat{e}_1 + \kappa\sqrt{\lambda_3-\lambda_1}\hat{e}_3\right. \tag{15}$$

où k= ±1 et ρ≠0 est déterminé tel que $|\hat{m}| = 1$. Les deux valeurs k= 1 et k= -1 donnent deux solutions distinctes.

4- si $\delta < -2$, on reprend l'étape 3 en remplaçant λ par $1-\lambda$.

Notons que la résolution de cette équation aboutit à quatre solutions distinctes pour chaque U_I, a et $\hat{n}$. Or, pour chaque paire de variantes I et J, la résolution de l'équation de maclage permet d'obtenir deux solutions distinctes. Donc, pour une paire de variantes, on obtient au total huit solutions.

VI.2.3 Détermination des matrices de déformation

La première étape de la caractérisation de la transformation martensitique est la détermination des matrices de déformation propres à chaque variante. En se rapportant au tableau A3-1 (annexe 3), le groupe de symétrie cubique (bcc) possède 24 éléments de symétrie et celui de la phase martensitique (orthorhombique) en possède 4, par conséquent, le nombre de variantes dans le cas de notre alliage binaire Ti-26Nb est égale à 6. Donc, cet alliage possède 6 puits d'énergie qui minimisent son énergie totale quand la température est inférieure de la température de transformation.

La transformation martensitique est décrite par une déformation homogène traduite par la matrice de déformation U tel que :

$$e_i^m = U\, e_i^a \tag{16}$$

Soit

$$\left\{e_i^m\right\} = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} \end{pmatrix} \left\{e_i^a\right\} \tag{17}$$

Où $\left\{e_i^a\right\}$ et $\left\{e_i^m\right\}$; i=1, 2, 3 sont respectivement l'ensemble des vecteurs de la maille austénitique et la maille martensitique. L'écriture linéaire de la relation (17) donne un ensemble d'équations à résoudre afin d'identifier toutes les composantes de la matrice U .

Le choix des vecteurs doit être effectué avec précaution afin d'obtenir une description correcte de la transformation. Il est clair que ce choix affecte directement le calcul de la matrice de transformation. Il est important de définir les vecteurs constituant les deux ensembles $\{e_i^a\}$ et $\{e_i^m\}$ de telle manière qu'ils décrivent les mêmes atomes appartenant aux deux mailles austénitique et martensitique. Les composantes de ces vecteurs sont à exprimer dans un même repère orthogonal en utilisant les paramètres de maille propres à chaque phase.

Etant donné que la procédure est la même pour toutes les variantes, on présente dans ce qui suit la détermination de la matrice de déformation d'une manière détaillée pour une variante. La figure VI-6 illustre une représentation schématique d'une transformation martensitique donnant lieu à une première variante. Le paramètre de maille de la phase austénitique est noté a_β et ceux de la phase martensitique sont notés a, b et c.

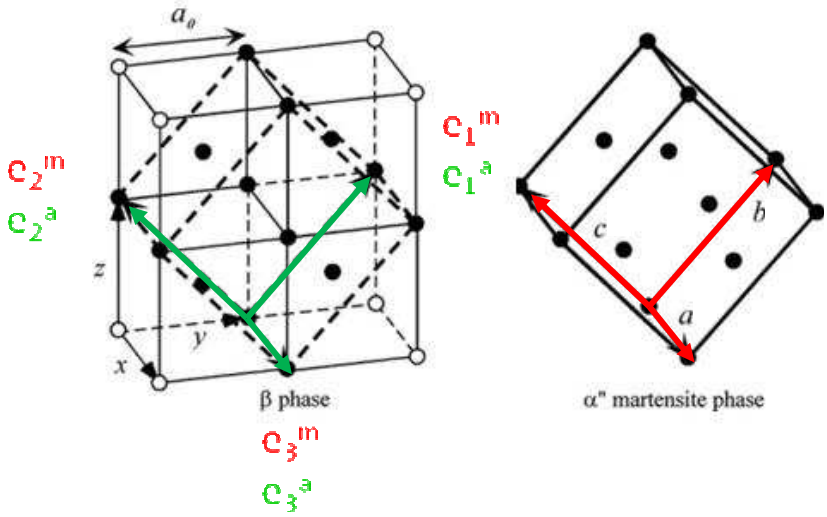


Figure VI-6. Représentation schématique de la transformation martensitique d'une structure CC à une structure orthorhombique.

On définit les deux ensembles des vecteurs $\{e_1^a, e_2^a, e_3^a\}$ et $\{e_1^m, e_2^m, e_3^m\}$ correspondant à la maille austénitique et martensitique respectivement (Figure VI-6) en respectant les critères de choix des vecteurs imposés par la procédure. On exprime par la suite l'ensemble de ces vecteurs dans un même repère orthonormé (x, y, z), on obtient ainsi:

$$e_1^a = \begin{Bmatrix} 0 \\ a_\beta \\ a_\beta \end{Bmatrix}, \quad e_2^a = \begin{Bmatrix} 0 \\ -a_\beta \\ a_\beta \end{Bmatrix}, \quad e_3^a = \begin{Bmatrix} a_\beta \\ 0 \\ 0 \end{Bmatrix}$$

$$e_1^m = \begin{Bmatrix} 0 \\ b/\sqrt{2} \\ b/\sqrt{2} \end{Bmatrix}, \quad e_2^m = \begin{Bmatrix} 0 \\ -c/\sqrt{2} \\ c/\sqrt{2} \end{Bmatrix} \text{ et } \quad e_3^m = \begin{Bmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{Bmatrix}$$

L'ensemble des équations résultant de l'écriture linéaire de la relation (17) permet de déterminer les composantes de la matrice de déformation. On obtient ainsi pour la première variante, la matrice de déformation U_1:

$$U_1 = \begin{pmatrix} \eta_1 & 0 & 0 \\ 0 & (\eta_2+\eta_3)/2 & (\eta_2-\eta_3)/2 \\ 0 & (\eta_2-\eta_3)/2 & (\eta_2+\eta_3)/2 \end{pmatrix} \text{ avec } \quad \begin{cases} \eta_1 = a/a_\beta = 0.972 \\ \eta_2 = b/\sqrt{2}\,a_\beta = 1.03 \\ \eta_3 = c/\sqrt{2}\,a_\beta = 0.998 \end{cases} \qquad (18)$$

De la même façon, on détermine les matrices de déformation U_i des autres variantes:

$$U_2 = \begin{pmatrix} \eta_1 & 0 & 0 \\ 0 & (\eta_2+\eta_3)/2 & -(\eta_2-\eta_3)/2 \\ 0 & -(\eta_2-\eta_3)/2 & (\eta_2+\eta_3)/2 \end{pmatrix} \qquad U_3 = \begin{pmatrix} (\eta_2+\eta_3)/2 & 0 & (\eta_2-\eta_3)/2 \\ 0 & \eta_1 & 0 \\ (\eta_2-\eta_3)/2 & 0 & (\eta_2+\eta_3)/2 \end{pmatrix}$$

$$U_4 = \begin{pmatrix} (\eta_2+\eta_3)/2 & 0 & -(\eta_2-\eta_3)/2 \\ 0 & \eta_1 & 0 \\ -(\eta_2-\eta_3)/2 & 0 & (\eta_2+\eta_3)/2 \end{pmatrix} \qquad U_5 = \begin{pmatrix} (\eta_2+\eta_3)/2 & (\eta_2-\eta_3)/2 & 0 \\ (\eta_2-\eta_3)/2 & (\eta_2+\eta_3)/2 & 0 \\ 0 & 0 & \eta_1 \end{pmatrix} \qquad (19)$$

$$U_6 = \begin{pmatrix} (\eta_2+\eta_3)/2 & -(\eta_2-\eta_3)/2 & 0 \\ -(\eta_2-\eta_3)/2 & (\eta_2+\eta_3)/2 & 0 \\ 0 & 0 & \eta_1 \end{pmatrix}$$

VI.2.4 Caractérisation de l'interface martensite/martensite

L'ensemble des calculs permettant la résolution des équations (relation (10)) a été réalisée en langage de programmation **C++**. Afin de faciliter l'utilisation d'opérateurs d'algèbre tensorielle, deux bibliothèques nommées SIMULA+ (*Simula+*) et Armadillo (Armadillo) compatibles avec le langage C++ ont été utilisées. Le programme écrit en C++ a été validé avec l'alliage Cu-14,2Al-4,3Ni (% massique) dont les solutions numériques sont données dans (*Bhattacharya, 2003*).

Afin de caractériser l'interface martensite/martensite, il faut tout d'abord établir les relations de symétrie entre les différentes variantes. Etant donné que les méthodes de résolution de l'équation de maclage à l'état martensitique s'appliquent à des cas particuliers de rotation ($R \in P_a$ à 180° pour la méthode 2 et $\forall\ R \in P_a$ pour les méthodes 3&1), il s'agit d'évaluer les possibilités de former des paires de variantes impliquant ces rotations. Pour ce faire, il faut vérifier pour toutes les paires de variantes si la relation suivante est satisfaite :

$$U_J = R^T U_I R \quad \text{pour} \quad \forall\ R \in P_a \tag{20}$$

On détermine les matrices de rotation d'un angle θ autour d'un axe $\hat{e} = \begin{Bmatrix} e_x \\ e_y \\ e_z \end{Bmatrix}$ pour chaque élément de symétrie du système cubique (listé dans le tableau A3-1) en utilisant la formule suivante :

$$R = P + (I - P)\cos\theta + Q\sin\theta \tag{21}$$

Avec $P = \begin{pmatrix} e_x^2 & e_x e_y & e_x e_z \\ e_y e_x & e_y^2 & e_y e_z \\ e_z e_x & e_z e_y & e_z^2 \end{pmatrix}$ et $Q = \begin{pmatrix} 0 & -e_z & e_y \\ e_z & 0 & -e_x \\ -e_y & e_x & 0 \end{pmatrix}$

On présente dans le tableau VI-1, les relations de symétrie possibles entre les différentes variantes impliquant une rotation à 180° et celles impliquant les autres rotations (90°, 120°, 240° et 270°) dans le tableau VI-2. On a séparé les résultats selon les angles de rotation puisque la procédure de résolution de l'équation de maclage correspondante est différente. On précise dans les tableaux les axes de rotation correspondants notés entre parenthèses. Dans le tableau VI-2, les angles de rotation sont précisés et un code de couleur est employé pour faciliter la distinction entre les différentes rotations.

Tableau VI-1. Relations de rotation à 180° entre les variantes de martensite.

	CV1	CV2	CV3	CV4	CV5	CV6
CV1		$\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$	$1/\sqrt{2}\begin{pmatrix}1\\-1\\0\end{pmatrix}$	$1/\sqrt{2}\begin{pmatrix}1\\1\\0\end{pmatrix}$	$1/\sqrt{2}\begin{pmatrix}-1\\0\\1\end{pmatrix}$	$1/\sqrt{2}\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}$
CV2			$1/\sqrt{2}\begin{pmatrix}1\\1\\0\end{pmatrix}$	$1/\sqrt{2}\begin{pmatrix}1\\-1\\0\end{pmatrix}$	$1/\sqrt{2}\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}$	$1/\sqrt{2}\begin{pmatrix}-1\\0\\1\end{pmatrix}$
CV3				$\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$	$1/\sqrt{2}\begin{pmatrix}0\\1\\-1\end{pmatrix}$	$1/\sqrt{2}\begin{pmatrix}0\\1\\1\end{pmatrix}$
CV4					$1/\sqrt{2}\begin{pmatrix}0\\1\\1\end{pmatrix}$	$1/\sqrt{2}\begin{pmatrix}0\\1\\-1\end{pmatrix}$
CV5						$\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$
CV6						

Tableau VI-2. Relations de rotation à 90°, 120°, 240° et 270° entre les variantes de martensite.

	CV1	CV2	CV3	CV4	CV5	CV6
CV1		$\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$ (270°) $\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$ (90°)	$1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\1\\-1\end{pmatrix}$ (120°) $\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$ (90°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\1\\1\end{pmatrix}$ (240°)	$1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}-1\\1\\1\end{pmatrix}$ (120°) $\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$ (270°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\-1\\1\end{pmatrix}$ (120°)	$1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\1\\1\end{pmatrix}$ (120°) $\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$ (270°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\-1\\1\end{pmatrix}$ (240°)	$1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}-1\\1\\1\end{pmatrix}$ (240°) $\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$ (90°)
CV2	$\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$ (270°) $\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$ (90°)		$1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}-1\\1\\1\end{pmatrix}$ (120°) $\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$ (270°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\-1\\1\end{pmatrix}$ (120°)	$1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\1\\-1\end{pmatrix}$ (120°) $\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$ (90°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\1\\1\end{pmatrix}$ (240°)	$\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$ (90°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}-1\\1\\1\end{pmatrix}$ (240°)	$1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\1\\1\end{pmatrix}$ (120°) $\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$ (270°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\-1\\1\end{pmatrix}$ (240°)
CV3	$1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\1\\1\end{pmatrix}$ (120°) $\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$ (270°)	$\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$ (90°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\-1\\1\end{pmatrix}$ (240°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}-1\\1\\1\end{pmatrix}$ (240°)		$\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$ (270°) $\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$ (90°)	$\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$ (90°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}-1\\1\\1\end{pmatrix}$ (120°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\1\\1\end{pmatrix}$ (240°)	$1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\-1\\1\end{pmatrix}$ (120°) $\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$ (270°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\1\\1\end{pmatrix}$ (120°)
CV4	$1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\-1\\1\end{pmatrix}$ (240°) $\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$ (90°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}-1\\1\\1\end{pmatrix}$ (240°)	$1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\1\\1\end{pmatrix}$ (120°) $\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$ (270°)	$\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$ (90°) $\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$ (270°)		$1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\1\\-1\end{pmatrix}$ (120°) $\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$ (270°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}-1\\1\\1\end{pmatrix}$ (120°)	$1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}-1\\1\\1\end{pmatrix}$ (120°) $\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$ (90°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\1\\1\end{pmatrix}$ (240°)
CV5	$1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\-1\\1\end{pmatrix}$ (120°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\1\\1\end{pmatrix}$ (240°)	$1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}-1\\1\\-1\end{pmatrix}$ (120°) $\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$ (90°) $\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$ (270°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}-1\\1\\1\end{pmatrix}$ (120°)	$1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\1\\1\end{pmatrix}$ (120°) $\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$ (270°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\1\\1\end{pmatrix}$ (240°)	$\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$ (90°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}-1\\1\\1\end{pmatrix}$ (240°)		$\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$ (270°) $\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$ (90°)
CV6	$\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$ (270°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}-1\\1\\1\end{pmatrix}$ (120°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\1\\-1\end{pmatrix}$ (120°)	$1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\-1\\1\end{pmatrix}$ (120°) $\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$ (90°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\1\\1\end{pmatrix}$ (240°)	$\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$ (90°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}-1\\1\\1\end{pmatrix}$ (240°)	$1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}1\\1\\1\end{pmatrix}$ (120°) $\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$ (270°) $1/\sqrt{3}\begin{pmatrix}-1\\1\\1\end{pmatrix}$ (240°)	$\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$ (270°) $\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$ (90°)	

Dans le cas d'une rotation à 180°, on rappelle que deux conditions doivent être satisfaites pour pouvoir résoudre l'équation du maclage selon la deuxième méthode et pouvoir caractériser l'interface entre les paires de variantes. Les conditions sont les suivantes :

1- $F = QGR$ pour une rotation Q, ce qui équivalent à $F^T F = R^T G^T GR$

2- $F^T F \neq G^T G$

Les paires formées par la même variante et qui se retrouvent sur la diagonale dans le tableau VI-1 ne vérifient pas la condition 2 puisque dans ces cas F=G. Après la vérification de la condition 1, toutes les autres paires de variantes (15 paires) peuvent former une interface de maclage entre elles.

On remarque que pour les paires de variantes 1&2, 3&4 et 5&6, il existe deux rotations distinctes à 180° pouvant lier les deux variantes et qu'on note R_1 et R_2. D'où, pour chacune de ces trois paires, on devrait aboutir à 4 solutions distinctes (deux pour chaque rotation). Or, la solution 2 correspondante à la rotation R_1 est identique à la solution 1 correspondante à R_2 et vice versa (la solution 1 correspondante à la rotation R_1 est identique à la solution 2 correspondante à R_2). On remarque également que pour ces paires de variantes, les deux solutions décrivent un maclage de type I.

Ainsi, la résolution de l'équation du maclage permet d'obtenir deux solutions distinctes pour chaque paire de variantes, soit 30 interfaces possibles. Ces solutions exprimées par $a_1, n_1, a_2 \text{ et } n_2$, qui sont respectivement la direction et la normale à l'interface de la solution 1 et 2, sont données par le tableau A3-2 (Annexe 3).

Dans le cas des rotations à 90°, 120°, 240° ou 270° (Tableau VI-2), on a appliqué la méthode 3. La condition nécessaire $(\det(\mathrm{U} - \mathrm{V}) = 0)$ est vérifiée pour toutes les paires de variantes. Les paires formées par la même variante constituant la diagonale du tableau ne peuvent pas former un système de maclage, puisque dans ce cas la matrice $C = G^{-T} F^T F G^{-1}$ est égale à la matrice Identité (G=F). On remarque également que dans ce cas, le tableau VI-2 n'est pas symétrique sauf pour les variantes 1&2, 3&4 et 5&6 mais étant donné que l'angle et l'axe de rotation n'interviennent pas dans le calcul, la résolution de l'équation de maclage aboutit aussi à 30 interfaces possibles supplémentaires. Les solutions $\mathrm{a}_1, \mathrm{n}_1, \mathrm{a}_2 \text{ et } \mathrm{n}_2$ caractérisant l'interface martensite/martensite sont données par le tableau A3-3 (Annexe 3).

VI.2.5 Caractérisation de l'interface martensite/austénite

Afin de caractériser l'interface entre le domaine austénitique et le domaine martensitique, deux conditions doivent être vérifiées : $\delta \leq -2$ et $\eta \geq 0$ avec δ et η sont définis par les relations (11). Ces deux entités sont en fonction des caractéristiques a et n de l'interface martensite/martensite obtenues par résolution de l'équation du maclage et de la matrice de déformation U .

Trois paires de variantes 1&2, 3&4 et 5&6 permettent de satisfaire ces conditions dans le cas d'une rotation à 180°. La résolution permet d'obtenir quatre solutions de l'équation d'interface pour chacune des deux solutions de l'équation de maclage, soit 24 solutions.

Dans le cas des autres rotations, 11 paires de variantes supplémentaires vérifient ces conditions et qui sont 1&5, 1&6, 2&3, 2&4, 2&5, 2&6, 3&4, 3&5, 3&6, 4&5, et 4&6. La résolution de l'équation d'interface aboutit à 88 interfaces possibles supplémentaires.

On résume dans le tableau VI-3, l'ensemble des solutions possibles d'interfaces entre le domaine austénitique et le domaine martensitique. Les cases en vert et en rouge représentent les solutions faisant intervenir respectivement les relations entre variantes pour R à 180° et pour toutes les autres rotations appartenant à P_a .La paire de variantes 3&4 vérifient à la fois les conditions nécessaires pour les deux méthodes de résolution. On a obtenu dans ce cas les mêmes solutions en appliquant les deux méthodes.

D'où, au final 104 interfaces austénite/martensite sont à caractériser.

Tableau VI-3. Solutions possibles d'interfaces entre le domaine austénitique et le domaine martensitique.

	CV1	CV2	CV3	CV4	CV5	CV6
CV1		8 solutions			8 solutions	8 solutions
CV2			8 solutions	8 solutions	8 solutions	8 solutions
CV3				8 solutions	8 solutions	8 solutions
CV4					8 solutions	8 solutions
CV5						8 solutions
CV6						

Les solutions numériques sont données par le tableau A3-4 et tableau A3-5 (Annexe 3) où $m = \begin{Bmatrix} m_1 \\ m_2 \\ m_3 \end{Bmatrix}$, $n = \begin{Bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{Bmatrix}$ et g sont respectivement la direction de la transformation, la normale au plan d'habitat et l'amplitude de la transformation suivant la direction de la transformation.

VI.3 Modélisation du comportement mécanique

VI.3.1 Généralités

La modélisation des alliages à mémoire de forme suscite l'intérêt de nombreuses équipes scientifiques depuis les années 80. Elle consiste à prédire l'évolution de la déformation au cours d'un chargement donné (en contrainte ou en température), ce qui contribue à la compréhension des mécanismes mis en jeu associés à la transformation martensitique. Compte tenu d'un vaste champ d'application pour ces alliages, leur modélisation consiste un axe de recherche très important permettant de fournir un apport considérable d'outils numériques indispensables pour la conception des dispositifs innovants.

Les modèles à variables internes constituent le cadre théorique de beaucoup de ces approches. Dans ces modèles, le choix des variables internes et de l'échelle de description des mécanismes de déformation constitue une étape primordiale. Les variables internes doivent être représentatives de l'évolution de la microstructure et de l'avancée de la transformation.

Les modèles se distinguent par rapport à ce choix des variables et ils peuvent être classés en deux catégories: les modèles micromécanqiues (avec transition d'échelle) où les variables internes sont définies à une échelle locale et les modèles phénoménologiques macroscopiques où les variables internes sont définies à l'échelle de l'échantillon.

L'approche phénoménologique se base sur une description macroscopique du phénomène à modéliser. Les variables du modèle, décrivant les phénomènes physiques, sont déterminées à partir des essais macroscopiques usuels. De nombreux modèles ont été développés à partir de cette approche (*Panico and Brinson, 2007; Popov and Lagoudas, 2007; Thiebaud et al., 2007 ; Muller and Bruhns, 2006 ; Peultier et al., 2006 ; Auricchio et al., 2007 ; Chemisky Y, 2009*) et ils sont très utilisés car ils sont bien adaptés aux cas des chargements monotones et proportionnels. Ces modèles procèdent avec un nombre limité des variables internes (2 à 3 variables internes) impliquant des temps de calcul relativement rapides. Cependant, cette approche ne tient pas compte d'une manière explicite de la microstructure et elle n'a pas un caractère prédictif très important.

L'approche micromécanqiue se base sur une description de la transformation martensitique à l'échelle du réseau cristallin. Ces modèles contiennent de nombreuses variables internes décrivant l'activation et la réorientation des variantes de martensite ce qui permet de prendre en compte l'état microstructural du matériau (*Patoor et al., 1996a; Huang*

and Brinson, 1998; Gao et al., 2000; Patoor et al., 2006b). Dans ce type d'approche, le comportement d'un polycristallin est déterminé à partir de la description du comportement du monocristal. Le polycristal est considéré comme étant un ensemble de grains ayant des orientations cristallographiques données. Une transition d'échelle est nécessaire afin de relier les grandeurs macroscopiques aux grandeurs microscopiques.

VI.3.2 Comportement du monocristal

On s'intéresse dans le cadre de notre étude à la modélisation du comportement superélastique de l'alliage Ti-26Nb. La démarche adoptée se base sur l'approche micromécanique. Les éléments de base de cette modélisation (la cinématique de transformation, le potentiel thermodynamique et la loi de comportement du monocristal) sont fournis à l'annexe 4.

Cette présente étude se base sur des travaux antérieurs sur la modélisation micromécanique des alliages à mémoire de forme (*Patoor et al., 1996b; Entemeyer, 1996 ; Merzouki et al., 2010*). On se limite à un type de chargement simple où une contrainte appliquée uniaxiale varie à une température constante.

- Données utilisées

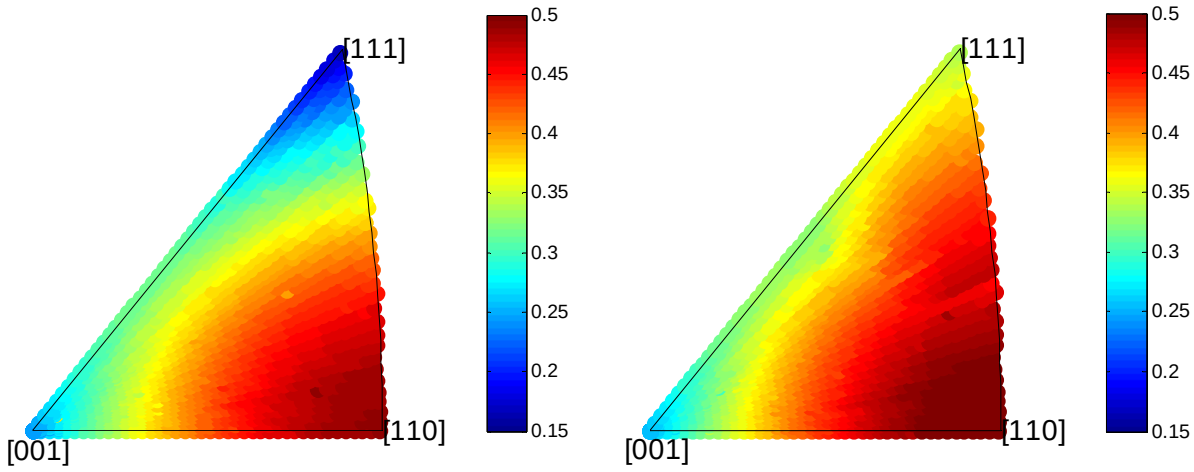
Certaines données d'entrée sont déterminées expérimentalement dans les chapitres précédents (Chapitres III et IV):

- Température du début de transformation martensitique M_s = 265K
- Température de fin de transformation inverse A_f= 290K
- Module d'élasticité E=45GPa
- Coefficient B = 0,04 MPa.K^{-1}

Les caractéristiques cristallographiques (n, m et g) de la transformation martensitique utilisées sont données au tableau A3-4 (Annexe 3). Le coefficient de poisson est égal à 0,3. Le coefficient de compatibilité H^1 est estimé à 30. On considère un comportement élastique isotrope identique dans les deux phases austénitique et martensitique.

L'orientation du monocristal influe fortement sur le comportement mécanique. A partir de l'orientation exprimée par les angles d'Euler (φ_1, Φ, φ_2), on a calculé les valeurs de facteur de Schmid (FS) de transformation correspondantes aux différentes variantes.

On présente, par la figure VI-7, l'évolution du facteur de Schmid de transformation en fonction de l'orientation cristallographique dans le cas d'une traction et d'une compression.



Cas d'un chargement en traction

Cas d'un chargement en compression

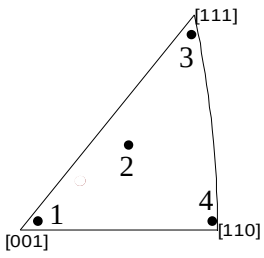
Figure VI-7. Représentation dans le triangle standard des valeurs FS de transformation en traction et en compression.

On observe quelques similitudes entre ces deux résultats. Les gains ayant les valeurs de facteur de Schmid les plus élevées (supérieure à 0,45) ont une orientation proche de [110] dans le cas d'un chargement en traction et en compression. Par contre, les grains ayant les valeurs de facteur de Schmid les plus faibles ont une orientation proche de [111] dans le cas d'un chargement en traction et proche de [001] dans le cas d'un chargement en compression.

Afin de tenir compte de l'influence de l'orientation cristalline, on étudie le comportement mécanique pour quatre grains correspondants à des orientations particulières. Les valeurs de facteur de Schmid de ces grains sont données par le tableau VI-4. On présente, par la figure VI-8, les courbes de comportement correspondant en traction.

Tableau VI-4. Facteur de Schmid de transformation pour les 4 grains dans le cas d'une traction et d'une compression.

	Fs	
	$FS_{Traction}$	$FS_{compression}$
Grains 1	0,2456	0,2551
Grains 2	0,361	0,3765
Grains 3	0,1714	0,3404
Grains 4	0,4881	0,4979



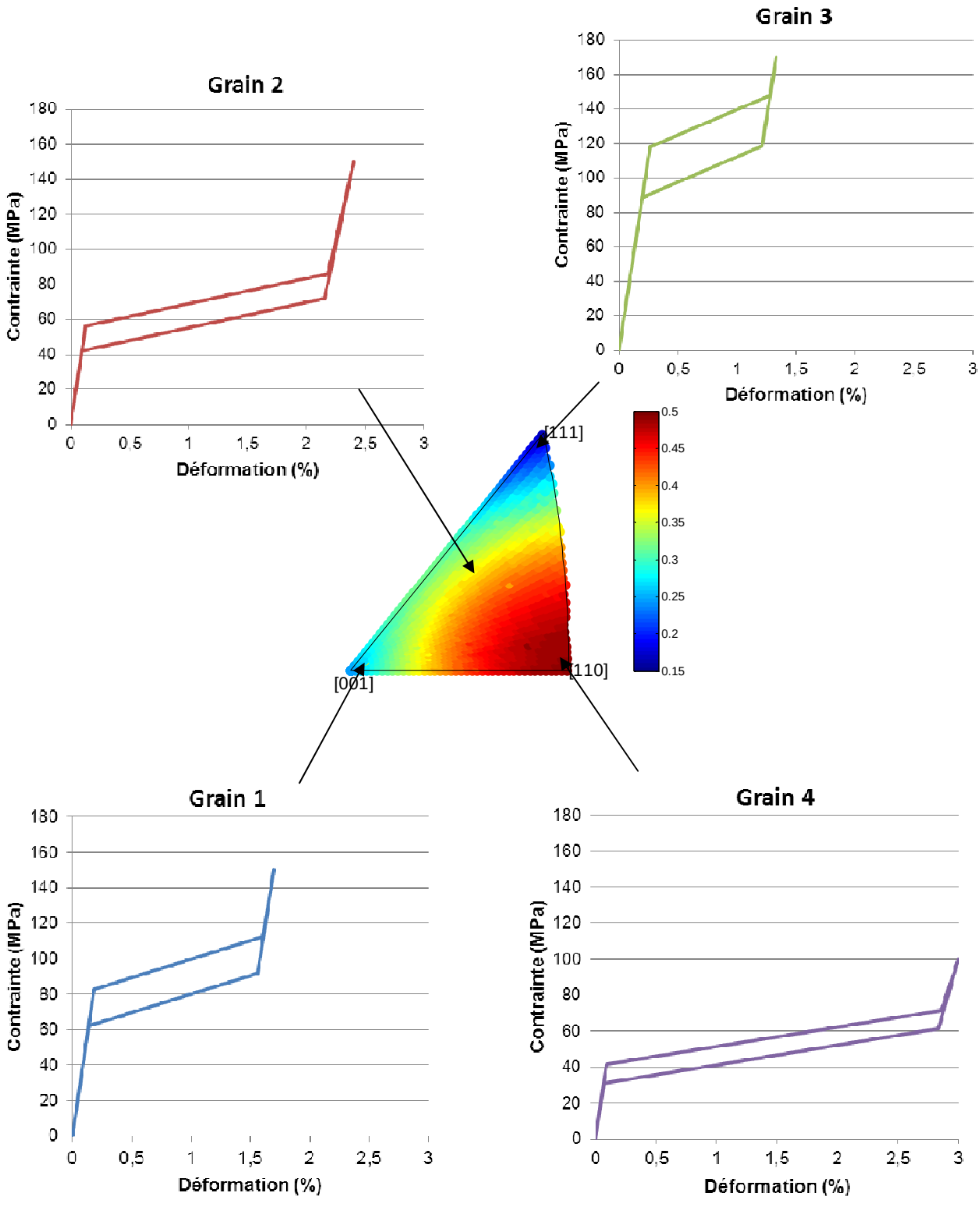


Figure VI-8. Comportement de quatre grains ayant des orientations cristallographiques différentes.

Le grain 3 possède un facteur de Schmid très faible en traction (égale à 0,17). Ce grain est mal orienté et une contrainte élevée (de 120MPa) est nécessaire pour activer la transformation martensitique. Le grain 4 a un comportement très différent du précédent. Ayant un facteur de Schmid de 0,49, ce grain est bien orienté par rapport à la contrainte appliquée. La transformation de phase démarre avec une contrainte seuil de 41 MPa. Ce grain a également une orientation favorable dans le cas d'un chargement en compression (Figure VI-9). Les grains 1 et 2, ayant un facteur de Schmid de 0,25 et de 0,36 respectivement, ont un comportement intermédiaire avec des contraintes seuil de 82 MPa et 58 MPa, respectivement.

Ces résultats montrent que le comportement est fortement dépendant de l'orientation cristallographique du grain. Pour les orientations proches de [110], les seuils de transformation sont les plus faibles et les déformations de transformation sont les plus importantes dans le cas d'un chargement en traction et en compression. A l'inverse, des seuils de transformation élevés et des déformations de transformation plus faible sont obtenus pour les orientations proches de [111] dans le cas d'un chargement en traction et de [001] dans le cas d'un chargement en compression. Il en ressort qu'à priori, à l'état polycristallin, ces alliages présenteraient une dissymétrie traction compression inverse que celle observée dans les alliages bases cuivre et les alliages nickel-titane.

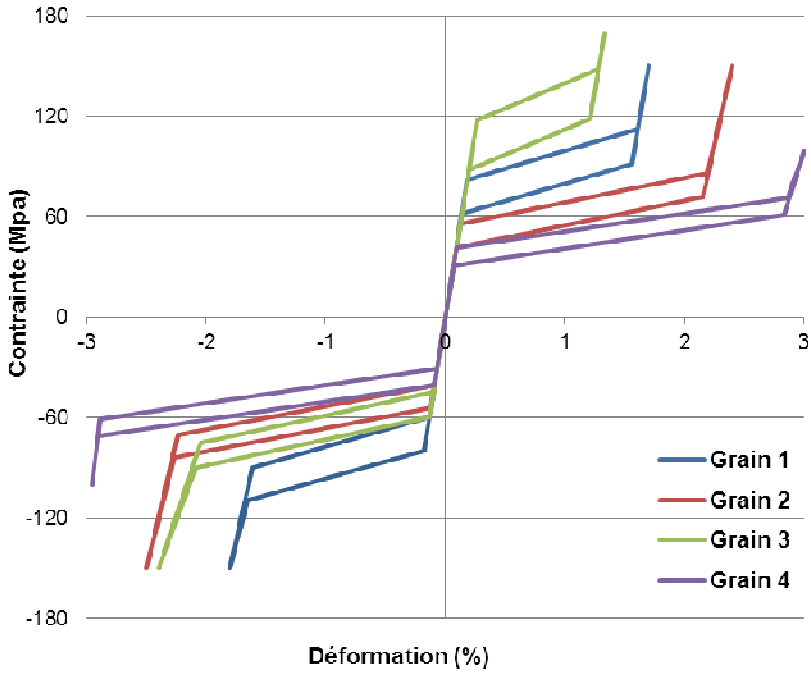


Figure VI-9. Courbes de comportement des quatre grains en traction - compression.

A défaut de résultats dans la littérature concernant le comportement des monocristaux ou d'essais en compression réalisés sur des alliages binaires Ti-Nb, une comparaison modèle-expérience n'a pas pu être réalisée. La comparaison avec d'autres alliages est également difficile puisque le comportement mécanique des alliages à base de titane est très sensible à la composition chimique.

Conclusions

Une première approche de la modélisation du comportement superélastique de l'alliage Ti-26Nb a été traitée dans ce chapitre en se basant sur une approche micromécanique. Pour cela, il a été nécessaire au préalable d'étudier la transformation martensitique du Ti-26Nb sur le plan cristallographique. Les résultats obtenus ont été présentés dans la première partie de ce chapitre.

L'origine et la nature de la microstructure ont été discutées par le biais de la théorie de minimisation d'énergie proposé par Ball et James. La perte de symétrie lors de la transformation martensitique liée à la structure des phases engendre la formation de 6 variantes de martensite dans l'alliage Ti-26Nb.

Une microstructure constituée par une alternance de paires de variantes maclées a été étudiée. Cette théorie a permis de caractériser l'interface entre les variantes maclées d'une part et le plan d'habitat séparant le domaine austénitique du domaine martensitique d'une autre part. Les caractéristiques associées à la transformation martensitique de ces interfaces (n, m et g qui sont respectivement la normale au plan d'habitat, direction de la transformation et l'amplitude de la transformation suivant la direction de transformation) ont été déterminées.

Ces données cristallographiques ont été utilisées pour modéliser le comportement du monocristal. Ce comportement mécanique dépend fortement de l'orientation cristallographique du cristal par rapport à la direction de sollicitation. Dans le cas du Ti-26Nb, il a été observé que les seuils de transformation sont les plus faibles et les déformations de transformation sont les plus importantes pour les orientations proches de [110] dans le cas d'un chargement en traction ou en compression. Des seuils de transformation élevés et des déformations de transformation plus faible sont obtenus pour les orientations proches de [111] dans le cas d'un chargement en traction et de [001] dans le cas d'un chargement en compression.

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux de thèse est de contribuer au développement de nouveaux alliages biocompatibles à base de titane pour la réalisation des implants et prothèses. L'étude a porté sur deux alliages binaires Ti-24Nb et Ti-26Nb (at.%). Un intérêt particulier est accordé à la mise en place d'une procédure d'optimisation des propriétés de ces alliages afin de répondre au mieux aux exigences requises par ces applications bien spécifiques. Cette étude porte sur l'élaboration, la caractérisation microstructurale et mécanique et l'optimisation des propriétés mécaniques de ces alliages. Elle comporte également une partie consacrée à l'introduction de la modélisation micromécanique du comportement superélastique des alliages Ti-Nb.

La sélection de la nuance étudiée (alliage binaire Ti-Nb) s'appuie sur une étude préliminaire en considérant les approches électroniques nommées «theoretical design approaches ». Le choix est porté sur les deux alliages Ti-24Nb et Ti-26Nb dont les compositions sont situées de part et d'autre de la composition critique (25 at. %) nécessaire pour retenir la phase β à température ambiante.

La méthode de fusion en semi-lévitation magnétique en creuset froid ,mise en place au laboratoire pour cette étude, a permis d'acquérir un savoir faire dans la fusion des alliages à haut point de fusion et hautement réactifs. Le protocole élaboré a permis de réaliser les deux alliages sélectionnés. Les lingots obtenus ont fait l'objet d'une vérification par analyse chimique qualitative et quantitative en EDX (Energy dispersive X-ray spectrometry) s'assurant ainsi de leur composition chimique et de leur homogénéité. Cette analyse est complétée par une quantification des éléments légers (réalisée chez CEZUS). L'étude de l'aspect microstructural et du comportement mécanique de ces deux alliages revêt un aspect fondamental afin de pouvoir procéder à l'optimisation des propriétés.

Des mesures en DSC (Differential scanning calorimetry) se sont révélées insuffisantes pour la détermination des températures de transformation à cause de la très faible enthalpie de la transformation martensitique dans les alliages étudiés. Nous avons donc réalisé des cyclages thermiques sous contrainte constante avec une machine de traction équipée d'une enceinte thermique. Ces essais ont permis d'évaluer les températures de transformation directe et inverse M_s, M_f, A_s et A_f des deux alliages et ont confirmé les observations microstructurales, à savoir une structure monophasée β constituée de grains équiaxes d'environ 100µm de diamètre pour l'alliage Ti-26Nb et une structure purement martensitique α" sous forme de fines aiguilles de martensite pour l'alliage Ti-24Nb.

La structure de la maille martensitique a été étudiée plus en détail par diffraction des Rayons X. On a montré que la présence d'une réflexion supplémentaire sur les clichés de diffraction provient d'une modification de la valeur de la position atomique y, indiquant ainsi une sensibilité de cette position à la composition chimique. Une estimation de 0,21 est obtenue pour la maille martensitique du Ti-24Nb. Les paramètres de maille de la phase cubique β et de la phase martensitique α", déterminés à partir des diffractogrammes expérimentaux, ont été affinés en appliquant une méthode de lissage des raies de diffraction basée sur une fonction analytique de Pearson VII.

Le comportement mécanique des deux alliages a été analysé par des essais de traction uniaxiale jusqu'à rupture. Bien que l'allure des courbes obtenues présente quelques similitudes avec la présence de deux domaines élastiques séparées par un plateau à contrainte constante, ces domaines traduisent des mécanismes de déformation différents. Les techniques et moyens mis en œuvre pour identifier ces mécanismes sont adaptés aux particularités de chacune des deux microstructures.

Des essais de traction avec des mesures in-situ en diffraction de rayons X (DRX) sont ainsi réalisés pour les deux alliages avec un mode de chargement cyclique en incrémentant la déformation imposée. Ces mesures in-situ effectuées à différents états de chargement sont couplées avec des observations microscopiques. Cette étude nous a permis de corréler l'évolution de la microstructure sous chargement avec les mécanismes de déformation entrant en jeu.

Pour l'alliage Ti-26Nb, monophasé β à température ambiante, cette étude a permis de mettre en évidence et de suivre l'évolution de la transformation martensitique induite sous contrainte durant l'essai de traction. Le premier domaine linéaire observé sur la courbe de traction correspond à la déformation élastique de la phase austénitique. La transformation martensitique induite sous contrainte se produit suivant le plateau à contrainte constante (de 80MPa). La recouvrance de forme totale durant le premier cycle est due à la transformation austénite/martensite pendant la charge et à sa réversion lors de la décharge. Durant ce palier, la fraction volumique de la martensite induite sous contrainte augmente avec la déformation imposée. On a également mis en évidence la réversion partielle de la martensite à la décharge. Cette réversion partielle traduit la stabilisation de la martensite et est à l'origine de la déformation résiduelle. Le changement de phase répété, de l'austénite en martensite orientée et inversement, au cours du chargement cyclique entraîne l'apparition des contraintes localisées dans le matériau. Ces contraintes sont à l'origine de la stabilisation de la martensite orientée.

Le mécanisme de déformation par maclage est également présent pour cet alliage. Une caractérisation MEB/EBSD a permis de mettre en évidence deux systèmes de maclage : le système $\{112\}_\beta<111>_\beta$ fréquent dans les structures cubiques centrées et le système $\{332\}_\beta<113>_\beta$ caractéristique des alliages β-métastables. Ce deuxième système est majoritaire dans le cas de notre alliage Ti-26Nb. En respectant l'orientation locale des grains (données EBSD), des simulations de figure de pôle à l'aide du logiciel Carine ont permis d'identifier la variante activée correspondante à la macle présente dans le grain. En confrontant ces résultats à ceux prédits théoriquement par le calcul de facteur de Schmid pour une centaine de grains, cette loi s'est avérée être un moyen efficace pour la prédiction des variantes susceptibles de s'activer dans le cas d'un maclage lors d'une sollicitation uniaxiale.

Pour l'alliage martensitique Ti-24Nb, une approche différente a été adoptée. La mesure des diffractogrammes $\theta - 2\theta$ à différents états de chargement est couplée avec l'acquisition des figures de pôles. Ces mesures nous ont permis de suivre l'évolution de la microstructure et de la texture sous chargement ainsi que la déformation de la maille martensitique lors de la sollicitation en traction. Le premier domaine observé correspond à la déformation élastique de la martensite. En couplant les observations microscopiques et les figures de pôle, on a mis en évidence la réorientation des variantes de martensite sous le palier à contrainte constante de 160MPa. On a également observé à la fin de ce palier, l'apparition du $2^{ème}$ mécanisme de déformation qui est la déformation par maclage. L'étude de l'évolution des paramètres de maille a montré, qu'au cours de la déformation en traction, la maille martensitique se contracte le long des axes x et z et se dilate le long de l'axe y. L'évolution de la déformation de la maille martensitique suivant différents plans indique que les directions [020] et [200] sont proches respectivement de la direction de traction et de la direction transverse.

L'adaptation des propriétés mécaniques de ces alliages pour les applications biomédicales nécessite le développement d'une stratégie permettant d'augmenter les niveaux de contrainte, améliorer les performances superélastiques tout en conservant un bas module d'élasticité. Un protocole basé sur des traitements thermomécaniques nano-structurants a été établi et s'est révélé efficace pour l'amélioration des propriétés mécaniques. Combinant à la fois l'hyperdéformation à froid et un traitement thermique très court de 10 min, l'affinement de la microstructure a permis d'atteindre les objectifs souhaités en durcissant la matrice β sans pour autant augmenter le module apparent d'élasticité. L'hyperdéformation à froid réalisée avant le traitement thermique permet d'augmenter les niveaux des contraintes mais également de multiplier le nombre des sites de nucléation, accélérant ainsi les cinétiques de précipitation et assurant une répartition homogène et de faibles tailles des précipités. Le contrôle des différents paramètres définissant ce protocole est nécessaire afin de maitriser les constituants de la microstructure et de moduler les propriétés dans le sens souhaité.

On a pu donc montrer à travers cette stratégie que :

- ✓ L'effet durcissant due à la précipitation de la phase ω nanométrique (10-30nm) combiné à la présence d'une densité élevée de dislocation a permis d'augmenter d'une manière significative la résistance mécanique après le traitement thermique court à 300°C pendant 10 min. Cette augmentation a contribué à l'amélioration de la recouvrance de forme pour les deux alliages. La réversion totale de la phase martensitique α" en phase β se produit également au cours du maintien isotherme. Ce traitement a permis d'abaisser le module apparent d'élasticité et de stabiliser le comportement superélastique.

- ✓ Une nano-structuration de la microstructure sous forme de grains recristallisés de quelques centaines de nanomètres (recristallisation nanométrique assistée par transformation de phase) est obtenue après le traitement thermique court à 600°C pendant 10 min avec une présence limitée de la phase α" et une faible précipitation de la phase α. Ce traitement a permis d'obtenir un comportement superélastique avec le phénomène du 'double yielding' et une augmentation des limites d'écoulement plastique.

- ✓ La durée très courte (10min) des traitements thermiques effectués est un choix judicieux qui a permis de limiter l'effet néfaste des précipités sur l'augmentation des valeurs des modules apparents d'élasticité mais également d'éviter une stabilité excessive de la phase β . Le meilleur compromis des propriétés est obtenu pour l'alliage Ti-24Nb après le traitement thermique à 300°C avec une résistance mécanique de 900MPa, un effet superélastique intéressant de 2,7% de recouvrance de forme (pour 3% de déformation imposée) et un faible module apparent d'élasticité de 35GPa.

- ✓ La stabilisation de la phase β a engendré une modification des mécanismes de déformation pour les deux alliages. En étudiant l'évolution des propriétés des deux alliages au cours d'une sollicitation cyclique en traction, nous avons pu mettre en évidence une corrélation entre l'évolution du module apparent d'élasticité et les mécanismes de déformation. L'abaissement du module est lié à la transformation martensitique induite sous contrainte. La stabilisation des valeurs du module est attribuée à l'occurrence des mécanismes de déformation plastique ainsi qu'à la stabilisation de la martensite orientée.

Au regard des résultats obtenus, l'utilisation de ces alliages binaires comme biomatériaux semble prometteur.

Le deuxième volet des travaux de thèse concerne la modélisation du comportement mécanique du Ti-26Nb. Nous avons caractérisé la transformation martensitique propre à cet alliage sur le plan cristallographique. L'origine et la nature de la microstructure ont été analysées par le biais de la théorie de Ball et James.

Une configuration constituée d'une part du domaine austénitique et d'une part du domaine martensitique composé par une alternance de paires de variantes maclées a été étudiée. Les données structurales des deux phases austénitique et martensitique ainsi que le changement de symétrie impliqué durant la transformation de phase ont été utilisés.

La détermination des relations de symétrie liant les différentes variantes de martensite et l'étude de la compatibilité cinématique à l'interface martensite/martensite et à l'interface austénite/martensite ont permis d'établir les équations d'interface à résoudre. L'ensemble des calculs permettant la résolution de ces équations a été réalisée en langage de programmation C++. Les caractéristiques cristallographiques associées à la transformation martensitique n, m et g (qui sont respectivement la normale au plan d'habitat, direction de la transformation et l'amplitude de la transformation suivant la direction de transformation) ont été ainsi déterminées pour toutes les interfaces possibles (plans d'habitats) entre le domaine austénitique et le domaine martensitique.

Ces caractéristiques cristallographiques ainsi que des données expérimentales déterminées pour l'alliage Ti-26Nb (module élastique, température de transformation, coefficient contrainte-température) ont servi de donnée d'entrée pour le modèle. La modélisation du comportement mécanique du monocristal a été réalisée en se basant sur une approche micromécanique. Une forte dépendance du comportement mécanique à l'orientation cristallographique du grain a été constatée ainsi qu'une différence de comportement entre la traction et la compression.

On a montré que les seuils de transformation sont les plus faibles et les déformations de transformation sont les plus importantes pour les grains ayant la direction cristallographique <110> proche de la direction de sollicitation dans le cas d'un chargement en traction et en compression. Des seuils de transformation élevés et des déformations de transformation plus faibles sont obtenus pour les grains ayant la direction cristallographique <111> proche de la direction de sollicitation dans le cas d'un chargement en traction et la direction <100> proche de la direction de sollicitation dans le cas d'un chargement en compression.

Perspectives

Sur le plan expérimental, ces travaux de thèse ont permis d'apporter des réponses aux nombreuses questions concernant la compréhension du comportement mécanique, l'identification des mécanismes de déformation entrant en jeu et l'évolution des propriétés mécaniques suite à des traitements thermomécaniques pour l'alliage superélastique Ti-26Nb et l'alliage martensitique Ti-24Nb. Les résultats obtenus laissent envisager de nombreuses perspectives d'investigation pour ces alliages. Par exemple, une étude en traction in-situ en MET pourrait permettre d'étudier et de caractériser le mécanisme de déformation plastique par glissement. Il serait également intéressant de réaliser des essais in-situ en MEB-EBSD afin d'observer et de suivre l'évolution de la transformation martensitique induite sous contrainte en temps réel à différents états de chargement. Ces observations pourraient être ensuite couplées avec une étude théorique basée sur la loi de Schmid et adaptée à la transformation martensitique afin d'étudier le critère prédictif de cette loi pour l'activation des variantes de martensite. Concernant la modélisation, il serait intéressant de prendre en compte toutes les interfaces possibles caractérisées à travers la théorie de Ball et James. Il semble également très utile de réaliser des monocristaux d'alliage Ti-26Nb, ce qui permettrait de pouvoir comparer et valider les résultats obtenus pour la modélisation du comportement.

Annexes

Annexe 1

Essais de fatigue des alliages Ti-Nb

1. Dispositif expérimental

Dans le but de caractériser la capacité de nos alliages à résister à une sollicitation cyclique, nous avons réalisé des essais de fatigue en choisissant la flexion répétée comme mode de sollicitation (Figure A1-1). Quatre points de mesure à différentes déformations imposées (0,5%, 1%, 2% et 3%) sont caractérisés et deux essais par point de mesure sont réalisés. Le taux de déformation imposée est fixé par la valeur du rayon R (Figure A1-1). Ces essais sont réalisés par la société AMF (partenaire du projet TIBBIA). L'état de surface des éprouvettes a fait l'objet d'une attention particulière. Toutes les éprouvettes ont été polies à l'aide d'une machine de tribofinition Rösler.

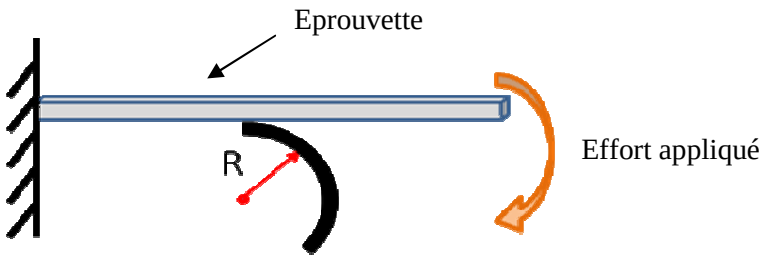


Figure A1-1. Schéma du dispositif utilisé pour les essais de fatigue.

2. Résultats des essais de fatigue

La figure A1-2 présente les résultats obtenus par les essais de fatigue pour les deux alliages à l'état CW et CWA_{300}. On remarque une forte influence de l'amplitude de la déformation sur la durée de vie des matériaux ainsi qu'une faible dispersion de valeur entre les deux essais réalisés pour chaque déformation. La rupture se produit assez rapidement à grande déformation à 3%, environ après 5,5 10^3 et 1,4 10^4 cycles à l'état CW et 2,58 10^4 et 1,9 10^4 cycles à l'état CWA_{300} pour respectivement l'alliage Ti-26Nb et le Ti-24Nb. Pour les faibles déformations à 0,5%, la rupture se produit après un nombre plus important de cycles, d'environ 5,2510^5 et 3.94.10^5 cycles à l'état CW et 7,4 10^4 et 1,34 10^5 cycles à l'état CWA_{300} pour respectivement l'alliage Ti-26Nb et le Ti-24Nb. En revanche, on remarque qu'à l'état CWA_{300} les deux alliages sont moins résistants aux chargements cycliques comparé à l'état CW.

Les résultats des essais de fatigue étant très sensibles au mode de sollicitation choisi, une comparaison avec les valeurs de la littérature ne serait pas objective. C'est pour cette raison que des essais de fatigue similaires ont été réalisés sur les alliages NiTi et TA6V. Les résultats sont donnés par la figure A1-3.

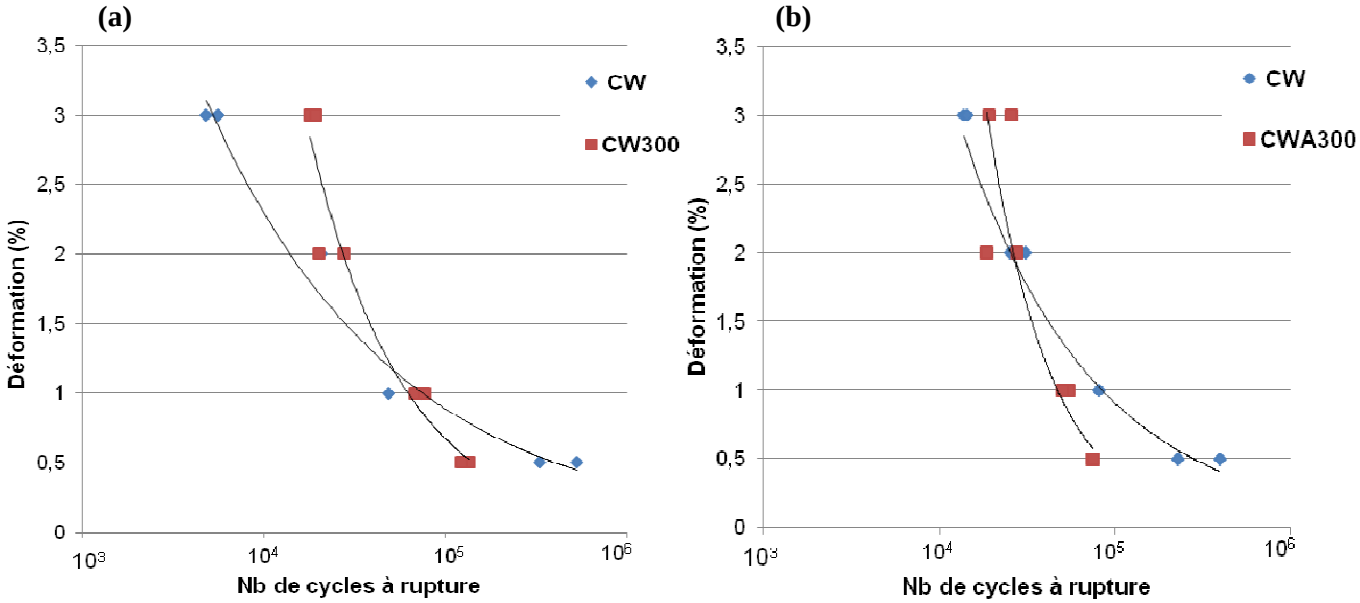


Figure A1-2. Courbes déformation en fonction du nombre de cycles à rupture à l'état CW et CWA300 pour les deux alliages étudiés : (a) Ti-26Nb et (b) Ti-24Nb.

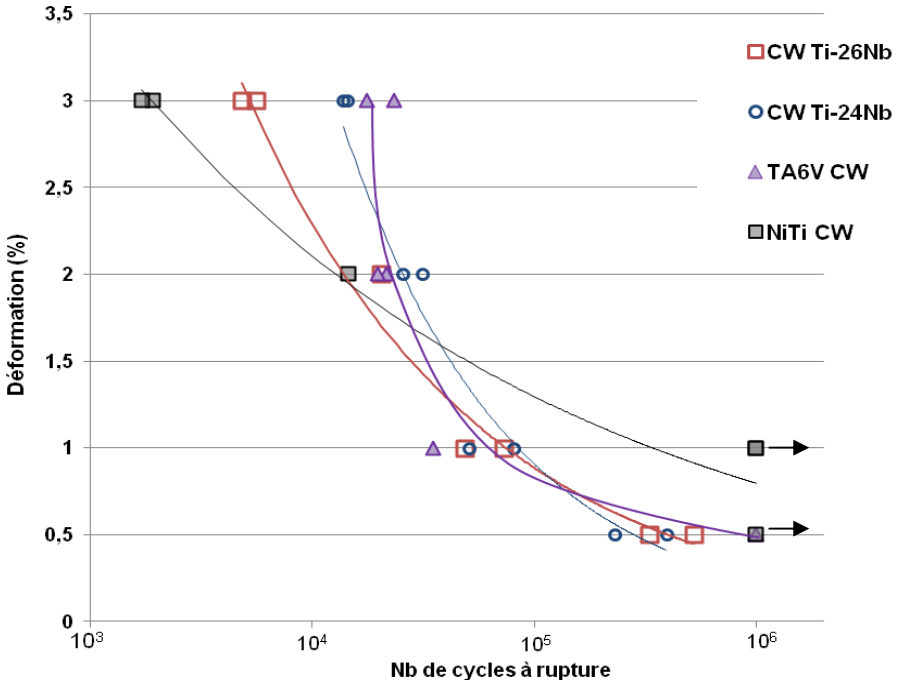


Figure A1-3. Comparaison des résultats des essais de fatigue des deux alliages binaires Ti-24Nb et Ti-26Nb à ceux du NiTi et TA6V.

On remarque que pour les déformations 2% et 3%, la tenue en fatigue présentée par nos alliages est comparable et même meilleure que celle présentée par le NiTi et TA6V. A une amplitude de déformation de 2%, la tenue en fatigue est comparable à celle du TA6V. Le NiTi présente une excellente tenue en fatigue à faible déformation et après 10^6 cycles la rupture n'est pas encore produite (indiqué par les flèches sur la figure). D'autres essais complémentaires sont nécessaires pour étudier plus en détails la tenue en fatigue de nos alliages (étudier d'autres modes de sollicitation, comparer avec d'autres alliages de titane,...).

Annexe 2

Théorie phénoménologique WLR

Les théories phénoménologiques développées dans les années 50 se basent sur l'existence d'un plan invariant qui est le plan commun entre la phase mère austénitique et la phase produit martensitique. Elles reposent également sur la transformation de Bain proposée par E.C. Bain en 1924 (Figure A2-1) qui traduit le passage d'une maille CFC (cubique à face centrée) à une maille CC (cubique centrée) (*Bain, 1924*).

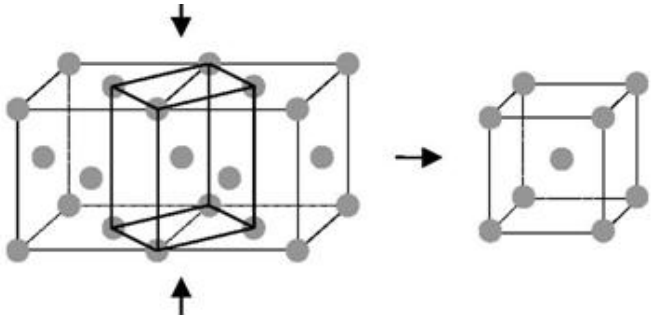


Figure A2-1. Transformation de Bain.

La transformation martensitique est décrite par trois opérations successives afin d'obtenir le passage de la maille austénitique à la maille martensitique selon la théorie phénoménologique de Weschler, Lieberman and Read. Ces opérations sont schématisées par la figure A2-2.

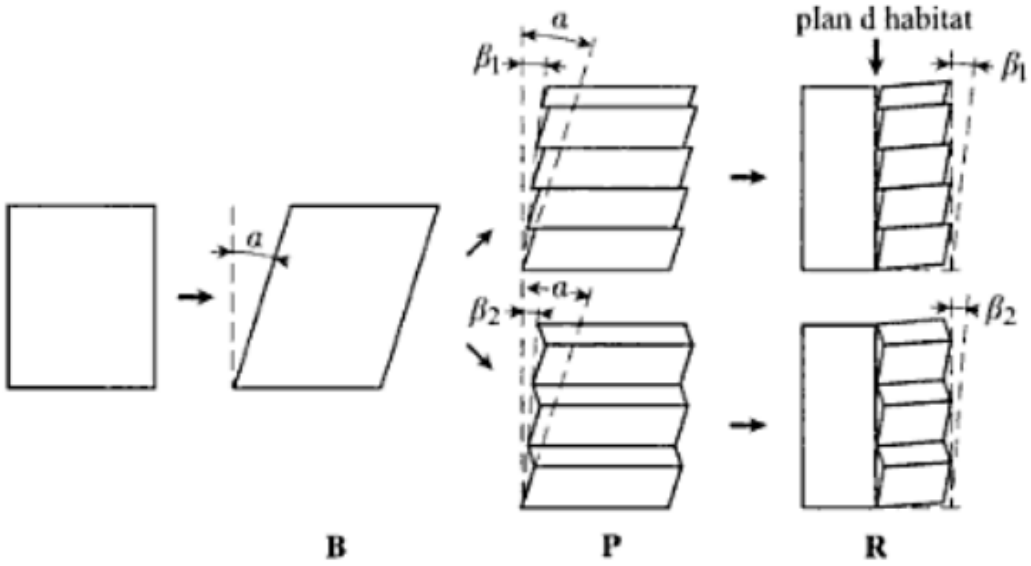


Figure A2-2. Les trois opérations permettant de passer de la maille austénitique à la maille martensitique (*Janot and Ilschner, 2001*).

- **Une déformation homogène de réseau B :** La maille cristalline subit une déformation homogène (déformation de Bain) qui se traduit par un déplacement des atomes. Elle est dominée par le cisaillement et peut engendrer une faible variation de volume.

- **Une déformation inhomogène à réseau invariant P :** Cette seconde déformation intervient soit par glissement cristallographique, soit par maclage, elle est nécessaire pour minimiser l'énergie de déformation. A l'issue de cette étape, le plan d'interface est semi-cohérent et on obtient une désorientation entre les deux réseaux austénitique et martensitique d'un angle noté β_1 et β_2 (Figure A2-2).

- **Une rotation rigide du réseau R :** Afin d'assurer la non-distorsion et la non-rotation du plan d'interface, cette dernière étape est nécessaire. Elle consiste en une rotation rigide en bloc du réseau résultant des deux opérations précédentes qui permet de ramener en contact l'austénite et la martensite et qui entraîne ainsi la formation du plan d'habitat entre ces deux phases.

La transformation totale est alors exprimée par le produit matriciel des trois opérations successives et donnée par T=RPB. D'un point de vue mathématique, cette dernière formulation matricielle signifie que la multiplication des trois matrices (R, P et B) donne une matrice T qui représente une déformation à plan invariant.

Annexe 3

Théorie de minimisation d'énergie

Hypothèse de Cauchy-Born

La figure A3-1 représente schématiquement l'hypothèse de Cauchy-Born qui permet de relier la déformation de l'échelle macroscopique à l'échelle atomique. Cette hypothèse postule que si un solide cristallin est soumis à une déformation homogène y, tous les atomes subissent alors cette déformation (*Khoei et al., 2009*), ce qui implique que les atomes se déplacent uniformément selon le gradient de déformation correspondant permettant ainsi l'écriture de la déformation des vecteurs du réseau cristallin en fonction du gradient de déformation tel que :

$$e_i = F\, e_i^0 \quad \text{avec i =1, 2, 3.} \tag{1}$$

Les composantes du gradient de déformation ∇y noté F sont calculées à partir des dérivées partielles tel que :

$$F = (\nabla y)_{ij} = \frac{\partial y_i}{\partial x_j} \quad \text{avec i, j =1, 2, 3.} \tag{2}$$

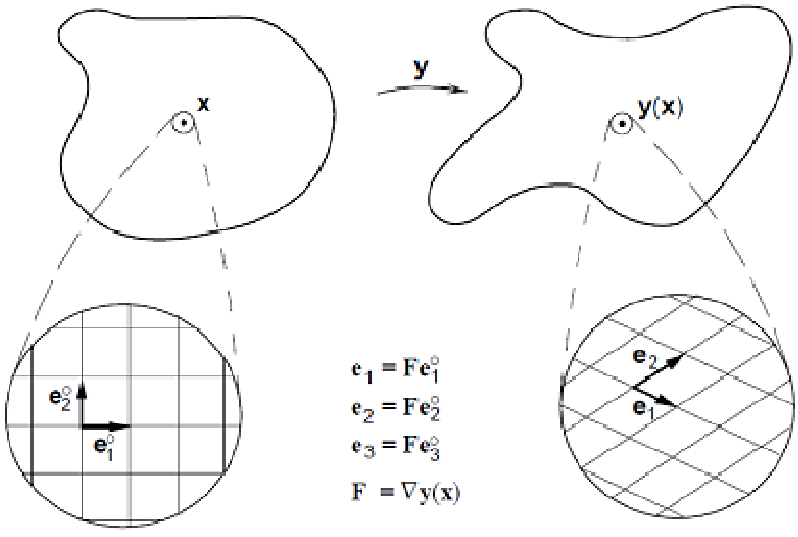


Figure A3-1. Illustration schématique de l'hypothèse de Cauchy-Born.

Symétrie du matériau & invariance du réseau cristallin

En raison de la symétrie, il est évident que l'ensemble des vecteurs $\{e_i\}$ n'est pas unique pour décrire une même maille. Deux ensembles de vecteurs $\{e_i\}$ et $\{f_i\}$ génèrent la même maille si et seulement si

$$f_i = \mu_i^j e_j \qquad \text{avec } [\mu_i^j] \text{ est une matrice 3x3 d'entiers } \mu_i^j \text{ tel que } \det[\mu_i^j] = 1 \qquad (3)$$

La densité d'énergie ne dépend pas du choix des vecteurs $\{e_i\}$ de la maille, c'est à dire que deux ensembles de vecteurs qui décrivent la même maille ne doivent pas avoir d'influence sur sa densité d'énergie. Physiquement, cette propriété énonce que la densité d'énergie du solide cristallin est identique dans les directions cristallographiques équivalentes. Le groupe de symétrie du réseau cristallin noté $P(e_i)$ est ainsi défini:

$$P(e_i) = \{R \parallel R \text{ est une rotation tel que } R\, e_i = \mu_i^j e_j \text{ avec } \mu_i^j \text{ vérifiant la relation (3)}\}$$

$$\text{et R vérifie } R^T R = I \text{ et } \det(R) = 1. \qquad (4)$$

Considérant un cristal dans sa configuration de référence auquel une déformation y est appliquée, sa densité d'énergie est alors $\varphi(F,\theta)$. Si on applique à ce même cristal dans sa configuration de référence une rotation R suivie de la même déformation y, alors le gradient de déformation correspondant est FR et sa densité d'énergie est exprimée par $\varphi(FR,\theta)$. Si R appartient au groupe de symétrie du réseau, alors le cristal résultant de la rotation est identique au cristal de référence, et par conséquent, la densité d'énergie est la même:

$$\varphi(FR,\theta) = \varphi(F,\theta) \text{ pour toute rotation } R \in P(e_i) \qquad (5)$$

La deuxième propriété provenant de la symétrie du réseau cristallin est l'invariance de celui-ci. Il en résulte que l'état énergétique de la maille reste identique après une rotation Q. La densité d'énergie vérifie également cette relation :

$$\varphi(QF,\theta) = \varphi(F,\theta) \text{ pour toute rotation Q.} \qquad (6)$$

Il est important également de noter que les propriétés de symétrie du matériau et de l'invariance du réseau impliquent toutes les deux des rotations. Cependant, ces rotations engendrent des résultats distincts comme le montre la figure A3-2. Si on considère une matrice de déformation U qui traduit une déformation suivant une direction donnée et $Q = R$ une matrice de rotation de 90°, une différence par rapport au cristal résultant par QU et $R^T UR$ est clairement distinguée schématiquement à partir de la figure. Cette différence provient du fait que pour la première propriété, la rotation agit sur la maille dans la configuration de référence, alors que pour la deuxième propriété, la rotation agit sur la configuration déformée. Ceci implique que les puits d'énergie des variantes sont distincts ($QU_I \neq U_J$ avec I ≠ J) et que leurs domaines respectifs ne peuvent pas se croiser.

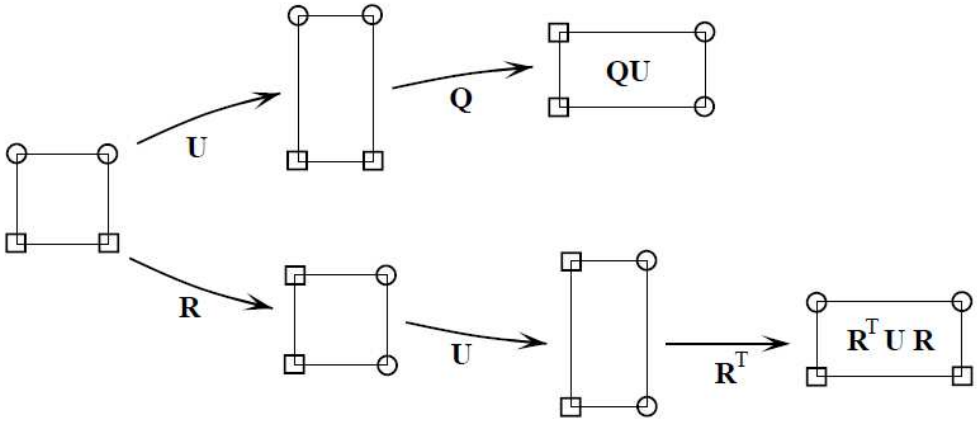


Figure A3-2. Différence entre les rotations considérées dans la symétrie du matériau et l'invariance du réseau.

En prenant en considération ces deux propriétés relevant de la symétrie du matériau, on obtient la relation suivante:

$$\varphi(R^T U\ R, \theta) = \varphi(U, \theta) \text{ pour toute rotation } \mathrm{R} \in \mathrm{P}(\mathrm{e_i}) \qquad (7)$$

Tableau A3-1. Les groupes de symétrie des différents systèmes cristallins (*Bhattacharya, 2003*).

Symmetry type	Rotations in the point group
Triclinic	$\mathbf{I}$
Monoclinic	$\mathbf{I}, \mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_3, 180°)$
Orthorhombic	$\mathbf{I}, \mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_1, 180°), \mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_2, 180°), \mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_3, 180°)$
Tetragonal	$\mathbf{I}, \mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_3, 90°), \mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_3, 180°), \mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_3, 270°),$ $\mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_1, 180°), \mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_2, 180°),$ $\mathbf{R}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2), 180°\right), \mathbf{R}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mathbf{e}}_1 - \hat{\mathbf{e}}_2), 180°\right)$
Cubic	$\mathbf{I}, \mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_1, 90°), \mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_1, 180°), \mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_1, 270°),$ $\mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_2, 90°), \mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_2, 180°), \mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_2, 270°),$ $\mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_3, 90°), \mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_3, 180°), \mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_3, 270°),$ $\mathbf{R}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2), 180°\right), \mathbf{R}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mathbf{e}}_1 - \hat{\mathbf{e}}_2), 180°\right),$ $\mathbf{R}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3), 180°\right), \mathbf{R}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mathbf{e}}_2 - \hat{\mathbf{e}}_3), 180°\right),$ $\mathbf{R}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mathbf{e}}_3 + \hat{\mathbf{e}}_1), 180°\right), \mathbf{R}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mathbf{e}}_3 - \hat{\mathbf{e}}_1), 180°\right),$ $\mathbf{R}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}(\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3), 120°\right), \mathbf{R}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}(\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2 - \hat{\mathbf{e}}_3), 120°\right),$ $\mathbf{R}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}(\hat{\mathbf{e}}_1 - \hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3), 120°\right), \mathbf{R}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}(-\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3), 120°\right),$ $\mathbf{R}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}(\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3), 240°\right), \mathbf{R}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}(\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2 - \hat{\mathbf{e}}_3), 240°\right),$ $\mathbf{R}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}(\hat{\mathbf{e}}_1 - \hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3), 240°\right), \mathbf{R}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}(-\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3), 240°\right)$
Trigonal	$\mathbf{I}, \mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_3, 120°), \mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_3, 240°),$ $\mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_1, 180°), \mathbf{R}\left(\frac{1}{2}(\hat{\mathbf{e}}_1 + \sqrt{3}\hat{\mathbf{e}}_2), 180°\right),$ $\mathbf{R}\left(\frac{1}{2}(-\hat{\mathbf{e}}_1 + \sqrt{3}\hat{\mathbf{e}}_2), 180°\right)$
Hexagonal	$\mathbf{I}, \mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_3, 60°), \mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_3, 120°),$ $\mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_3, 180°), \mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_3, 240°), \mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_3, 300°),$ $\mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_1, 180°), \mathbf{R}\left(\frac{1}{2}(\sqrt{3}\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2), 180°\right),$ $\mathbf{R}\left(\frac{1}{2}(\hat{\mathbf{e}}_1 + \sqrt{3}\hat{\mathbf{e}}_2), 180°\right), \mathbf{R}(\hat{\mathbf{e}}_2, 180°),$ $\mathbf{R}\left(\frac{1}{2}(-\hat{\mathbf{e}}_1 + \sqrt{3}\hat{\mathbf{e}}_2), 180°\right), \mathbf{R}\left(\frac{1}{2}(-\sqrt{3}\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2), 180°\right)$

$\mathbf{R}(\hat{\mathbf{a}}, \alpha)$ denotes a rotation about axis $\hat{\mathbf{a}}$ through an angle α.
$\{\hat{\mathbf{e}}_1, \hat{\mathbf{e}}_2, \hat{\mathbf{e}}_3\}$ is an orthonormal basis.

Résolution de l'équation du maclage

La figure A3-3 représente schématiquement la déformation par maclage entre deux variantes de martensite I et J qui occupent respectivement les deux domaines Ω_1 et Ω_2.

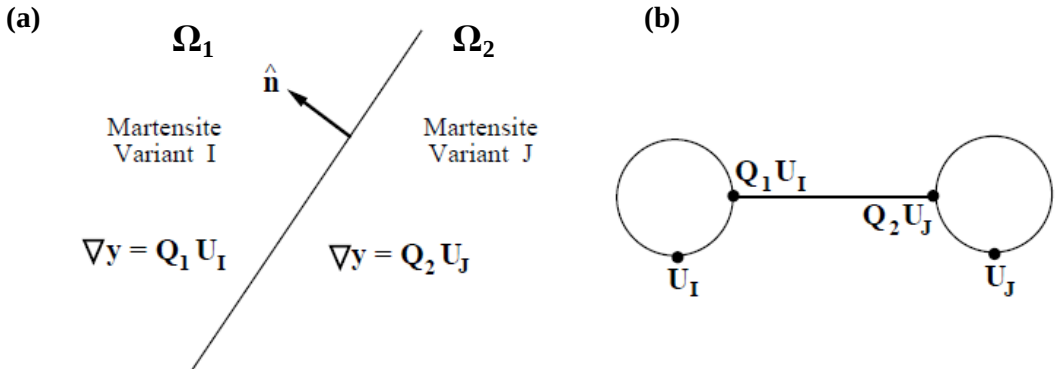


Figure A3-3. Représentation schématique de l'interface martensite/martensite.

Cette déformation fait intervenir deux puits d'énergie correspondants aux deux variantes I et J. Ils sont représentés par des cercles sur la figure (Figure A3-3(b)). Les deux puits d'énergie sont reliés par une ligne illustrant la relation de maclage entre les variantes.

Dans ce cas, le gradient de déformation est défini ainsi :

$$\nabla y = \begin{cases} Q_1 \, \mathrm{U_I} & \text{dans } \Omega_1 \\ Q_2 \, \mathrm{U_J} & \text{dans } \Omega_2 \end{cases} \qquad \text{pour les rotations } Q_1 \text{ et } \mathrm{Q}_2 . \tag{8}$$

La condition d'Hadamard (appelée aussi la condition de compatibilité cinématique) à l'interface entre les deux domaines implique (*Ball and Carstensen, 1999 ; Ball, 2004*) :

$$Q_1 \, \mathrm{U_I} - \mathrm{Q}_2 \mathrm{U_J} = \mathrm{b} \otimes \hat{\mathrm{n}} \tag{9}$$

Où b et $\hat{n}$ sont respectivement la direction et le vecteur unitaire normal à l'interface.

En multipliant l'équation (9) par Q_2^T et en notant $Q = Q_2^T Q_1$ et $a = Q_2^T b$, on obtient **l'équation de maclage**:

$$Q \, \mathrm{U_I} - \mathrm{U_J} = \mathrm{a} \otimes \hat{\mathrm{n}} \tag{10}$$

Pour la résolution de l'équation de maclage (relation (10)), on cherche à déterminer, pour deux variantes données I et J, les quantités Q, a et $\hat{n}$ qui vérifient cette équation. Trois méthodes de résolution sont définies par Bhattacharya (*Bhattacharya, 2003*). Ces méthodes ont été obtenues à partir des études plus anciennes de Ball and James (*Ball and James, 1987 ; Wayman, 1964*) et des travaux de Wayman (*Wayman, 1964*).

Première méthode

Pour F et G deux matrices ayant un déterminant positive, on calcule la matrice C tel que :

$$C = G^{-T} F^T F G^{-1} \tag{11}$$

1- Si C = I (matrice Identité) alors l'équation du maclage ne possède pas de solution.

2- Si C≠ I, alors on calcule les valeurs propres $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ de la matrice C. Ces valeurs propres sont notées tel que $\lambda_1 \le \lambda_2 \le \lambda_3$

3- L'équation du maclage possède des solutions si et seulement si les valeurs propres vérifient les conditions suivantes :

$$\lambda_1 \le 1, \quad \lambda_2 = 1, \quad \lambda_3 \ge 1 \tag{12}$$

4- Si les conditions (12) sont respectées, alors il existe exactement deux solutions exprimées par :

$$a = \rho \left(\sqrt{\frac{\lambda_3 (1 - \lambda_1)}{\lambda_3 - \lambda_1}}\, \hat{e}_1 + \kappa \sqrt{\frac{\lambda_1 (\lambda_3 - 1)}{\lambda_3 - \lambda_1}}\, \hat{e}_3 \right.$$

$$\hat{n} = \frac{\sqrt{\lambda_3} - \sqrt{\lambda_1}}{\rho \sqrt{\lambda_3 - \lambda_1}} \left(-\sqrt{1 - \lambda_1}\, G^T \hat{e}_1 + \kappa \sqrt{\lambda_3 - 1}\, G^T \hat{e}_3 \right) \tag{13}$$

où k= ±1, ρ≠0 est déterminé tel que $|\hat{n}| = 1$ et $\hat{e}_i$ sont les vecteurs propres de la matrice C correspondants aux valeurs propres λ_i. Les deux valeurs k=1 et k=-1 donnent deux solutions distinctes de l'équation du maclage.

Le plan d'interface entre les deux domaines doit être un plan invariant pour satisfaire l'exigence de la cohérence entre les deux domaines. Ceci est traduit par les conditions (relation 12) où l'une des valeurs propres est égale à 1 et les deux autres sont respectivement supérieure et inférieure à 1.

Cette première méthode est une méthode assez générale et nécessite un long calcul, les deux méthodes qui suivent sont plus faciles à appliquer, cependant, ils traitent des cas particuliers. En effet, ils exploitent toutes les deux le fait que $R^T U_J R = U_I$ pour $R \in P_a$.

Deuxième méthode

Cette méthode se base sur la loi de Mallard (*Zanzotto and Pitteri, 1997; Pitteri and Zanzotto, 2002*). Elle s'applique aux cas où la rotation R appartenant au groupe de symétrie P_a est une rotation de 180° autour d'un axe $\hat{e}$ et les matrices F et G vérifient :

1- $F = QGR$ pour une rotation Q, ce qui équivalent à $F^T F = R^T G^T GR$

2- $F^T F \neq G^T G$

Alors, l'équation du maclage possède exactement deux solutions :

$$\begin{aligned} a &= 2\left(\frac{G^{-T}\hat{e}}{\left|G^{-T}\hat{e}\right|} - G\hat{e}\right), & \hat{n} &= \hat{e} \\ a &= \rho G\hat{e}\ , & \hat{n} &= \frac{2}{\rho}\left(\hat{e} - \frac{G^T G\hat{e}}{\left|G\ \hat{e}\right|^2}\right) \end{aligned} \tag{14}$$

Où $\rho \neq 0$ est déterminé tel que $\left|\hat{n}\right| = 1$.

Cette méthode permet de classifier les systèmes de maclage. Dans le cas de la première solution proposée par cette méthode, la normale $\hat{n}$ correspond à l'axe de rotation $\hat{e}$ qui est une direction de la maille austénitique, d'où, le plan défini par cette normale est un plan de la maille austénitique. Ce plan est rationnel et cette solution décrit le maclage de type I. Pour la deuxième solution, la direction du cisaillement est une direction de symétrie de la maille austénitique et donc rationnelle, cette solution décrit le maclage de type II.

- **Troisième méthode**

Cette méthode se base sur l'étude menée par Forclaz (*Forclaz, 1999*), elle s'applique dans le cas d'une rotation R qui satisfait la relation suivante :

$$V = R^T UR \quad \text{pour une rotation R} \tag{15}$$

où U et V deux matrices symétriques définies positives

L'équation du maclage possède des solutions si et seulement si :

$$\det(U - V) = 0 \tag{16}$$

Dans ce cas, les solutions sont les mêmes que celles proposées par la méthode 1 (*Forclaz, 1999*).

$$\begin{aligned} a &= \rho\left(\sqrt{\frac{\lambda_3(1-\lambda_1)}{\lambda_3 - \lambda_1}}\,\hat{e}_1 + \kappa\sqrt{\frac{\lambda_1(\lambda_3 - 1)}{\lambda_3 - \lambda_1}}\hat{e}_3\right) \\ \hat{n} &= \frac{\sqrt{\lambda_3} - \sqrt{\lambda_1}}{\rho\sqrt{\lambda_3 - \lambda_1}}\left(-\sqrt{1-\lambda_1}\,G^T\hat{e}_1 + \kappa\sqrt{\lambda_3 - 1}\,G^T\hat{e}_3\right) \end{aligned} \tag{17}$$

où $k = \pm 1$, $\rho \neq 0$ est déterminé tel que $\left|\hat{n}\right| = 1$ et $\hat{e}_i$ sont les vecteurs propres de la matrice C correspondant aux valeurs propres λ_i. Les deux valeurs k=1 et k=-1 donnent deux solutions distinctes de l'équation du maclage.

Tableau A3-2. Caractéristiques a_1, n_1, a_2 et n_2 de l'interface martensite/martensite (cas de rotation à 180°).

Directions et normales aux plans invairants Interface martensite-martensite																						
Variantes	V1				V2				V3				V4				V5				V6			
	a1	n1	a 2	n2	a1	n1	a 2	n2	a1	n1	a 2	n2	a1	n1	a 2	n2	a1	n1	a 2	n2	a1	n1	a 2	n2
V1					0,000	0	0,000	0	0,057	0,707	0,066	0,617	0,057	0,707	0,066	0,617	0,057	0,707	0,066	0,617	0,057	0,707	0,066	0,617
					-0,001	1	0,065	0	0,060	-0,707	-0,069	0,617	-0,060	0,707	0,069	-0,617	0,045	0,000	-0,001	0,488	-0,045	0,000	0,001	-0,488
					-0,065	0	0,001	-1	0,045	0,000	-0,001	0,488	-0,045	0,000	0,001	-0,488	0,060	-0,707	-0,069	0,617	-0,060	0,707	0,069	-0,617
V2									0,057	0,707	0,066	0,617	0,057	0,707	0,066	0,617	0,057	0,707	0,066	0,617	0,057	0,707	0,066	0,617
									-0,060	-0,707	0,069	-0,617	0,060	-0,707	-0,069	-0,617	0,045	0,000	-0,001	0,488	-0,045	0,000	0,001	-0,488
									0,045	0,000	-0,001	0,488	-0,045	0,000	0,001	-0,488	-0,060	0,707	0,069	-0,617	0,060	-0,707	-0,069	0,617
V3													-0,001	1	0,065	0	0,045	0,000	-0,001	0,488	-0,045	0,000	0,001	-0,488
													0,000	0	0,000	0	0,057	0,707	0,066	0,617	0,057	0,707	0,066	0,617
													-0,065	0	0,001	-1	0,060	0,707	-0,069	0,617	-0,060	0,707	0,069	-0,617
V4																	0,045	0,000	-0,001	0,488	-0,045	0,000	0,001	-0,488
																	0,057	0,707	0,066	0,617	0,057	0,707	0,066	0,617
																	-0,060	0,707	0,069	-0,617	0,060	-0,707	-0,069	0,617
V5																					-0,065	0	0,001	-1
																					-0,001	1	0,065	0
																					0,000	0	0,000	0
V6																								

Tableau A3-3. Caractéristiques a_1, n_1, a_2 et n_2 de l'interface martensite/martensite (cas de rotation 90°,120°,240° et 270°).

Directions et normales aux plans invairants Interface martensite-martensite																						
Variantes	V1				V2				V3				V4				V5				V6			
	a1	n1	a 2	n2	a1	n1	a 2	n2	a1	n1	a 2	n2	a1	n1	a 2	n2	a1	n1	a 2	n2	a1	n1	a 2	n2
V1					0,032	0,487	-0,031	-0,498	-0,085	0,421	-0,043	0,900	-0,043	0,900	-0,085	0,421	0,060	-0,707	0,068	-0,614	0,068	-0,614	0,060	-0,707
					0,046	-0,703	0,045	-0,703	0,034	0,856	-0,081	-0,393	0,081	0,393	-0,034	-0,856	-0,045	-0,023	-0,001	0,477	0,001	-0,477	0,045	0,023
					0,032	0,518	-0,031	-0,508	0,018	0,299	-0,026	-0,190	0,026	0,190	-0,018	-0,299	0,057	0,707	-0,065	-0,629	0,065	0,629	-0,057	-0,707
V2									0,085	-0,415	0,043	-0,896	0,043	-0,896	0,085	-0,415	0,068	-0,614	0,060	-0,707	0,060	-0,707	0,068	-0,614
									0,034	0,863	-0,082	-0,389	0,082	0,389	-0,034	-0,863	-0,001	0,477	-0,045	-0,023	0,045	0,023	0,001	-0,477
									0,017	0,288	-0,026	-0,216	0,026	0,216	-0,017	-0,288	0,065	0,629	-0,057	-0,707	0,057	0,707	-0,065	-0,629
V3													0,001	-0,999	0,065	0,032	0,019	-0,266	0,026	-0,190	0,019	-0,266	0,026	-0,190
													0,000	0,000	0,000	0,000	-0,038	0,859	-0,081	0,375	0,038	-0,859	0,081	-0,375
													0,065	0,032	0,001	-0,999	0,085	0,437	-0,038	-0,907	0,085	0,437	-0,038	-0,907
V4																	0,026	-0,190	0,019	-0,266	0,026	-0,190	0,019	-0,266
																	-0,081	0,375	-0,038	0,859	0,081	-0,375	0,038	-0,859
																	0,038	0,907	-0,085	-0,437	0,038	0,907	-0,085	-0,437
V5																					-0,032	0,491	-0,033	0,503
																					0,044	0,726	-0,045	-0,725
																					0,032	-0,482	0,033	-0,471
V6																								

Tableau A3-4. Directions et normales aux plans d'interface entre le domaine martensitique et le domaine austénitique (cas R à180°).

	Directions de transformation			Normales aux plans d'habitat			
	m1	m2	m3	n1	n2	n3	
V1-V2/A	0,724	0,486	0,489	-0,705	0,500	0,503	
	0,724	-0,486	-0,489	-0,705	-0,500	-0,503	
	0,725	0,487	0,487	-0,705	0,501	0,501	
	0,725	-0,487	-0,487	-0,705	-0,501	-0,501	g= 0,055
	0,724	-0,486	0,489	-0,705	-0,500	0,503	
	0,724	0,486	-0,489	-0,705	0,500	-0,503	
	0,725	-0,487	0,487	-0,705	-0,501	0,501	
	0,725	0,487	-0,487	-0,705	0,501	-0,501	
V3-V4/A	0,000	0,026	0,990	0,000	-1,000	0,006	
	0,000	0,990	0,022	0,000	0,001	-1,000	
	0,000	-0,021	0,990	0,000	-1,000	0,001	
	0,000	0,990	0,026	0,000	0,006	-1,000	g= 0,055
	0,000	0,990	-0,021	0,000	-0,001	1,000	
	0,000	0,026	0,990	0,000	1,000	-0,006	
	0,000	0,990	0,026	0,000	-0,006	1,000	
	0,000	-0,021	0,990	0,000	1,000	-0,001	
V5-V6/A	0,690	0,511	-0,513	0,709	-0,497	0,500	
	-0,690	0,511	-0,513	-0,709	-0,497	0,500	
	0,690	-0,513	0,511	0,709	0,500	-0,497	
	-0,690	-0,513	0,511	-0,709	0,500	-0,497	g= 0,055
	0,690	-0,511	-0,513	0,709	0,497	0,500	
	-0,690	-0,511	-0,513	-0,709	0,497	0,500	
	0,690	-0,513	-0,511	0,709	0,500	0,497	
	-0,690	-0,513	-0,511	-0,709	0,500	0,497	

Tableau A3-5. Directions et normales aux plans d'interface entre le domaine martensitique et le domaine austénitique (autres rotations).

	Directions de transformation			Normales aux plans d'habitat			
	m1	m2	m3	n1	n2	n3	g
V1-V5/A	0,734	-0,439	0,518	-0,700	-0,494	0,516	0,0616
	0,722	0,479	-0,499	-0,713	0,455	-0,534	
	0,736	-0,432	0,522	-0,698	-0,494	0,518	0,0618
	0,720	0,480	-0,501	-0,714	0,447	-0,538	
	-0,780	0,116	0,615	0,725	-0,145	0,674	0,1203
	-0,763	0,150	-0,628	0,743	-0,108	-0,661	
	0,765	0,107	0,635	-0,735	-0,157	0,660	0,1199
	0,773	0,162	-0,614	-0,727	-0,098	-0,680	
V1-V6/A	0,720	-0,480	0,501	-0,714	-0,447	0,538	0,0618
	0,736	0,432	-0,522	-0,698	0,494	-0,518	
	0,722	-0,479	0,499	-0,713	-0,455	0,534	0,0616
	0,734	0,439	-0,518	-0,700	0,494	-0,516	
	0,773	-0,162	0,614	-0,727	0,098	0,680	0,1199
	0,765	-0,107	-0,635	-0,735	0,157	-0,660	
	0,763	0,150	0,628	-0,743	-0,108	0,661	0,1203
	0,780	0,116	-0,615	-0,725	-0,145	-0,674	
V2-V3/A	0,698	0,562	0,443	-0,736	0,462	0,494	0,0622
	0,757	-0,444	-0,480	-0,676	-0,577	-0,459	
	0,703	0,555	0,445	-0,731	0,469	0,495	0,0620
	0,752	-0,451	-0,481	-0,681	-0,570	-0,461	
	-0,707	0,698	-0,113	0,793	0,567	0,224	0,1137
	-0,823	-0,520	-0,228	0,668	-0,737	0,101	
	-0,707	0,689	-0,158	0,785	0,581	0,216	0,1180
	-0,817	-0,532	-0,222	0,667	-0,730	0,146	
V2-V4/A	0,752	0,451	0,481	-0,681	0,570	0,461	0,0620
	0,703	-0,555	-0,445	-0,731	-0,469	-0,495	
	0,757	0,444	0,480	-0,676	0,577	0,459	0,0622
	0,698	-0,562	-0,443	-0,736	-0,462	-0,494	
	-0,817	0,532	0,222	0,667	0,730	-0,146	0,1180
	-0,707	-0,689	0,158	0,785	-0,581	-0,216	
	-0,823	0,520	0,228	0,668	0,737	-0,101	0,1137
	-0,707	-0,698	0,113	0,793	-0,567	-0,224	
V2-V5/A	0,720	0,480	0,501	-0,714	0,447	0,538	0,0618
	0,736	-0,432	-0,522	-0,698	-0,494	-0,518	
	0,722	0,479	0,499	-0,713	0,455	0,534	0,0616
	0,734	-0,439	-0,518	-0,700	-0,494	-0,516	
	0,773	0,162	0,614	-0,727	-0,098	0,680	0,1199
	0,765	0,107	-0,635	-0,735	-0,157	-0,660	
	-0,763	0,150	0,628	0,743	-0,108	0,661	0,1203
	-0,780	0,116	-0,615	0,725	-0,145	-0,674	

V2-V6/A	0,734	0,439	0,518	-0,700	0,494	0,516	0,0616
	0,722	-0,479	-0,499	-0,713	-0,455	-0,534	
	0,736	0,432	0,522	-0,698	0,494	0,518	0,0618
	0,720	-0,480	-0,501	-0,714	-0,447	-0,538	
	0,780	0,116	0,615	-0,725	-0,145	0,674	0,1203
	0,763	0,150	-0,628	-0,743	-0,108	-0,661	
	0,765	-0,107	0,635	-0,735	0,157	0,660	0,1199
	0,773	-0,162	-0,614	-0,727	0,098	-0,680	
V3-V5/A	0,065	0,137	0,988	0,041	-0,994	0,102	0,0647
	-0,038	0,997	-0,069	-0,066	-0,105	-0,992	
	0,060	0,127	0,990	0,043	-0,995	0,092	0,0637
	-0,041	0,997	-0,061	-0,062	-0,096	-0,994	
	-0,239	0,541	0,807	-0,067	-0,883	0,464	0,1167
	0,053	0,909	-0,414	0,243	-0,491	-0,836	
	-0,224	0,544	0,809	-0,058	-0,883	0,465	0,1134
	0,045	0,908	-0,416	0,228	-0,496	-0,838	
V3-V6/A	0,065	-0,137	0,988	0,041	0,994	0,102	0,0647
	-0,038	-0,997	-0,069	-0,066	0,105	-0,992	
	0,060	-0,127	0,990	0,043	0,995	0,092	0,0637
	-0,041	-0,997	-0,061	-0,062	0,096	-0,994	
	0,239	0,541	0,807	0,067	-0,883	0,464	0,1167
	-0,053	0,909	-0,414	-0,243	-0,491	-0,836	
	-0,224	0,544	-0,809	-0,058	-0,883	-0,465	0,1134
	0,045	0,908	0,416	0,228	-0,496	0,838	
V4-V5/A	-0,041	0,997	0,061	-0,062	-0,096	0,994	0,0637
	0,060	0,127	-0,990	0,043	-0,995	-0,092	
	-0,038	0,997	0,069	-0,066	-0,105	0,992	0,0647
	0,065	0,137	-0,988	0,041	-0,994	-0,102	
	-0,045	0,908	-0,416	-0,228	-0,496	-0,838	0,1134
	0,224	0,544	0,809	0,058	-0,883	0,465	
	0,053	0,909	0,414	0,243	-0,491	0,836	0,1167
	-0,239	0,541	-0,807	-0,067	-0,883	-0,464	
V4-V6/A	-0,041	-0,997	0,061	-0,062	0,096	0,994	0,0637
	0,060	-0,127	-0,990	0,043	0,995	-0,092	
	-0,038	-0,997	0,069	-0,066	0,105	0,992	0,0647
	0,065	-0,137	-0,988	0,041	0,994	-0,102	
	-0,045	0,908	0,416	-0,228	-0,496	0,838	0,1134
	0,224	0,544	-0,809	0,058	-0,883	-0,465	
	-0,053	0,909	0,414	-0,243	-0,491	0,836	0,1167
	0,239	0,541	-0,807	0,067	-0,883	-0,464	

Annexe 4

Comportement du monocristal

Cinématique de la transformation

On considère un monocristal d'un volume initial V soumis à une température donné à l'application d'un chargement traduit par une contrainte $\sum$. Différentes contributions d'origine physique participent à la déformation totale locale $\varepsilon(r)$ telles que :

- L'élasticité $\varepsilon^e(r)$
- La plasticité $\varepsilon^p(r)$
- La déformation thermique $\varepsilon^{th}(r)$ due à la dilatation thermique
- La transformation martensitique $\varepsilon^T(r)$

Dans le cadre de l'hypothèse des petites des déformations, la déformation totale locale est la somme de ces différentes contributions :

$$\dot{\varepsilon}_{ij}(r) = \dot{\varepsilon}^e_{ij}(r) + \dot{\varepsilon}^P_{ij}(r) + \dot{\varepsilon}^{th}_{ij}(r) + \dot{\varepsilon}^T_{ij}(r) \quad (1)$$

Or, dans le cas des alliages à mémoire de forme, la déformation associée à la plasticité peut être négligée.

$$\dot{\varepsilon}^P_{ij}(r) = 0 \quad (2)$$

La déformation élastique est reliée à la contrainte locale $\sigma(r)$ par le tenseur des compliances s(r) en tout point r du matériau (loi de Hooke) :

$$\varepsilon^e_{ij}(r) = s_{ijkl}(r)\sigma_{kl}(r) \quad (3)$$

On donne également la forme duale avec le tenseur des modules élastiques c(r):

$$\dot{\sigma}_{ij}(r) = c_{ijkl}(r)\dot{\varepsilon}^e_{kl}(r) \quad (4)$$

La déformation induite par dilatation thermique est exprimée en fonction du tenseur des dilatations thermiques α(r) du matériau et la température T(r) :

$$\dot{\varepsilon}^{th}_{ij}(r) = \alpha_{ij}(r)\dot{T}(r) \quad (5)$$

On note par $E\ et\ \sum$, les quantités globales obtenues par la moyenne sur tout le volume V des quantités locales telles que :

$$\dot{E}_{ij} = \frac{1}{V}\int_V \dot{\varepsilon}_{ij}(r)\, dV \quad (6)$$

$$\dot{\Sigma}_{ij} = \frac{1}{V}\int_V \dot{\sigma}_{ij}(r)\, dV \tag{7}$$

D'où, la déformation totale moyenne du volume V est égale à la moyenne volumique des déformations totales locales :

$$\dot{E}_{ij}(r) = \frac{1}{V}\int_V \dot{\varepsilon}^{e}_{ij}(r)dV + \frac{1}{V}\int_V \dot{\varepsilon}^{th}_{ij}(r)dV + \frac{1}{V}\int_V \dot{\varepsilon}^{T}_{ij}(r)dV \tag{8}$$

On suppose que :

- Le module de complaisance est uniforme, ce qui implique que $s_{ijkl}(r) = S_{ijkl}$
- La température T est uniforme et le module thermique α_{ij} est de la forme $\alpha\delta_{ij}$

Alors :

$$\frac{1}{V}\int_V \dot{\varepsilon}^{e}_{ij}(r)dV = \frac{1}{V}\, s_{ijkl}\int_V \dot{\sigma}_{kl}(r)dV = S_{ijkl}\,\dot{\Sigma}_{kl} \tag{9}$$

$$\frac{1}{V}\int_V \varepsilon^{th}_{ij}\, dV = \alpha\dot{T}\delta_{ij} \tag{10}$$

Donc, on obtient la déformation totale E du monocristal :

$$\begin{aligned}\dot{E}_{ij} &= \dot{E}^{e}_{ij} + \dot{E}^{th}_{ij} + \dot{E}^{T}_{ij} \\ &= S_{ijkl}\,\dot{\Sigma}_{kl} + \alpha\delta_{ij}\dot{T} + \frac{1}{V}\int_V \dot{\varepsilon}^{T}_{ij}(r)dV\end{aligned} \tag{11}$$

Les déformations élastiques et thermiques sont déterminées à partir des relations classiques de la thermoélasticité des milieux homogènes. Il reste à identifier la contribution résultante de la transformation martensitique. Une étude cristallographique de la transformation est nécessaire pour décrire cette contribution.

Durant la transformation, le volume V initial est composé d'un volume V_M de la phase martensitique et le volume V_A de la phase austénitique $(V = V_M + V_A)$. La déformation de transformation est nulle dans l'austénite et elle est supposée uniforme par morceaux dans la martensite (Figure A4-1). On note par V_n et ε^n le volume et la déformation de transformation de la variante n, respectivement. La fraction volumique de la variante n est alors exprimée par :

$$f^{n} = \frac{V_n}{V} \tag{12}$$

On obtient ainsi :

$$\frac{1}{V}\int_V \dot{\varepsilon}^{T}_{ij}(r)dV = \frac{1}{V}\int_{VM} \dot{\varepsilon}^{T}_{ij}(r)dV = \sum_n \varepsilon^{n}_{ij}\,\dot{f}^{n} \tag{13}$$

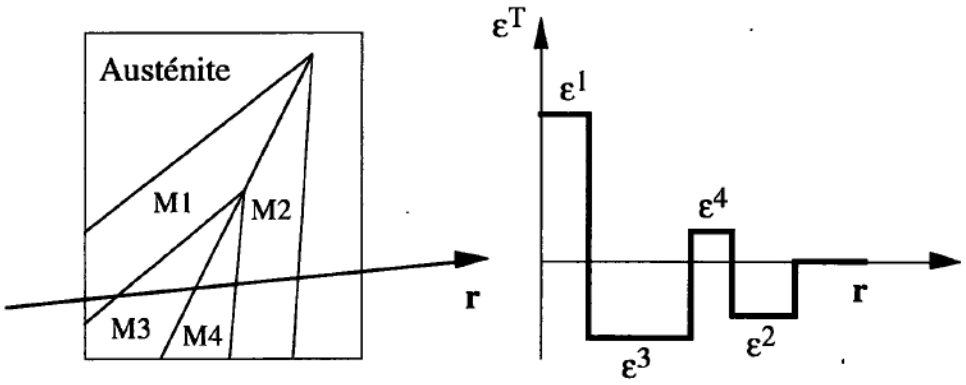


Figure A4-1. Représentation schématique d'une déformation uniforme par morceaux dans la martensite.

Aspect cristallographique

A l'échelle microstructurale, la transformation martensitique se produit lors d'un chargement thermomécanique et dépend de la structure et de l'orientation cristallographique du grain. La déformation de transformation de la variante n de martensite est exprimée à partir des données cristallographiques précédemment définies (**n** la normale au plan d'habitat, **m** la direction de la transformation et **g** l'amplitude de la transformation suivant la direction de transformation) tel que:

$$\varepsilon_{ij}^{n} = \frac{1}{2} g(n_i m_j + m_i n_j) = R_{ij}^{n} g \tag{14}$$

où R^n est le tenseur d'orientation de la variante n.

La déformation de transformation est alors donnée par :

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^{T} = \sum_{n} g R_{ij}^{n} \dot{f}^{n} \tag{15}$$

Les limitations physiques imposent deux conditions évidentes pour les fractions volumiques $\dot{f}^n$, qui sont les suivantes :

- $\forall n, f^n \geq 0$ (16)
- $f = \sum_n f^n \leq 1$ la fraction volumique totale f ne peut pas excéder l'unité. (17)

L'équation (15) permet de décrire l'évolution de la microstructure en prenant en considération la variation de la fraction volumique $\dot{f}^n$ de chaque variante et les deux termes g *et* R^n définis à partir de la cristallographie de la transformation martensitique.

On obtient finalement en remplaçant le terme $\dot{\varepsilon}_{ij}^{T}$ de l'équation (15) dans l'équation (11), l'expression de la déformation totale :

$$\dot{E}_{ij} = S_{ijkl}\,\dot{\Sigma}_{kl} + \alpha_{ij}\dot{T} + \sum_{n} gR_{ij}^{n}\,\dot{f}^{n} \tag{18}$$

Potentiel thermodynamique

Pour aboutir au comportement du monocristal, il est nécessaire d'étudier le potentiel thermodynamique. Pour un cristal de volume V soumis à un état de déformation E à une température T, l'énergie libre de Gibbs Ψ est donnée par :

$$\Psi(\Sigma_{ij}, T, f^{n}) = -(\Phi((E_{ij}, T, f^{n}) - \Sigma_{ij}\,E_{ij}) \tag{19}$$

Avec Φ est l'énergie libre d'Helmhotz associée à la transformation martensitique qui est composée d'une énergie élastique $W_{élas}$, une énergie chimique ΔG_{ch} et une énergie interfaciale W_{int}.

$$\Phi(E_{ij}, T, f^{n}) = \Delta G_{ch} + W_{élas} + W_{\text{int}} \tag{20}$$

L'énergie interfaciale prend en compte la densité d'énergie interfaciale correspondante à toutes les interfaces martensite/martensite et austénite/martensite. Cependant, cette énergie est liée au ratio volume/surface (*Entemeyer, 1996*), étant donné que les variantes de martensite se produisent sous forme de plaquettes, ce ratio est très faible comparé à l'énergie élastique. Cette quantité est donc négligeable.

$$W_{\text{int}} \cong 0 \tag{21}$$

L'énergie chimique ΔG_{ch} est couramment exprimée par une relation linéaire en fonction de la température en définissant T_0 comme étant la température de l'équilibre thermodynamique (Figure A4-2):

$$\Delta G_{ch} = B(T - T_0)V_M \tag{22}$$

où le coefficient de proportionnalité B et la température T_0 sont deux constantes du matériau, ils dépendent de la composition chimique de l'alliage.

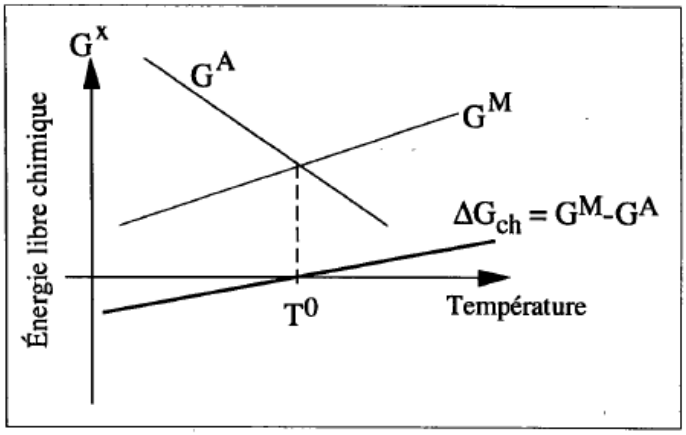


Figure A4-2. Représentation schématique l'énergie chimique des deux phases austénitique et martensitique.

L'énergie élastique $W_{élas}$ est exprimée par :

$$\begin{aligned} W_{élas} &= \frac{1}{2}\int_V \sigma_{ij}(r)\varepsilon_{ij}^{e} dV \\ &= \frac{1}{2}\int_V \sigma_{ij}(r)\varepsilon_{ij}(r)dV - \frac{1}{2}\int_V \sigma_{ij}(r)\varepsilon_{ij}^{T}(r)dV \end{aligned} \tag{23}$$

En ce qui concerne le premier terme de la relation (23), on obtient en intégrant par partie :

$$\frac{1}{2}\int_V \sigma_{ij}(r)\varepsilon_{ij}(r)dV = \frac{1}{2}\int_V \sigma_{ij}(r)u_{i,j}(r)dV = \frac{1}{2}\int_S \sigma_{ij}(r)u_i(r)n_j dS \tag{24}$$

Or, $\sigma_{ij}(r) = \sum_{ij}$ sur la frontière S, d'où

$$\frac{1}{2}\int_S \sigma_{ij}(r)u_i(r)n_j dS = \frac{1}{2}\sum_{ij}\int_S u_i(r)n_j dS = \frac{1}{2}\sum_{ij}\int_V u_{i,j}(r)dV \tag{25}$$

Donc : $$\frac{1}{2}\int_V \sigma_{ij}(r)\varepsilon_{ij}(r)dV = \frac{1}{2}V\sum_{ij} E_{ij} \tag{26}$$

Pour le deuxième terme de l'équation (23), le champ de contrainte local peut être décomposé en un champ de contrainte appliqué et un champ de contrainte interne associé aux incompatibilités du champ de déformations :

$$\sigma_{ij}(r) = \sum_{ij} + \tau_{ij}(r) \tag{27}$$

Ainsi, la relation (23) devient :

$$\begin{aligned} W_{élas} &= \frac{1}{2} V \sum_{ij} E_{ij} - \frac{1}{2} V \sum_{ij} E_{ij}^{T} - \frac{1}{2} \int_{V} \tau_{ij}(r) \varepsilon_{ij}^{T}(r) dV \\ &= \frac{1}{2} V \sum_{ij} S_{ijkl} \sum_{kl} - \frac{1}{2} \int_{V} \tau_{ij}(r) \varepsilon_{ij}^{T}(r) dV \end{aligned} \tag{28}$$

En exprimant tous les termes correspondants aux contributions énergétiques, l'énergie libre de Gibbs Ψ (donnée par la relation (19)) est :

$$\begin{aligned} \Psi(\sum_{ij}, T, f^{n}) = -B(T - T_0) \sum_{n} f^{n} + \frac{1}{2} \sum_{ij} S_{ijkl} \sum_{kl} + \alpha \sum_{kk} \Delta T \\ + \sum_{ij} \sum_{n} \varepsilon_{ij}^{n} f^{n} + \frac{1}{2V} \int_{V} \tau_{ij}(r) \varepsilon_{ij}^{T}(r) dV \end{aligned} \tag{29}$$

Dans l'expression du potentiel thermodynamique, il reste à déterminer le dernier terme. Il décrit l'énergie associée aux contraintes internes liées aux incompatibilités de la transformation. L'évaluation de cette énergie d'interaction est obtenue à partir des fondements physiques sur l'évolution et la croissance des variantes de martensite. Une description de type "cluster" est utilisée pour déterminer cette énergie. La figure A4-3 schématise la microstructure utilisée dans cette description en introduisant les paramètres caractéristiques. L'hypothèse de cette description consiste dans la formation et la croissance de seulement quelques variantes dans des domaines bien délimités du grain. L'origine des contraintes internes associée est supposée provenir des interactions entre les domaines martensitiques. Des analyses micromécaniques ont permis de les exprimer autrement sous la forme d'une matrice d'interaction notée H^{nm} dont les composantes dépendent de la compatibilité entre les variantes n et m :

$$-\frac{1}{2V} \int_{V} \tau_{ij}(r) \varepsilon_{ij}^{T}(r) dV = \frac{1}{2} \sum_{n,m} H^{nm} f^{n} f^{m} \tag{30}$$

On aboutit au finale à l'expression suivante du potentiel thermodynamique :

$$\begin{aligned} \Psi(\sum_{ij}, T, f^{n}) = -B(T - T_0) \sum_{n} f^{n} + \frac{1}{2} \sum_{ij} S_{ijkl} \sum_{kl} + \alpha \sum_{kk} \Delta T \\ + \sum_{ij} \sum_{n} \varepsilon_{ij}^{n} f^{n} - \frac{1}{2} \sum_{n,m} H^{nm} f^{n} f^{m} \end{aligned} \tag{31}$$

L'expression de ce potentiel est alors exprimée en fonction des variables internes et les paramètres propres au matériau. Le choix des fractions volumiques f^{n} des différentes variantes comme variables internes permet de décrire l'évolution de l'état microstructurale et de prendre en compte les mécanismes responsables du comportement.

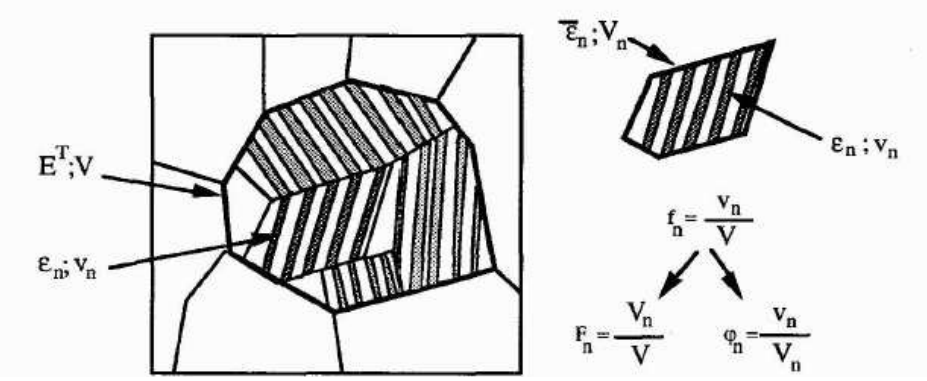


Figure A4-3.Aspects microstructuraux du modèle de type "cluster" employé pour la détermination de l'énergie d'interaction dans un grain (*Patoor et al., 1996b*).

L'existence des limitations physiques concernant les variables internes f^n exprimées par les relations (16) et (17) impose l'utilisation d'un Lagrangien fonctionnel qui permettra l'écriture sous forme linéaire. Les inégalités relatives à ces contraintes:

$$\begin{cases} f^n \geq 0 \\ f \leq 1 \end{cases} \Leftrightarrow A_i(f^n) \leq B_i \quad \text{avec} \qquad \begin{cases} A_i(f^n) = -f^n \ et \ B_i = 0 \ \ pour \ \ i = 1 \grave{a} \ n \\ A_i(f^n) = f \quad et \ B_i = 1 \ \ pour \ \ i = 0 \end{cases} \tag{32}$$

L'écriture du Lagrangien nécessite l'utilisation de n+1 multiplicateurs $(\lambda_0 \ et \ \lambda_n)$ qui sont des quantités positives associées aux inégalités de la relation (32), d'où :

$$\lambda_i \left[A_i(f^n) - B_i \right] \leq 0 \qquad \text{où} \qquad \left\{ \begin{matrix} \lambda_i f^n \leq 0 \\ \lambda_i (f-1) \leq 0 \end{matrix} \right\} \tag{33}$$

Le Lagrangien s'exprime ainsi :

$$\begin{aligned} L(\Sigma_{ij}, T, f^n) &= \Psi(\Sigma_{ij}, T, f^n) - \sum_i \lambda_i \left[A_i(f^n) - B_i \right] \\ &= \Psi(\Sigma_{ij}, T, f^n) - \lambda_0 \left[\sum_n f^n - 1 \right] - \sum_n \lambda_n \left[- f^n - 0 \right] \end{aligned} \tag{34}$$

La force motrice est obtenue à partir du potentiel et exprimée par la relation suivante :

$$\begin{aligned} F^n &= \frac{\partial L}{\partial f^n} = \frac{\partial \Psi}{\partial f^n} - \sum_i \lambda_i \frac{\partial A_i}{\partial f^n} \\ &= -B(T - T_0) \ + \ \Sigma_{ij} \varepsilon_{ij}^n - \sum_m H^{nm} f^n f^m + \lambda_n - \lambda_0 \end{aligned} \tag{35}$$

Une variante de martensite est activée quand la valeur de la force motrice atteint une valeur critique notée F_c^n. Cette force est supposée constante pour toutes les variantes et elle est égale à F_c. Afin de prendre en compte l'effet d'hystérésis qui est un phénomène important lié à la dissipation au cours de la transformation de phase, un second potentiel qui

est le pseudo-potentiel de dissipation, noté W^d , est introduit. Il est supposé proportionnel à la fraction volumique cumulée de martensite f_{cu} (*Sun et al., 1991*).

$$W^d = F_c \int |df| = F_c f_{cu} \tag{36}$$

L'évolution de ce potentiel est déterminée à partir de la seconde loi de la thermodynamique et l'équilibre énergétique :

$$\dot{\Psi}\Big|_{\Sigma,T} = \dot{W}^d \geq 0 \tag{37}$$

Cette dernière condition (37) implique des conditions pour la transformation directe et inverse telles que :

La transformation directe se produit quand : $\sum_n F^n \dot{f}^n = F_c \dot{f}$ (38)

La transformation inverse se produit quand : $\sum_n F^n \dot{f}^n = -F_c \dot{f}$ (39)

En supposant que la dissipation se produit sans couplage entre les variantes, les conditions (38) et (39) peuvent être exprimées ainsi pour la transformation directe et inverse respectivement :

$$F^n \dot{f}^n = F_c \dot{f}^n \quad \text{et} \quad F^n \dot{f}^n = -F_c \dot{f}^n . \tag{40}$$

D'après les relations (35) et (40), chaque variante vérifie le critère de transformation local défini dans le cas des transformations directe et inverse :

$$-B(T - T_0) + \Sigma_{ij} \varepsilon_{ij}^n - \sum_m H^{nm} f^m + \lambda_n - \lambda_0 = \pm F_c \tag{41}$$

Les conditions cinématiques exprimées par les relations (16) et (17) impliquent n+1 relations supplémentaires qui sont les suivantes:

$$\begin{cases} \lambda_n = B(T - T_0) - \Sigma_{ij} \varepsilon_{ij}^n + \sum_m H^{nm} f^m + \lambda_0 \pm F_c \geq 0 \\ \lambda_0 = -B(T - T_0) + \Sigma_{ij} \varepsilon_{ij}^n + \sum_m H^{nm} f^m + \lambda_n \pm F_c \geq 0 \end{cases} \tag{42}$$

Loi de comportement

Les conditions d'activation des variantes ont été traduites par les relations précédentes (41) et (42). L'évolution du paramètre f^n est déterminée par loi de consistance qui permet d'écrire :

$$\begin{aligned} dF^n = \frac{\partial F^n}{\partial \Sigma} d\Sigma + \frac{\partial F^n}{\partial T} dT + \frac{\partial F^n}{\partial f^n} df^n = 0 \quad &\Rightarrow \quad \varepsilon_{ij}^n d\Sigma_{ij} - B dT - \sum_m H^{nm} df^m = 0 \\ &\Leftrightarrow \; df^n = \sum_m \left[H^{nm}\right]^{-1} (\varepsilon_{ij}^n d\Sigma_{ij} - B dT) \end{aligned} \tag{43}$$

Cette dernière équation relie l'évolution de la fraction volumique de chaque variante et les paramètres associés au chargement.

Les modules tangents thermomécaniques relient la déformation totale locale à la contrainte locale et à la température :

$$\dot{\sigma}_{ij}(r) = l_{ijkl}(r)\dot{\varepsilon}_{kl}(r) - m_{ij(r)}\dot{T} \tag{44}$$

La loi de Hooke est utilisée pour déterminer ces modules qui représentent le comportement local :

$$\dot{\sigma}_{ij}(r) = C_{ijkl}(r)\dot{\varepsilon}^{e}_{kl}(r) = C_{ijkl}(r)\left[\dot{\varepsilon}_{kl}(r) - \dot{\varepsilon}^{th}_{kl}(r) + \dot{\varepsilon}^{T}_{kl}(r)\right] \tag{45}$$

On introduit cette dernière relation dans le critère obtenu exprimé ainsi :

$$\varepsilon^{n}_{pq}\dot{\sigma}_{pq} = B\dot{T} + \sum_{m} H^{nm}\dot{f}^{m} \tag{46}$$

on obtient alors :

$$\varepsilon^{n}_{pq}C_{pqrs}\left(\dot{\varepsilon}_{rs}(r) - \alpha\delta_{rs}\dot{T} - \sum_{m}\varepsilon^{m}_{rs}\dot{f}^{m}\right) = B\dot{T} + \sum_{m} H^{nm}\dot{f}^{m}$$

$$\Leftrightarrow \sum_{m} H^{nm}\dot{f}^{m} + \varepsilon^{n}_{pq}C_{pqrs}\sum_{m}\varepsilon^{m}_{rs}\dot{f}^{m} = \varepsilon^{n}_{pq}C_{pqrs}\left(\dot{\varepsilon}_{rs}(r) - \alpha\delta_{rs}\dot{T}\right) - B\dot{T}$$

$$\Leftrightarrow \sum_{m} {}^{*}H^{nm}\dot{f}^{m} = \varepsilon^{n}_{pq}C_{pqrs}\dot{\varepsilon}_{rs}(r) - \left(B + \varepsilon^{n}_{pq}C_{pqrs}\alpha\delta_{rs}\right)\dot{T} \tag{47}$$

avec ${}^{*}H^{nm} = H^{nm} + \varepsilon^{n}_{pq}C_{pqrs}\varepsilon^{m}_{rs}$

$$\Rightarrow \dot{f}^{n} = \sum_{m}\left(H^{nm}\right)^{1}\left[\varepsilon^{n}_{pq}C_{pqrs}\dot{\varepsilon}_{rs}(r) \quad \left(B + \varepsilon^{n}_{pq}C_{pqrs}\alpha\delta_{rs}\right)\dot{T}\right] \tag{48}$$

La contrainte locale est obtenue en introduisant cette dernière équation dans la loi de Hooke (45) :

$$\begin{aligned}\dot{\sigma}_{ij}(r) = {} & C_{ijkl}(r)\left\{\delta_{kr}\delta_{ls} - \sum_{n,m}\varepsilon^{n}_{kl}\left({}^{*}H^{nm}\right)^{-1}\varepsilon^{n}_{pq}C_{pqrs}(r)\right\}\dot{\varepsilon}_{rs}(r) \\ & - C_{ijkl}(r)\left\{\alpha\delta_{kl} - \sum_{n,m}\varepsilon^{n}_{kl}\left({}^{*}H^{nm}\right)^{-1}\left(B + \varepsilon^{n}_{pq}C_{pqrs}\alpha\delta_{rs}\right)\right\}\dot{T}\end{aligned} \tag{49}$$

Les expressions des modules thermomécaniques sont ainsi déterminées :

$$\begin{cases} l_{ijkl}(r) = C_{ijkl}(r) - C_{ijrs}(r)\sum_{n,m}\varepsilon^{n}_{rs}\left({}^{*}H^{nm}\right)^{-1}\varepsilon^{n}_{pq}C_{pqkl}(r) \\ m_{ij}(r) = C_{ijkl}(r)\alpha\delta_{kl} - C_{ijkl}(r)\sum_{n,m}\varepsilon^{n}_{kl}\left({}^{*}H^{nm}\right)^{-1}\left(B + \varepsilon^{n}_{pq}C_{pqrs}\alpha\delta_{rs}\right) \end{cases} \tag{50}$$

Références bibliographiques

(Abdel-Hady et al., 2006) Abdel-Hady M., Hinoshita K., Morinaga M., General approach to phase stability and elastic properties of β-type Ti-alloys using electronic parameters, Scripta Materialia 55 (2006) 477-480.

(*Andrade et al., 1984*) Andrade M., Chandrasekaran M., Delaey L., The basal plane stacking faults in 18R martensite of copper base alloys, Acta Metallurgica 32 (1984) 1809-1816.

(*Armadillo*) lien en ligne http://arma.sourceforge.net/

(*Arockiakumar and Park, 2010*) Arockiakumar R., Park J.K., Effect of α-precipitation on the superelastic behavior of Ti–40 wt.%Nb–0.3 wt.%O alloy processed by equal channel angular extrusion, Materials Science and Engineering A 527 (2010) 2709–2713.

(*Auricchio et al., 2007*) Auricchio F., Reali A., Stefanelli U., A three-dimensional model describing stress-induced solid phase transformation with permanent inelasticity, International journal of plasticity 23 (2007) 207–226.

(*Bain, 1924*) Bain E.C., The nature of martensite, Transactions AIME 70 (1924) 25-46.

(*Ball and Carstensen, 1999*) Ball J.M. and Carstensen C., Compatibility conditions for microstructure and the austenite-martensite transition, Materials Science and Engineering A273–275 (1999) 231–236.

(*Ball and James, 1987*) Ball J.M. and James R.D., Fine phase mixtures as minimizers of energy, Archive for rational mechanics and analysis 100 (1987) 13-52.

(*Ball, 2004*) Ball J.M., Mathematical models of martensitic microstructure, Materials Science and Engineering A 378 (2004) 61–69.

(*Banerjee and Mukhopadhyay, 2007*) Banerjee S., and Mukhopadhyay P., Phase transformations: Examples from titanium and zirconium alloys, Chapter2, Phase and crystal structures, Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, Uk (2007).

(*Banerjee et al., 2005*) Banerjee R, Nag S., Fraser H.L., A novel combinatorial approach to the development of beta titanium alloys for orthopaedic implants, Materials Science and Engineering C 25 (2005) 282 – 289.

(*Banumathy et al., 2009*) Banumathy S., Mandal R.K., Singh A.K., Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti-Nb alloys, Journal of applied physics 106 (2009) 093518.

(*Banumathy et al., 2010*) Banumathy S., Mandal R.K., Singh A.K., Texture and anisotropy of a hot rolled Ti-16Nb alloy, Journal of Alloys and Compounds 500 (2010) 26-30.

(Baudin and Etter, 2008) Baudin T. and Etter A.L., La cristallographie appliquée à l'EBSD, Microscopie électronique à balayage et Microanalyses, F. Brisset, Editor, 2008.

(*Bertrand et al., 2011*) Bertrand E., Castany P., Péron I., Gloriant T., Twinning system selection in a metastable b-titanium alloy by Schmid factor analysis, Scripta Materialia 64 (2011) 1110–1113.

(*Bertrand, 2010*) Bertrand E., Thèse de doctorat. Elaboration et caractérisation d'alliages biocompatibles Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques et à mémoire de forme, INSA de Rennes, 2010.

(*Besse et al., 2011*) Besse M., Castany P., Gloriant T., Mechanisms of deformation in gum metal TNTZ-O and TNTZ titanium alloys: A comparative study on the oxygen influence, Acta Materialia 59 (2011) 5982–5988.

(*Beyerlein and Toth, 2009*) Beyerlein I.J., Tóth L.S., Texture evolution in equal-channel angular extrusion-Review, Progress in Materials Science 54 (2009) 427–510.

(*Bhattacharjee et al., 2007*) Bhattacharjee A., Ghosal P., Gogia A.K., Bhargava S., Kamat S.V., Room temperature plastic flow behaviour of Ti–6.8Mo–4.5Fe–1.5Al and Ti–10V–4.5Fe–1.5Al: Effect of grain size and strain rate, Materials Science and Engineering A 452–453 (2007) 219–227.

(*Bhattacharya K., 1991*) Bhattacharya K., Wedge-like microstructure in martensites, Acta Metallurgica et Materialia 39 (1991), 2431–2444.

(*Bhattacharya, 1992*) Bhattacharya K., Self-Accommodation in Martensite, Archive for Rational Mechanics and Analysis 120 (1992) 201-244.

(*Bhattacharya, 1993*) Bhattacharya K., Comparaison of the geometrically nonlinear and linear theories of martensitic transformation, Continuum Mechanics and Thermodynamics 5 (1993) 205-242.

(*Bhattacharya, 2003*) Bhattacharya K., Microstruture of martensite: Why it forms & how it gives rise to the shapememory effect ? Oxford university press United states, 2003.

(*Bordji et al., 1996*) Bordji K., Jouzeau J.Y., Mainard D., Payan E., Netter P., Rie K.T., Stucky T., Hage-Alis M., Cytocompatibility of Ti-6Al4V and Ti-5Al-2.5Fe alloys according to three surface treatments, using human fibroblasts and osteoblasts, Biomoterials 17 (1996) 929-940.

(*Bowles and Mackenzie, 1954*) Bowles J.S, Mackenzie J.K., The crystallography of martensite transformations I, Acta Metallurgica 2 (1954) 129-137.

(*Boyer, 1996*) Boyer R.R., An overview on the use of titanium in the aerospace industry, Materials science and Engineering A213 (1996) 103-114.

(*Buenconsejo et al., 2009*) Buenconsejo P. J. S., Kim H. Y., Hosoda H., Miyazaki S., Shape memory behavior of Ti–Ta and its potential as a high-temperature shape memory alloy, Acta Materialia 57 (2009) 1068–1077.

(*Burgers, 1934*) Burgers W.G., On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium, Physica 1 (1934) 561-586.

(*Chai et al., 2008*) Chai Y.W., Kim H.Y., Hosoda H., Miyazaki S., Interfacial defects in Ti–Nb shape memory alloys, Acta Materialia 56 (2008) 3088–3097.

(*Chai et al., 2009*) Chai Y.W., Kim H.Y., Hosoda H., Miyazaki S., Self-accommodation in Ti–Nb shape memory alloys, Acta Materialia 57 (2009) 4054–4064.

(*Chakravorty and Wayman, 1977*) Chakravorty S., and Wayman C.M., Electron microscopy of internally faulted Cu-Zn-Al martensite, Acta Metallurgica 25 (1977) 989-1000.

(*Charlot et al., 2007*) Charlot F., Crisci A., Maniguet L., Robaut F., Roussel-Dherbey F., Le point sur la microanalyse X, Spectra Analyse 256 (2007) 22-43

(*Chaudhuri and Perpezko, 1994*) Chaudhuri K., Perpezko J.H., Microstructural study of the titanium alloy Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si., Metallurgical and Materials Transactions A25 (1994) 1109-1118.

(*Chemisky Y., 2009*) Chemisky Y., Modélisation du comportement macroscopique des alliages à mémoire de forme -Application aux matériaux composites. Thèse de doctorat (2009) Université Paul Verlaine de Metz.

(*Christian and Mahajan, 1995*) Christian J.W. and Mahajan S., Deformation twinning, Progress in Materials Science 39 (1995) 1-157.

(*Cohen et al., 1979*) Cohen M., Olson G.B., On the classification of displacive phase transformations, Proceedings of the International conference on the martensitic transformation (1979) 1-11.

(*Combres and Champin, 1995*) Combres Y., Champin B., Traitements thermiques des alliages de titane, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques (1995) M1335.

(*Combres, 1997*) Combres Y., Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages, Techniques de l'ingénieur (1997).

(*Davidson and Kovacs, 1992*) Davidson J.A., Kovacs P., New biocompatible, low modulus titanium alloy for medical implants, Brevet No. 5169597, Décembre 1992.

(*De Fontaine et al., 1971*) De Fontaine D., Paton N.E., Williams J.C., The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions, Acta Metallurgica 19 (1971) 1153-1162.

(*De Vos et al., 1978*) De Vos J. Delaey L., Aernoudt E., Theoretical and physical transformation Model for self-Accommodating Group of 9R martensitic Variants, Z. Metallkde (Journal de Métallurgie) Bd 69 (1978) 511-515.

(*Dey et al., 2009*) Dey S.R., Suwas S., Fundenberger J-J., Ray R K., Evolution of crystallographic texture and microstructure in the orthorhombic phase of a two-phase alloy Ti–22Al–25Nb, Intermetallics 17 (2009) 622–633.

(*Dobromyslov and Elkin, 2001*) Dobromyslov A.V. and Elkin V.A. Martensitic transformation and metastable β-phase in binary titanium alloys with d-metals of 4–6 periods, Scripta materialia 44 (2001) 905–910.

(*Dogan and Havvatogu, 2005*) Dogan A., Havvatogu Y., Crytallographic analysis of fcc—> bcc martensitic phase transformation observed in Fe-31 wt% Ni using infinitesimal deformation approach, Indian journal of pure & applied physics 43 (2005) 668-674.

(*Duerig et al., 1980*) Duerig T.W., Terlinde G.T., Williams J.C., The ω-phase reaction in titanium alloy, Titanium'80 Science & Technology, Proceedings of the 4th International Conference on Titanium, 2 (1980) 1299-1308.

(*Elmay , 2009*) Elmay W., Travaux de Master, Développement de nouveaux alliages de titane, Laboratoire LEM3-ENSAM centre de Metz, 2009.

(*Elmay et al., 2010*) W. Elmay, P. Laheurte, A. Eberhardt, B. Bolle, T. Gloriant, E. Patoor, F. Prima, M. Wary, Stability and elastic properties of beta Ti-alloys for biomedical application designed with electronic parameters, European Physical Journal-Web of Conferences 6, 29002 (2010), DOI : 10.1051/epjconf/20100629002.

(*Elmay et al., 2013*) Elmay W., Prima F., Gloriant T., Bolle B., Zhong Y., Patoor E., Laheurte P., Effects of thermomechanical process on the microstructure and mechanical properties of a fully martensitic titanium-based biomedical alloy, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 18 (2013) 47–56.

(*Engh et al., 1999*) Engh C.A, Sychterz C., Engh C., Factors affecting femoral bone remodeling after cementless total hip arthroplasty, The journal of arthroplasty 14 (1999) 637-644.

(*Entemeyer, 1996*) Entemeyer D., Travaux de these, Etude micromécanique du comportement thermomécanique des alliages à mémoire de forme (1996) université de Metz.

(*Esenwein et al., 2008*)Esenwein S.A., Bogdanski D., Habijan T., Pohl M., Epple M., Muhr G., Köller M., Influence of nickel ion release on leukocyte activation: a study with coated and non-coated NiTi shape memory alloys, Materials Science and Engineering A 481–482 (2008) 612–615.

(*Esling and Bunge, 1997*) Esling C., Bunge H. J., Texture et anisotropie des matériaux, Techniques de l'Ingénieur M605 (19997), 1-38.

(*Fisher and Dever, 1970*) Fisher E.S. and Dever D., Relation of the c′ elastic modulus to stability of b.c.c. transition metals, Acta Metallurgica 18 (1970) 265-269.

(*Forclaz, 1999*) Forclaz A., A Simple Criterion for the Existence of Rank-One Connections between Martensitic Wells, Journal of Elasticity 57: 281–305, 1999.

(*Franz et al., 2011*) Franz S., Rammelt S., Scharnweber D., Simon J. C., Immune responses to implants - A review of the implications for the design of immunomodulatory biomaterials, Biomaterials 32 (2011) 6692-6709.

(*Fukumoto et al., 1999*) Fukumoto S., Tsubakino H., Inoue S., Liu L., Terasawa M., Mitamura T., Surface modification of titanium by nitrogen ion implantation, Materials Science and Engineering A263 (1999) 205–209.

(*Furuhara et al., 2006*) Furuhara T., Annaka S., Tomio Y., Maki T., Superelasticity in Ti–10V–2Fe–3Al alloys with nitrogen addition, Materials Science and Engineering A 438–440 (2006) 825–829.

(*Gao et al., 2000*) Gao X., Huang M., Brinson L.C., A multivariant micromechanical model for SMAs Part 1, Crystallographic issues for single crystal model, International journal of plasticity 16 (2000) 1345–1369.

(*Geetha et al., 2004)* Geetha M., Singh A.K., Gogia A.K., Asokamani R., Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti–Nb–Zr alloys, Journal of Alloys and Compounds 384 (2004) 131–144.

(*Geetha et al., 2009*) Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K., Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants–A review, Progress in Materials Science 54 (2009) 397–425.

(*Geng et al., 2011)* Geng F., Niinomi M., Nakai M., Observation of yielding and strain hardening in a titanium alloy having high oxygen content, Materials Science and Engineering A 528 (2011) 5435–5445.

(*Gey and Humbert, 2002*) Gey N., Humbert M., Characterization of the variant selection occurring during the α→β→α phase transformations of a cold rolled titanium sheet, Acta Materialia 50 (2002) 277–287.

(*Ghanbaja, 2008*) Ghanbaja J., Microscopie électronique à transmission et ses techniques d'analyses, Cours de microscopie électronique à transmission en ligne sous l'adresse suivante : http://www.scmem.uhp-nancy.fr/

(*Giacovazzo et al., 2002*) Giacovazzo C., Monaco H.L., Viterbo D., Scordari F., Gilli G., Zanotti G., Catti M., Fundamentals of Crystallography, seconde edition, Oxford Science Publication, 2002.

(*Girod et al., 2010*) Girod L., Berry-Kromer V., Ben Zineb T., Eberhardt A., Patoor E., Prandi B., Evaluation of the immediate post-operative bone–implant condition of a proximal interphalangeal joint prosthesis by a comparative FEA modeling, International Journal on Interactive Design and Manufacturing 4 (2010) 157–167.

(*Glassman et al., 2001*) Glassman A.H., Crowninshield R.D., Schenck R., Herberts P., A low stiffness composite biologically fixed prosthesis, Clinical Orthopaedics and Related Research 393 (2001) 128-136.

(*Godet et al., 2006*) Godet S., Jiang L., Luo A.A., Jonas J.J., Use of Schmid factors to select extension twin variants in extruded magnesium alloy tubes, Scripta Materialia 55 (2006) 1055–1058.

(*Gourgues-Lorenzon, 2009***)** Gourgues-Lorenzon A.F., *Application de la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) à l'étude des transformations de phase,* Matériaux & Techniques 97 (2009) 51-60.

(*Grosdidier and Philippe, 2000*) Grosdidier T., Philippe M.J., Deformation induced martensite and superelasticity in a β-metastable titanium alloy, Materials Science and Engineering A291 (2000) 218–223.

(*Guo et al., 2010*) Guo Q., Zhan Y., Mo H., Zhang G., Aging response of the Ti–Nb system biomaterials with β-stabilizing elements, Materials and Design 31 (2010) 4842–4846.

(*Hall, 1954*) Hall E.O., Twinning and diffusionless transformations in metals, Editeur, Butterworths Scientific Publications, Londres (1954).

(*Hanada and Izumi, 1980*) Hanada S. and Izumi O., Deformation of Metastable Beta Ti-15Mo-5Zr Alloy Single Crystals, Metallurgical Transactions 11A (1980) 1447.

(*Hanada et al., 1985*) Hanada S., Ozeki M., Izumi O., Deformation characteristics in β phase Ti-Nb alloys, Metallurgical transactions A 16 (1985) 789-795.

(*Hao et al., 2001*) Hao Y.L., Niinomi M., Kuroda D., Fukunaga K., Zhou Y.L., Yang R., Suzuki A., Young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr in relation to α martensite, Metallurgical and Materials Transactions A33 (2001) 3137-3144.

(*Hao et al., 2003*) Hao Y.L., Yang R., Niinomi M., Kuroda D., Zhou Y.L., Fukunaga K., Suzuki A., Aging response of the young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr for biomedical applications, Metallurgical and Materials Transactions A34 (2003) 1007-1012.

(*Hao et al., 2005*) Hao Y.L., Li S. J., Sun S.Y., Zheng C.Y., Hu Q.M., Yang R., Super-elastic titanium alloy with unstable plastic deformation, Applied Physics Letters 87(2005) 091906.

(Hao et al., 2006) Hao Y.L., Li S.J., Sun S.Y., Yang R., Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti-Nb alloys, Materials Science and Engineering A 441 (2006) 112-118.

(*Hao et al., 2007*) Hao Y.L., Li S.J., Sun S.Y., Zheng C.Y., Yang R., Elastic deformation behavior of Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn for biomedical applications, Acta Biomaterialia 3 (2007) 277-286.

(*Hon et al., 2003*) Hon Y.H., Wang J.Y., Pan Y.N., Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys, Materials Transactions 44 (2003) 2384–2390.

(*Hosoda et al., 2006*) Hosoda H., Kinoshita Y., Fukui Y., Inamura T., Wakashima K., Kim H.Y., Miyazaki S., Effects of short time heat treatment on superelastic properties of a Ti–Nb–Al biomedical shape memory alloy, Materials Science and Engineering A 438–440 (2006) 870–874.

(*Huang and Brinson, 1998*) Huang M., Brinson L.C., A multivariant model for single crystal shape memory alloy behavior, Journal of the mechanics and physics of solids 46 (1998)1379–1409.

(*Inamura et al. 2006)* Inamura T., Kinoshita Y., Kim. J.I., Kim H.Y., Hosoda H., Wakashima K., Miyazaki S., Effect of {0 0 1}<1 1 0> texture on superelastic strain of Ti–Nb–Al biomedical shape memory alloys, Materials Science and Engineering A 438–440 (2006) 865–869.

(*Ivasishin et al. 2008*) Ivasishin, O.M., Markovsky, P.E., Matviychuk, Yu.V., Semiatin, S.L., Ward, C.H., Fox, S., 2008. A comparative study of the mechanical properties of high-strength β-titanium alloys. *Journal of Alloys* and Compounds 457 (2008) 296-309.

(*Janot and Ilschner, 2001*) Janot C. and Ilschner B., Matériaux émergents, traité des matériaux, Presses polytechniques et universitaires romandes (2001) Lausanne.

(*Jaoul, 2008*) Jaoul B., *Etude de la plasticité et application aux métaux*, edit. P.d.l.école des mines de Paris, (2008).

(*Jeong et al., 2007*) Jeong H. W., Kim S.E., Jo C.Y., Lee Y.T., Park J.K., Analysis on the Martensitic Transformation in the Ti-xNb Alloys Using a Phenomenological Theory, Solid State Phenomena 124-126 (2007) 1669-1672.

(*Jiang et al., 2007*)Jiang L., Jonas J.J., Mishra R.K., Luo A.A., Sachdev A.K., Godet S., Twinning and texture development in two Mg alloys subjected to loading along three different strain paths, Acta Materialia 55 (2007) 3899–3910.

(*Jordan and Rocher, 2009*) Jordan L. and Rocher P., Les alliages Nickel-Titane (NiTi), Socité Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2009.

(*Kato, 1997*) Kato H., Habit plane analysis of the cubic/18R(9R) martensite transformation in copper-based shape memory alloys, Scipta Materialia 39+8 (1997) 1125-1130.

(*Kent et al., 2010*) Kent D., Wang G, Yu Z., Dargusch M.S., Pseudoelastic behaviour of β-Ti–25Nb–3Zr–3Mo–2Sn alloy, Materials Science and Engineering A 527 (2010) 2246–2252.

(*Kent et al., 2011*) Kent, D., Wang, G., Yu, Z., Ma, X., Dargusch, M., Strength enhancement of a biomedical titanium alloy through a modified accumulative roll bonding technique, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Material 4 (2011) 405-416.

(*Kerosuo et al., 1996*) Kerosuo H., Kullaa A., Kerosuo E., Kanerva L., Hensten-Petterson A, Nickel allergy in adolescents in relation to orthodontic treatment and piercing of ears. American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics 109 (1996) 148–54.

(*Khan et al., 1999*) Khan M.A., Williams R.L., Williams D.F., Conjoint corrosion and wear in titanium alloys, Biomaterials 20 (1999) 765-72.

(*Khoei et al., 2009*) Khoei A.R., Abdolhosseini Qomi M.J., Kazemi M.T., Aghaei A., An investigation on the validity of Cauchy–Born hypothesis using Sutton-Chen many-body potential, Computational Materials Science 44 (2009) 999–1006.

(*Kim et al., 2004*) Kim H.Y., Satoru H., Kim J.I., Hosoda H., Miyazaki S., Mechanical properties and shape memory behavior of ti-Nb alloys, Materials Transactions 45 (2004) 2443-2448.

(*Kim et al., 2005a*) Kim H.Y., Kim J.I., Inamura T., Hosoda H., Miyazaki S., Shape memory characteristics of Ti–22Nb–(2–8)Zr(at.%) biomedical alloys, Materials Science and Engineering A 403 (2005) 334–339.

(*Kim et al., 2005b*) Kim J.I., Kim H.Y., Hosoda H., Miyazaki S., Shape memory behavior of Ti-22Nb-(0.5-2.0)O(at. %) biomedical alloys, Materials Transactions 46 (2005) 852-857.

(Kim et al., 2006) Kim H.Y, Kim. J.I., Inamura T., Hosoda H., Miyazaki S. Effect of thermo-mechanical treatment on mechanical properties and shape memory behavior of Ti-(26-28) at.% Nb alloys, Materials Science and Engineering A 438 (2006) 839–843.

(*Kim et al., 2006b*) Kim H.Y., Ikehara Y., Kim J.I., Hosoda H., Miyazaki S., Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys, Acta Materialia 54 (2006b) 2419–2429.

(*Kim et al., 2006c*) Kim J.I., Kim H.Y., Inamura T., Hosoda H., Miyazaki S. Effect of Annealing Temperature on Microstructure and Shape Memory Characteristics of Ti–22Nb–6Zr(at%) Biomedical Alloy, Materials Transactions 47 (2006c) 505-512.

(*Kim et al., 2006d*) Kim H.Y, Sasaki T., Okutsu K., Kim. J.I., Inamura T., Miyazaki S., Texture and shape memory behavior of ti-22Nb-6Ta, Acta Meterialia 54 (2006d) 423-433.

(*Kim et al., 2006e*) Kim H.Y., Sasaki T., Okutsu K., Kim J.I., Inamura T., Hosoda H., Miyazaki S., Texture and shape memory behavior of Ti–22Nb–6Ta alloy, Acta Materialia 54 (2006e) 423–433.

(*Klostermann, 1972*) Klostermann J.A., The concept of the habit plane and the phenomenological theories of the martensite transformation, Journal of the Less-Common metals (1972) 75-94.

(*Koike et al., 1998*) Koike J., Shimoyama Y., Fujii H. and Maruyama K., Characterization of superplasticity in Ti-5.5al-1fe alloys, Scripta Materialia 39 (1998) 1009-1014.

(*Kumar et al., 2011*) Kumar P. K., C. Caer, Atkinson G., Patoor E., Lagoudas D. C., The influence of stress and temperature on the residual strain generated during pseudoelastic cycling of NiTi SMA wires, Proceedings SPIE 7978, Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials and Composites 79781E (2011) doi:10.1117/12.881994.

(*Kuroda et al., 1998*) Kuroda D., Niinomi M., Morinaga M., Kato Y., Yashiro T., Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials, Materials Science and Engineering A 243 (1998) 244-249.

(*Laheurte et al., 2005*) Laheurte P., Eberhardt A., Philippe M.J., Influence of the microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy, Materials Science and Engineering A 396 (2005) 223–230.

(*Laheurte et al., 2010)* Laheurte P., Prima F., Eberhardt A., Gloriant T., Wary, M., Patoor E., Mechanical properties of low modulus βtitanium alloys designed from the electronic approach, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 3 (2010) 565-573.

(*Laheurte et al., 2011*) Laheurte P., Prima F., Gloriant T., Elmay W., Eberhardt A., Patoor E., Brevet (n°1160228, PCT/EP/2012/071963), Procédé d'élaboration d'un alliage de titane, alliage et prothèse ainsi obtenus, 2011.

(*Li et al., 2008)* Li S J., Zhang Y.W., Sun B.B., Hao Y.L., Yang R., Thermal stability and mechanical properties of nanostructured Ti–24Nb–4Zr–7.9Sn alloy, Materials Science and Engineering A 480 (2008) 101–108.

(*Li et al., 2008b*) Li S. J., Cui T. C., Li Y. L., Hao Y. L., and Yang R., Ultrafine-grained β-type titanium alloy with nonlinear elasticity and high ductility, Applied Physics Letters 92 (2008b) 043128.

(*Li et al., 2011*) Li S.J., Jia M.T., Prima F., Hao Y.L., Yang R., Improvements in nonlinear elasticity and strength by grain refinement in a titanium alloy with high oxygen content, Scripta Materialia 64 (2011) 1015–1018.

(*Lieberman et al., 1954*) Lieberman D.S., Weschler M.S., Read T.A., Cubic to orthorhombic diffusionless phase change-Experimental and theoretical studies of AuCd, Journal of Applied physics 26 (1954) 473-484.

(*Lin et al., 2009*) Lin D., Li Q., Li W., Swain M., Review article- Dental implant induced bone remodeling and associated algorithms, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 2 (2009) 410-432.

(*Long and Rack, 1998*) Long M. and Rack H.J., Titanium alloys in total joint replacement - A materials science perspective, Biomaterials 19 (1998) 1621-1639

(*Ma et al., 2010*) Ma J., Karaman I., Maier H.J., Chumlyakov Y.I., Superelastic cycling and room temperature recovery of $Ti_{74}Nb_{26}$ shape memory alloy, Acta Materialia 58 (2010a) 2216–2224.

(*Ma et al., 2011*) Ma J., Karamana I., Kockar B., Maier H.J., Chumlyakov Y.I., Severe plastic deformation of $Ti_{74}Nb_{26}$ shape memory alloys, Materials Science and Engineering A 528 (2011) 7628– 7635.

(*Maciejewski et al., 2005*) Maciejewski G., Stupkiewicz S., Petryk H. Elastic micro-strain energy at the austenite–twinned martensite interface, Archives of Mechanics 57, 4 (2005) 277–297.

(*Mackenzie and Bowles, 1957*) Mackenzie J.K. and Bowles J.S., The crystallography of martensite transformations—IV body-centred cubic to orthorhombic transformations, Acta Metallurgica 5 (1957) 137–149.

(*Majumdar et al. 2008*) Majumdar P., Singh S.B., Chakraborty M., Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques—A comparative study, Materials Science and Engineering A 489 (2008) 419–425.

(*Mantani and Tajima, 2006*) Mantani Y., Tajima M., Effect of ageing on internal friction and elastic modulus of Ti-Nb alloys, Materials Science and Engineering A 442 (2006) 409-413.

(*Mantani et al., 2006*) Mantani Y., Tajima M., Phase transformation of quenched α" martensite by aging in Ti–Nb alloys, Materials Science and Engineering A438–440 (2006) 315–319.

(*Martin et al., 2010*)Martin E., Capolungo L., Jiang L., Jonas J.J., Variant selection during secondary twinning in Mg–3%Al, Acta Materialia 58 (2010) 3970–3983.

(Matsumoto at al., 2007) Matsumoto H., Watanabe S., Hanada S., Microstructures and mechanical properties of metastable β TiNbSn alloys cold rolled and heat treated, Journal of Alloys and Compounds 439 (2007) 146-155.

(*McKay et al., 1996*) McKay G.C., Macnair R., MacDonald C., Grant M.H., Interactions of orthopaedic metals with an immortalized rat osteoblast cell line, Biomaterials 17 (1996) 1339–1344.

(*Merkle, 1995*) Merkle k. L., High-resolution electron microscopy of grain boundaries, Interface Science 2 (1995) 311-345

(*Merzouki et al., 2010*) Merzouki T., Collard C., Bourgeois N., Ben Zineb T., Meraghni F., Coupling between measured kinematic fields and multicrystal SMA finite element calculations, Mechanics of Materials 42 (2010) 72–95.

(*Mishra et al., 1993*) Mishra A.K., Davidson J.A., Kovacs P., Poggie R.A., Ti-13Nb-13Zr: a new low modulus, high strength, corrosion resistant near-beta alloy for orthopaedic implants, Beta Titanium in the 1990's, Warrendale: The Minerals, Metals and Materials Society (1993) 61-72.

(*Miyazaki et al. 2006*) Miyazaki S., Kim H.Y., Hosoda H., Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys, Materials Science and Engineering A 438–440 (2006) 18–24.

(*Morinaga et al., 1992*) Morinaga M., Kato M., Kamimura T., Fukumoto M., Harada I., and Kubo K., Theoretical design of β-type titanium alloys, in Titanium 1992, San Diego (1992).

(Morinaga et al., 2007) Morinaga M., Murata Y., Yukawa H., Applied computational materials modeling-Theory, Simulation and Experiment, chapitre8 - Molecular orbital approach to alloy design, Eds. Bozzolo Guillermo et al., Springer (2007) 255-306.

(*Morita et al., 2000*) Morita A., Fukui H., Tadano H., Hayashi S., Hasegawa J., Niinomi M., Alloying titanium and tantalum by cold crucible levitation melting (CCLM) furnace, Materials Science and Engineering A280 (2000) 208-213

(*Morniroli, 1974*) Morniroli J.P., Travaux de thèse-Etude de la formation des martensites et de la phase oméga, dans certains alliages du titane et du zirconium, université de Nancy I (1974).

(*Moseley, 1913*) Moseley H. G. J., The high frequency spectra of the elements, Philosophical Magazine 26 (1913) 1024-1034.

(*Muller and Bruhns, 2006*) Muller C., Bruhns O.T., A thermodynamic finite strain model for pseudoelastic shape memory alloys, International journal of plasticity 22 (2006) 1658–1682.

(Murray, 1987) Murray J.L., Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, J.L. Murray, ed., ASM International, Metals Park, OH, 1987, 188-194.

(*Navruz, 2003*) Navruz N., Crystallographic analysis of cubic to orthorhombic martensitic transformation for the formation of the oxide plates in tantalum, Journal of materials science letters 22 (2003) 17-19.

(*Nii et al. 2010*) Nii Y., Arima T H., Kim H Y., Miyazaki S., Effect of randomness on ferroelastic transitions: Disorder-induced hysteresis loop rounding in Ti-Nb-O martensitic alloy, Physical Review B 82 (2010) 214104.

(*Niinomi , 2008*) Niinomi M., Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications, Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials1 (2008) 30-42.

(*Niinomi and Nakai, 2011*) Niinomi M. and Nakai M., Titanium-Based Biomaterials for Preventing Stress Shielding between Implant Devices and Bone, International Journal of Biomaterials (2011) doi:10.1155/2011/836587.

(*Niinomi et al., 2000*) Niinomi M., Saga A., Fukunaga K. Long crack growth behavior of implant material Ti–5Al–2.5Fe in air and simulated body environment related to microstructure, International Journal of Fatigue 22 (2000) 887–897.

(*Niinomi et al., 2007*) Niinomi M., Akahori T., Katsura S., Yamauchi K., Ogawa M., Mechanical characteristics and microstructure of drawn wire of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr for biomedical applications, Materials Science and Engineering C27 (2007) 154-161.

(*Niinomi et al., 2008b*) Niinomi M., Akahori T., Nakai M., In situ X-ray analysis of mechanism of nonlinear super elastic behavior of Ti–Nb–Ta–Zr system beta-type titanium alloy for biomedical applications, Materials Science and Engineering C 28 (2008b) 406–413.

(*Nobuhito et al., 2005*) Nobuhito S., Niinomi M., Akahori T., Takeda J., Toda H., Relationships between tensile deformation behavior and microstructure in Ti-Nb-Ta-Zr system alloys, Materials Science and Engineering C25 (2005) 363-369.

(*Ohmori et al., 2001*) Ohmori Y., Ogo T., Nakai K., Kobayashi S., Effects of ω-phase precipitation on β→ α, α'' transformations in a metastable β titanium alloy, Materials Science and Engineering A312 (2001) 182–188.

(Okamoto, 2002) Okamoto H., Nb-Ti (Niobium-Titanium), Journal of Phase Equilibria, Supplemental Literature Review: Section III Vol. 23 (2002) 553.

(*Okazaki et al., 1993*) Okazaki Y., Ito Y., Ito A., Tateishi T., Effect of alloying elements on mechanical properties of titanium alloys for medical implants, Materials transactions-JIM 34 (1993) 1217-1222.

(*Panico and Brinson, 2007*) Panico M., Brinson L.C., A three-dimensional phenomenological model for martensite reorientation in shape memory alloys, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 55 (2007) 2491–2511.

(*Paradkar et al., 2009*) Paradkar A.G., Kamat S.V., Gogia A.K., Kashyap B.P., On the validity of Hall–Petch equation for single-phase β Ti–Al–Nb alloys undergoing stress-induced martensitic transformation, Materials Science and Engineering A 520 (2009)168-173.

(*Patoor and Berveiller, 1990*) Patoor E., Berveiller M., Les alliages à mémoire de forme, édition Hermès, Paris, 1990.

(*Patoor and Berveiller, 1994*) Patoor E., Berveiller M., Technologie des alliages à mémoire de forme: Comportement mécanique *et* mise *en* Oeuvre. Série Matériaux, édition Hermès, Paris, 1994.

(*Patoor et al., 1996a*) Patoor E., Eberhardt A., Berveiller M., Micromechanical modeling of superelasticity in shape memory alloy, Journal de Physique IV 1 (1996a) 277-292.

(*Patoor et al., 2006b*) Patoor E., Lagoudas D.C., Entchev P.B., Brinson L.C., Gao X., Shape memory alloys. Part i: General properties and modeling of single crystals, Mechanics of materials 38 (2006b) 391–429.

(*Petch, 1953*) Petch N.J., The cleavage strength of polycrystals, The Journal of the Iron and Steel Institute 174 (1953) 25–28.

(*Petrini and Migliavacca, 2011*) Petrini L., and Migliavacca F., Review Article- Biomedical Applications of ShapeMemory Alloys, Journal of Metallurgy (2011) doi: 10.1155/2011/501483.

(*Peultier et al., 2006*) Peultier B., Ben Zineb T., Patoor E., Macroscopic constitutive law of shape memory alloy thermomechanical behavior, Application to structure computation by FEM, Mechanics of materials 38 (2006) 510–524.

(*Philibert et al., 1998*) Philibert J., Vignes A., Bréchet Y., Combrade P., Métallurgie du minerai au matériau, Chapitre 2/ 4ème partie- Déformation à froid et mécanismes de durcissement, Edition Masson, Paris (1998).

(*Ping et al., 2008)* Ping D.H., Yamabe-Mitarai Y., Cui C.Y., Yin F.X., Choudhry M.A., Stress-induced α'' martensitic (110) twinning in β- Ti alloys, Applied Physics Letters 93 (2008) 151911.

(*Pionnier, 1997*) Pionnier D., Travaux de thèse, Etude de la transformation de phase β → α" induite sous contrainte dans l'alliage de titane β-CEZ, 1997, Université de Metz.

(*Pitteri and Zanzotto, 2002*) *Pitteri* M, Zanzotto G *Symmetry-breaking and transformation twinning* (2002) document publié en ligne http://www.dmsa.unipd.it/tmr/MALLARD.PDF.

(*Popov and Lagoudas, 2007*) Popov P., Lagoudas D.C., A three-dimensional constitutive model for shape memory alloys incorporating pseudoelasticity and detwinning of self accommodated martensite, International Journal of Plasticity 23 (2007) 1679–1720.

(*Priester, 2006*) Priester L., Les joints de grains-De le théorie à l'ingénierie, Editeur EDP sciences, Courtaboeuf - France (2006).

(*Prima, 2000*) Prima F., Travaux de thèse, Etude métallurgique d'un nouvel alliage de titane β-métastable, Institut national des sciences appliquées de Rennes, 2000.

(*Ramarolahy et al., 2012*) Ramarolahy A., Castany P., Gloriant T., Prima F., Laheurte P., Eberhardt A., Patoor E., Synthesis and characterisation of new superelastic and low elastic modulus ti-nb-x alloys for biomedical application, Advanced Materials Research 409 (2012) 170-174.

(*Rao et al., 1996*) Rao S., Ushida T., Tateishi T., Okazaki Y., Asao S., Effect of Ti, Al, and V ions on the relative growth rate of fibroblasts (L929) and osteoblasts (MC3T3-E1) cells, Bio-medical materials and engineering 6 (1996) 79-86.

(*Richam, 1964*) Richam R.H., Deformation twinning-The diversity of twinning in body centered cubic structures, Editors, Gordon and breach science Publishers, New York, London (1964).

(*Saburi and Wayman, 1979*) Saburi T., and Wayman C.M., Crystallographic similarities in shape memory martensites, Acta Metallurgica 27 (1979) 979-995.

(*Saburi et al., 1980*) Saburi T., Wayman C.M., Takata K., Nenno S., The shape memory mechanism in 18R martensitic alloys, Acta Metallurgica 28 (1980) 15-32.

(*Saito et al., 1999*) Saito Y., Utsunomiya H., Tsuji N., Sakai T., Novel ultra-high straining process for bulk materials development of the accumulative Roll-bonding (ARB) process, Acta Metallurgica 47 (1999) 579-583.

(*Sakaguch et al., 2004*) Sakaguch N., Niinomi M., Akahori T., Tensile Deformation Behavior of Ti-Nb-Ta-Zr Biomedical Alloys, Materials Transactions 45 (2004) 1113- 1119.

(*Sakai et al., 2009)* Sakai T., Miura H., Yang X., Ultrafine grain formation in face centered cubic metals during severe plastic deformation, Mater. Sci. Eng A 499 (2009) 2-6.

(*Sander and Raabe, 2008*) Sander B. and Raabe D., Texture inhommogeneity in a Ti-Nb-based β-titanium alloy after warm rolling and recrystallization, Materials Science and Engineering A 479 (2008) 236-247.

(*Schuh et al., 2007***)** Schuh A., Bigoney J., Hönle W., Zeiler G., Hozwarth U., Forst R., Second generation (low modulus) titanium alloys in total hip arthroplasty, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Material science and Engineering technology) 38 (2007)1003-1007.

(*Semlitsch et al., 1992*) Semlitsch M.F., Weber H., Streicher R.M., Schön R., Joint replacement components made of hot-forged and surface-treated Ti-6Al-7Nb alloy, Biomaterials 13 (1992) 781-788.

(*Simula+*) lien en ligne sous l'adresse http://www.lpmm.fr/collard/simula%2B.html

(*Steinemann et al., 1993*) Steinemann S.G., Mäusli P.A., Szmukler-Moncler S., Semlitsch M., pohler O., Hintermann H.E., Perren S.M., Beta-titanium alloy for surgical implants, In: Beta Titanium in the 1990's, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale (1993) 2689-2696.

(*Steinemann, 1980*) Steinemann S., Corrosion of surgical implants-in vivo and in vitro tests, Evaluation of biomaterials, Advances in biomaterials, In G. Winter, J. Lerary, & K. Groot, New York: John Wiley & Sons (1980) 1-34.

(*Stolyarov et al. 1999*) Stolyarov V V., Zhu Y T., Lowe T C., Islamgaliev R K., Valiev R Z., A two step spd processing of ultrafine-grained titanium, NanoStructured Materials 11(1999) 947–954.

(*Sumitomo et al., 2008*) Sumitomo N., Noritake K., Hattori T., Morikawa K., Niwa S., Sato K., Niinomi M., Experiment study on fracture fixation with low rigidity titanium alloy : Plate fixation of tibia fracture model in rabbit, Journal of Materials Science: Materials in Medicine19, (2008) 1581–1586.

(*Sumner et al., 1998*) Sumner D.R., Turner D.M., Igloria R., Urban R.M., Galante J.O., Functional adaptation and ingrowth of bone vary as a function of hip implant stiffness, Journal of Biomechanics 31 (1998) 909-917.

(*Sun et al., 1991*) Sun Q.P., Hwang K.C., Yu S.W., A micromechanics constitutive model of transformation plasticity with shear and dilatation effect, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 9 (1991) 507–524.

(*Sun et al., 2007*) *Sun J., Yao Q., Xing H. and Guo W.Y., Elastic properties of β, α'' and ω metastable phases in Ti–Nb alloy from first-principles,* Journal of Physics: Condensed Matter, 19 (2007) 486215.

(*Sun et al., 2010a*) Sun F., Nowak S., Gloriant T., Laheurte P., Eberhardt A., Prima F., Influence of a short thermal treatment on the superelastic properties of a titanium based alloy, Scripta Materialia 63 (2010a) 1053-1056.

(*Sun et al., 2010b*) Sun F., Prima F., Gloriant T., High-strength nanostructured Ti-12Mo alloy from ductile metastable beta state precursor, Materials Science and engineering A 527(2010b) 4262-4269.

(*Sun et al., 2010c*) Sun F., Nowak S., Gloriant T., Laheurte P., Eberhardt A., Prima F., Influence of a short thermomechanical treatment on the superelastic properties of a titanium-based alloy. Scripta Materialia 63 (2010c) 1053-1056.

(*Sun et al., 2011*) Sun F., Hao Y.L., Nowak S., Gloriant T., Laheurte P., Prima F., 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 4 (2011) 1864-1872.

(*Sutou et al., 2006*) Sutou Y., Yamauchi K., Takagi T., Maeshima T., Nishida M., Mechanical properties of Ti–6 at.% Mo–4 at.% Sn alloy wires and their application to medical guidewire, Materials Science and Engineering A 438–440 (2006) 1097–1100.

(*Tahara et al., 2009*) Tahara M., Kim H.Y., Hosoda H., Miyazaki S., Cyclic deformation behavior of a Ti–26 at.% Nb alloy, Acta Materialia 57 (2009) 2461-2469.

(*Tahara et al., 2010*) Tahara M., Kim H Y., Hosoda H., Nam TH., Miyazaki S. Effect of nitrogen addition and annealing temperature on superelastic properties of Ti–Nb–Zr–Ta alloys, Materials Science and Engineering A 527 (2010) 6844–6852.

(*Tane et al., 2008*) Tane M., Akita S., nakano T., Niinomi M., Peculiar elastic behavior of Ti-Nb-Ta-Zr single crystals, Acta Materialla 56 (2008) 2856-286.

(*Tane et al., 2010*) Tane M., Akita S., Nakano T., Hagihara K., Umakoshi Y., Niinomi M., Mori H., Low Young's modulus of Ti–Nb–Ta–Zr alloys caused by softening in shear moduli C_0 and C_{44} near lower limit of body-centered cubic phase stability, Acta Materialia 58 (2010) 6790–6798.

(*Tang et al., 2000*) Tang X., Ahmed T., Rack H.J., Phase transformation in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys, Journal of Materials Science 35 (2000) 1805-1811.

(*Thiebaud et al., 2007*) Thiebaud F., Lexcellent C., Collet M., Foltete E., Implementation of a model taking into account the asymmetry between tension and compression, the temperature effects in a finite element code for shape memory alloys structures calculations, Computational Materials Science 41 (2007) 208–221.

(*Tidu, 1990*) Tidu A., Travaux de thèse- Analyse et etude de profils de raies de diffraction des rayons X enregistrées avec un detecteur courbe, unversité de Metz (1990).

(*Toth et al., 2012*) Toth L.S., Arzaghi M., Fundenberger J.J., Beausir B., Bouazizc O., Arruffat-Massiona R., Severe plastic deformation of metals by high-pressure tube twisting, Journal of Materials Science 47 (2012) 7939-7945.

(*Tsuji and al., 2004*) Tsuji N., Iwata T., Sato M., Fujimoto, S., Minamino Y., Aging behavior of ultrafine grained Al-2wt.%Cu alloy severely deformed by accumulative roll bonding (ARB), Science and Technology of Advanced Materials 5 (2004) 173-180.

(*Valiev and Alexandrov, 1999*) Valiev RZ. and Alexandrov IV., nanostructured materials from severe plastic deformation, NanoStruchred Materials 12 (1999) 35-40.

(*Valiev et al., 2000*) Valiev RZ., Islamgaliev RK., Alexandrov IV., Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, Progress in Materials Science 45 (2000) 103-189.

(*Valiev et al., 2003*) Valiev R.Z., Sergueeva A.V., Mukherjee A.K., The effect of annealing on tensile deformation behavior of nanostructured SPD titanium, Scripta Materialia 49 (2003) 669-674.

(Valiev et al., 2006) Valiev RZ., Estrin Y., Horita Z., Langdon G., Zehetbauer MJ., Zhu Y., Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation, Nanostructured materials, Minerals, Metals & Materials Society- JOM 58 (2006) 33-39.

(*Walker et al., 1989*) Walker P.R, LeBlanc J., Sikorska M. Effects of aluminium and other cations on the structure of brain and liver chromatin, Biochemistry 28 (1989) 3911-3915.

(*Wang et al., 1992*) Wang B., Gu N., Yin F., Wang R., A modified WLR method for crystallographic analysis on martensitic transformation in Cu-base shape memory alloys, Journal of materials science & technology 8 (1992)365-368.

(*Wang et al., 1993*) Wang K., Gustavson L., Dumbleton J., The characterization of Ti-12Mo-6Zr-2Fe. A new biocompatible titanium alloy developed for surgical implants. In: Beta Titanium in the 1990's, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale (1993) 49-60.

(*Wang et al., 2009*) Wang L., Lu W., Qin J., Zhang F., Zhang D., Influence of cold deformation on martensite transformation and mechanical properties of Ti–Nb–Ta–Zr alloy, Journal of Alloys and Compounds 469 (2009) 512–518.

(*Wang et al., 2010*) Wang X.D., Lou H.B., Stahl K., Bednarcik J., Franz H., Jiang J.Z., Tensile behavior of orthorhombic *α″*-titanium alloy studied by *in situ* X-ray diffraction, Materials Science and Engineering A 527 (2010) 6596-6600.

(*Wayman, 1964*) Wayman C. M., Introduction to the crystallography of martensitic transformations, Editeur: Macmillan, New York, 1964.

(*Weschler et al., 1953*) Weschler M.S., Lieberman D.S., Read T.A., On the theory of the formation of marteniste, Journal of Metals (1953) 1503-1515.

(*Willaime et al., 1987*) Willaime C., *Initiation à la microscopie électronique par transmission,* Société française de minéralogie et de cristallographie, Paris, 1987.

(*Wolff, 1986*) Wolff J., The law of bone remodeling [translated from the 1892 original]Das Gesetz der Transformation der Knochen, P. Maquet and R. Furlong, Berlin, Springer Verlag (1986).

(*Wu et al., 2012*) Wu B.L., Zhang Y.D., Wan G., Humbert M., Wagner F., Esling C., Primary twinning selection with respect to orientation of deformed grains in ultra-rapidly compressed AZ31 alloy, Materials Science and Engineering A 541 (2012) 120– 127

(*Xing and Sun, 2008*) Xing H. and Sun J., Mechanical twinning and omega transition by <111>{112} shear in metastable β titanium alloy, Applied physics letters 93 (2008) 031908.

(*Yumoto et al., 1992*) Yumoto S., Ohashi H., Nagai H., Kakimi S., Ogawa Y., Iwata Y., Ishii K., Aluminum neurotoxicity in the rat brain, International Journal of PIXE, World Scientific Publishing Company 2 (1992) 493-504.

(*Zanzotto and Pitteri, 1997*) Zanzotto G., Pitteri M., Continuum Models for Phase Transitions and Twinning in Crystals, Applied Mathematics Series**,** Ed. Chapman and Hall/CRC 1997. (seconde édition en 2002)

(Zhang et al., 2001) Zhang Y., Liu H., and Jin Z., CALPHAD, 2001, 25 (2), 305-317.

(*Zhang et al., 2009*) Zhang Z., James R. D., Müller S., Energy barriers and hysteresis in martensitic phase transformations, Acta Materialia 57 (2009) 4332–4352.

(*Zhou et al., 2004*) Zhou Y.L., Niinomi M., Akahori T., Decomposition of martensite α'' during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti−Ta alloys, Materials Science and Engineering A 384 (2004) 92–101.

(*Zhu et al., 2000*) Zhu Z.S., Gu J.L., Liu R.Y., Chen N.P., Yan M.G., Variant selection and its effect on phase transformation textures in cold rolled titanium sheet, Materials Science and Engineering A280 (2000) 199–203.

(*Zimmermann and Humbert, 2002*) Zimmermann F. and Humbert M., Determination of the habit plane characteristics in the β–α' phase transformation induced by stress in Ti-5Al-2Sn-2Cr-1Fe, Acta materialia 50 (2002) 1735-1740.

(*Zwicker, 1974)* Zwicker, U., Titan und Titanlegierungen (Titane et les alliages de titane), Springer-Verlag, Berlin (1974) 511.

DEVELOPPEMENT DE NOUVEAUX ALLIAGES DE TITANE BIOCOMPATIBLES INSTABLES MECANIQUEMENT A BAS MODULE D'YOUNG

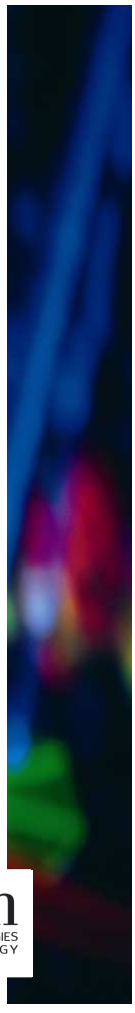
RESUME : Les alliages de titane β-métastables biocompatibles suscitent un intérêt croissant pour les applications médicales grâce à leur comportement superélastique et/ou effet mémoire de forme, leur excellente résistance à la corrosion et leur bonne aptitude à la déformation à froid. Dans le cadre de cette thèse, un alliage superélastique Ti-26Nb et un alliage à mémoire de forme Ti-24Nb ont été élaborés en creuset froid en semi-lévitation magnétique et ont fait l'objet d'une caractérisation approfondie sur le plan microstructural et mécanique. Les mécanismes de déformation activés lors d'une sollicitation mécanique ont été identifiés pour les deux alliages au moyen d'essais de traction couplés à des mesures in-situ en diffraction des rayons X. Une procédure d'optimisation basée sur des traitements thermo-mécaniques nano-structurants a été développée pour augmenter simultanément la résistance mécanique et la superélasticité tout en conservant un bas module élastique. Un ensemble de propriétés qui conditionne la réussite de la pose d'implant en améliorant la qualité de transfert des contraintes à l'interface os/implant. Les évolutions microstructurales à l'origine de l'optimisation de ces propriétés ont été étudiées par diffraction des rayons X, microscopie électronique à transmission et essais mécaniques. Ce travail se conclut par une introduction à la modélisation micromécanique du comportement du Ti-26Nb. Les caractéristiques cristallographiques de la transformation martensitique ont été déterminées en se basant sur la théorie de Ball et James. L'influence de l'orientation cristallographique sur le comportement mécanique des monocristaux a été étudiée.

Mots clés : transformation martensitique, mécanismes de déformation, superélasticité, module élastique, traitements nano-structurants, modélisation micromécanique.

DEVELOPMENT OF BIOCOMPATIBLE TITANIUM-BASED ALLOYS MECHANICALLY UNSTABLE WITH LOW YOUNG'S MODULUS

ABSTRACT : Biocompatible metastable β-titanium alloys have attracted much attention for biomedical applications in recent years thanks to their superelastic and/or shape memory behavior, their superior corrosion resistance and their excellent cold workability. In this present study, a superelastic Ti-26Nb alloy and a shape memory Ti-24Nb alloy were produced by the cold crucible levitation melting method. A detailed microstructural and mechanical characterization were performed. The deformation mechanisms occurring during uniaxial deformation were identified for these two alloys by coupling in situ tensile testing with X-ray diffraction measurement. An optimization route based on nanostructuring process was developed in order to enhance both strength and superelasticity while keeping a low elastic modulus. These properties are required to improve the load transfer along the bone/implant interface which is essential to the success of implants. The microstructural evolution during the thermomechanical process resulting in the optimization of properties was investigated through tensile tests, X-ray diffraction and transmission electron microcopy. The last part of this study deals with an introduction of micromechanical modeling of the Ti-26Nb behavior. The crystallographic features of the martensitic transformation were determined by applying the Ball and James theory. The influence of the crystallographic orientation on the mechanical response was investigated for tension and compression.

Keywords : martensitic transformation, deformation mechanisms, superelasticity, low elastic modulus, nano-structural treatments, micromechanical modeling.



ARTS ET MÉTIERS ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY