Caractérisation à l'échelle locale des propriétés superélastiques d'alliages de titane massifs et sous forme de revêtements

Hamza Jabir

▶ **To cite this version:**

Hamza Jabir. Caractérisation à l'échelle locale des propriétés superélastiques d'alliages de titane massifs et sous forme de revêtements. Matériaux. INSA de Rennes, 2018. Français. NNT : 2018ISAR0015 . tel-02048049

HAL Id: tel-02048049
https://theses.hal.science/tel-02048049

Submitted on 25 Feb 2019

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.

UNIVERSITE MATIERE BRETAGNE MOLECULES LOIRE ET MATERIAUX

INSA RENNES

THESE DE DOCTORAT DE

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES RENNES
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

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

Par :

Hamza JABIR

Caractérisation à l'échelle locale des propriétés superélastiques d'alliages de titane massifs et sous forme de revêtements

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 16.11.2018
Unité de recherche : ISCR UMR 6226
Thèse N° : 18ISAR 25 / D18 - 24

Rapporteurs avant soutenance :

Grégory ABADIAS
Professeur des Universités, Université de Poitiers

Philippe VERMAUT
Maître de Conférences HDR, Chimie ParisTech

Composition du Jury :

Muriel VAYSSADE
Professeur des Universités, UTC Compiègne / Présidente

Grégory ABADIAS
Professeur des Universités, Université de Poitiers / Rapporteur

Philippe VERMAUT
Maître de Conférences HDR, Chimie ParisTech / Rapporteur

Alex MONTAGNE
Maître de Conférences, Arts et Métiers ParisTech Lille / Examinateur

Amélie FILLON
Maître de Conférences, INSA de Rennes / Co-Encadrante de Thèse

Thierry GLORIANT
Professeur des Universités, INSA de Rennes / Directeur de Thèse

UNIVERSITE MATIERE BRETAGNE MOLECULES LOIRE ET MATERIAUX

INSA RENNES

Caractérisation à l'échelle locale des propriétés superélastiques d'alliages de titane massifs et sous forme de revêtements

Hamza Jabir

Institut des Sciences Chimiques de Rennes UMR CNRS 6226

Document protégé par les droits d'auteur

Remerciements

Le présent travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire Chimie-Métallurgie/ISCR de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, sous l'encadrement du Professeur Thierry GLORIANT, Directeur du laboratoire, et Amélie FILLON, Maître de Conférences au sein de l'équipe. Je tiens à les remercier tout particulièrement pour leur accompagnement, leurs précieux conseils et la confiance qu'ils ont pu m'accorder. Qu'ils reçoivent ici toute ma reconnaissance pour leurs compétences scientifiques, leur entière disponibilité et leurs qualités humaines remarquables.

Mes sincères remerciements vont à Grégory ABADIAS, Professeur à l'institut P' de l'Université de Poitiers, et Philippe VERMAUT, Maître de Conférences HDR à l'ENSCP ParisTech, pour avoir accepté de rapporter ce mémoire. Je remercie de la même manière les membres du jury pour leur présence et l'intérêt porté au travail réalisé : Alex MONTAGNE, Maître de Conférences à l'ENSAM de Lille et Muriel VAYSSADE, Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne. Je suis très heureux de l'intérêt que les membres du jury ont accordé à ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à Philippe CASTANY, Maître de conférences HDR au sein de notre laboratoire. Tout au long de ces trois ans, il a su me transmettre son savoir et c'est avec le plus grand plaisir que nos multiples échanges ont enrichi mon travail de thèse.

Je remercie également l'ensemble de l'équipe du laboratoire, Assistant Ingénieur, Techniciens et Maîtres de Conférences qui ont contribué au bon déroulement de ma thèse : Denis LAILLE, Sandrine GEFFROY, Nadine BRIE, Isabelle THIBON, Marilyne CORNEN, Doina GORDIN, Henry FRANCILLETTE. Merci à Denis pour sa disponibilité lors de la réalisation d'essais et son partage de connaissances techniques relatives à la nanoindentation et aux machines utilisées. Merci à Sandrine pour les conseils précieux pour les préparations d'échantillons, les observations en microscopie optique et sa gentillesse. Aussi, un grand merci à Nadine pour son aide administrative, l'organisation des déplacements, des évènements et sa disponibilité.

Ce travail a aussi été rendu possible grâce à la collaboration entretenue avec le Département de Physique et Mécanique des Matériaux de l'institut P' de Poitiers. Je souhaite ainsi les remercier pour leur accueil et leur disponibilité qui nous a permis d'élaborer certains des revêtements étudiés.

Un grand merci aux doctorants et anciens doctorants qui ont rendu cette expérience riche humainement, de par nos discussions et le partage de cultures (Muhammad Farzik IJAZ, Lorène HERAUD, Yvan BEDOUIN, Jingjun GAO, Ying ZHOU, Gaetan CABON). Je présente une attention particulière à Lorène HERAUD qui a favorisé mon intégration au sein du laboratoire et fut d'une aide de tous moments. Je leur souhaite à tous une pleine réussite.

Je remercie maintenant toute ma famille et plus particulièrement mes parents, mes sœurs (Aicha, Hassna, Jamila et Sokaina) ainsi que mes beaux frères (Mohamed Ouaddahe, Solayman Bouguerba, Mohamed Ait-Ouaarab) qui m'ont tous aidé et soutenu tout au long de ces années d'études malgré la distance qui nous sépare. Je tiens à leur témoigner toute ma gratitude pour tous les sacrifices qu'ils ont consentis à mon égard. Je remercie également mes beaux parents ainsi que tous mes amis pour leur soutien indéfectible.

Enfin, de tout mon coeur, c'est bien plus qu'un merci que j'adresse à ma femme Michèle qui partage ma vie depuis de nombreuses années, qui a eu la lourde tâche de me soutenir, de m'encourager et de me supporter au quotidien, sans oublier le bonheur qu'elle m'apporte.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 5

I. GENERALITES SUR LE TITANE ET SES ALLIAGES 7
II. PROPRIETES SPECIFIQUES LIEES A LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE 22
III. ALLIAGES SUPERELASTIQUES A BASE DE TITANE 28
IV. REVETEMENTS SUPERELASTIQUES EN ALLIAGES DE TITANE 42
V. CONCLUSION 49

CHAPITRE II : METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES 51

I. ELABORATION DES ALLIAGES MASSIFS 53
II. ELABORATION DES REVETEMENTS 58
III. CARACTERISATION STRUCTURALE 63
IV. CARACTERISATION MECANIQUE 69

CHAPITRE III : ETAT METALLURGIQUE ET MECANIQUE DES ALLIAGES MASSIFS ETUDIES... 77

I. INTRODUCTION 79
II. CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE 80
III. CARACTERISATION MECANIQUE A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE 82
IV. CARACTERISATION MECANIQUE A L'ECHELLE LOCALE 88
V. CONCLUSION 108

CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES PROPRIETES SUPERELASTIQUES ET MECANIQUES A L'ECHELLE DU GRAIN 111

I. INTRODUCTION 113
II. METHODOLOGIE ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL 114
III. EFFET DE L'ORIENTATION CRISTALLOGRAPHIQUE SUR LA REPONSE SUPERELASTIQUE 116
IV. ANISOTROPIE DU MODULE ELASTIQUE 126
V. DURETE 129
VI. CONCLUSION 130

CHAPITRE V : CARACTERISATION DES REVETEMENTS SUPERELASTIQUES EN ALLIAGES DE TITANE *B*-METASTABLE 133

I. INTRODUCTION 135
II. CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DES REVETEMENTS..... 135
III. PROPRIETES MECANIQUES DES REVETEMENTS..... 141
IV. ETUDE DE LA REPONSE SUPERELASTIQUE DES REVETEMENTS 144
V. CONCLUSION 155

CONCLUSION GENERALE 157

RÉFÉRENCES 163

Introduction

Les alliages de titane offrent une grande variété de propriétés liée au large choix de microstructures possibles selon la nature et la concentration des éléments d'alliages, la voie d'élaboration et les traitements thermomécaniques appliqués. Leurs excellentes propriétés mécaniques (résistance, ductilité, ténacité,…) associées à leur faible densité, leur bonne résistance à la corrosion et leur biocompatibilité en font une famille de matériaux de choix dans de nombreux domaines tels que l'aéronautique où l'optimisation de masse est un des objectifs majeurs, l'aérospatial, le biomédical ou encore l'industrie chimique.

Le titane pur T40 aussi appelé titane de pureté commerciale de grade 2 (CP-Ti), l'alliage Ti-6Al-4V et les alliages à mémoire de forme nickel-titane (NiTi ou Nitinol) constituent une première génération de biomatériaux à base de titane largement utilisés dans les applications médicales. L'alliage Ti-6Al-4V, historiquement conçu pour des applications aéronautiques, a été adapté et est utilisé dans le milieu biomédical ainsi que le CP-Ti pour la fabrication de vis, prothèses orthopédiques et implants dentaires. Les alliages intermétalliques NiTi sont les plus utilisés pour la réalisation de dispositifs fonctionnels variés tels les arcs orthodontiques, agrafes d'ostéosynthèse, stents cardiovasculaires ou fils guides pour cathéters en raison de leurs remarquables propriétés de superélasticité et de mémoire de forme. Ces propriétés correspondent respectivement à la capacité d'un alliage à se déformer de façon réversible dans une proportion beaucoup plus importante qu'un alliage conventionnel, et à la capacité, pour un alliage déformé de manière permanente, à recouvrer sa forme initiale après un cycle en température. Ces propriétés originales sont le fruit d'une transformation de phase réversible : la transformation martensitique qui peut être induite sous contrainte (propriété superélastique) ou réversée en température (effet mémoire de forme). Dans les deux cas, la déformation recouvrable obtenue est bien supérieure à celle d'un alliage élasto-plastique conventionnel.

Cependant, l'utilisation des alliages Ti-6Al-4V et NiTi dans les applications biomédicales est controversée par la présence des éléments aluminium, vanadium et nickel, considérés comme des allergènes de contact et présumés cytotoxiques pour l'organisme. Des efforts se sont portés ces vingt dernières années sur le développement de nouveaux alliages de titane constitués uniquement d'éléments non-toxiques et biocompatibles. Les alliages de titane β-métastable s'avèrent être les candidats les plus prometteurs. Ils ont l'avantage de pouvoir être élaborés à partir d'éléments biocompatibles (Nb, Zr, Ta, Sn,…) et de présenter un comportement superélastique et/ou à mémoire de forme en contrôlant la composition chimique et les traitements thermomécaniques appliqués. De plus, ils présentent un module d'élasticité relativement faible (50-80 GPa) qui favorise la biocompatibilité mécanique des prothèses et des implants métalliques avec les tissus osseux et améliore leur durée d'utilisation, comparativement aux CP-Ti et Ti-6Al-4V (110 GPa) et aux CoCrMo et aciers 316L SS (200-230 GPa) les plus employés jusqu'à présent comme substituts osseux.

Dans la famille des alliages de titane β-métastable, des nuances superélastiques ont également été obtenues et largement développées ces dernières années. Dans ces alliages, l'effet

superélastique repose sur l'instabilité de la phase β (cubique centrée) qui, sous l'action d'une déformation mécanique, se transforme en une phase hors-équilibre, la martensite α'' (orthorhombique). Au relâchement de la sollicitation mécanique, la transformation inverse se traduit par une importante déformation recouvrable.

Il est important de mentionner que les propriétés mécaniques et superélastiques des alliages de titane β-métastable sont étroitement liées à leur microstructure, obtenue suite à des traitements thermomécaniques qui conditionnent la texture, la morphologie et la fraction volumique des phases en présence. De ce fait, de nombreuses études visent à contrôler la texture et la microstructure de ces alliages dans le but d'améliorer leurs performances superélastiques et/ou obtenir un faible module élastique, pour répondre aux différents enjeux qui se posent dans le secteur du biomédical. La relation entre la texture et le comportement superélastique des alliages de titane β-métastable a été largement étudiée dans les alliages monocristallins et polycristallins lors d'essais de traction uniaxiale.

Dans le cadre de cette thèse, le comportement superélastique de deux alliages de titane β-métastable a été étudié et comparé à celui du NiTi à l'échelle macroscopique en utilisant l'essai de traction et à l'échelle sub-micrométrique à l'aide de la nanoindentation. Cette étude comparative a permis d'évaluer et de discuter l'aptitude de la nanoindentation à sonder cette propriété non-conventionnelle à l'échelle locale des matériaux et constitue le premier volet de ce travail de thèse. Nous avons ensuite souhaité mettre en évidence cette propriété de superélasticité mais en travaillant cette fois-ci à l'échelle du grain. La démarche employée dans cette thèse consiste à exploiter la structure polycristalline de nos alliages pour relier les propriétés mécaniques de chaque grain à son orientation cristallographique en utilisant la nanoindentation couplée à l'EBSD (diffraction des électrons rétrodiffusés). Ainsi, l'effet de l'orientation cristallographique sur la réponse superélastique et les propriétés mécaniques (module élastique et dureté) a été mis en évidence et discuté dans de ce travail.

Ce travail de thèse s'inscrit également dans le cadre du déploiement d'un nouvel axe de recherche au sein de notre laboratoire : le développement et la caractérisation de revêtements β-métastable biocompatibles et superélastiques. Plusieurs études ont montré la possibilité de conserver un effet superélastique ou mémoire de forme dans des revêtements en NiTi, ce qui les rend attractifs pour une multitude d'applications hautes technologies. Cette approche est particulièrement intéressante et prometteuse dans le cadre des alliages de titane β-métastable au regard du peu d'études consacrées aux propriétés superélastiques de ces alliages sous forme de films. De ce fait, cette thèse a également pour ambition de contribuer au développement de nouveaux revêtements superélastiques de type β-métastable, élaborés par pulvérisation magnétron.

Ainsi, cette thèse s'articule autour de l'étude de la réponse superélastique des alliages de titane β-métastable à différentes échelles (macroscopique et sub-micrométrique) dans leur forme massive et sous forme de revêtements. Deux alliages β-métastable ont été élaborés, l'alliage binaire Ti-27Nb (at.%) et l'alliage quaternaire Ti-24Nb-4Zr-4Sn (mass.%) à l'état massif par fusion en semi-lévitation magnétique et sous forme de revêtements par la pulvérisation cathodique magnétron. Les propriétés superélastiques de ces alliages à l'état massif ont été caractérisées à l'échelle macroscopique et à l'échelle locale, et comparées à celles du NiTi superélastique et du CP-Ti élasto-

plastique. La nanoindentation a d'abord été utilisée pour montrer que l'effet superélastique dans ces alliages massifs peut être sondé à l'échelle locale, et dans un deuxième temps, pour étudier l'effet de l'orientation cristallographique sur la réponse superélastique et mécanique des alliages massifs. Enfin, les propriétés mécaniques et superélastiques de ces deux alliages sous forme de revêtements ont été évaluées avec ce même procédé de nanoindentation.

La présentation de ce mémoire de thèse est organisée en cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique portée sur le titane et ses alliages. Les différentes familles d'alliages de titane classées selon leurs microstructures et leur caractère (stable, métastable) sont présentées. Une description détaillée est apportée quant aux mécanismes liés à la transformation martensitique et au comportement superélastique et/ou mémoire de forme résultant. On présente également une synthèse des travaux de la littérature réalisés sur la famille des alliages de titane β-métastable (plus spécifiquement les alliages à base de Ti-Nb) et sur les alliages intermétalliques NiTi. Ce chapitre est clôturé par un état de l'art sur les revêtements superélastiques et leurs domaines d'applications.

Les procédures utilisées pour l'élaboration des alliages de titane β-métastable sous forme massive et sous forme de revêtements ainsi que les différentes techniques expérimentales de caractérisations microstructurales et mécaniques font l'objet du deuxième chapitre.

Le troisième chapitre présente l'état métallurgique et les caractéristiques mécaniques générales des matériaux étudiés (NiTi, Ti-24Nb-4Zr-8Sn (mass.%), Ti-27Nb (at.%) et CP-Ti). Les résultats de cette étude ont permis d'une part de constater les particularités de chaque famille d'alliage, et d'autre part de les classer selon leur microstructure, leurs propriétés mécaniques et leur capacité superélastique. La nanoindentation est ensuite utilisée pour évaluer et comparer la réponse superélastique de chaque alliage à l'échelle submicrométrique.

Dans le chapitre 4, les essais de nanoindentation ont été corrélés à l'analyse EBSD dans le but d'étudier la relation entre l'orientation cristallographique d'un grain, sa réponse superélastique et ses propriétés mécaniques (module élastique et dureté). L'étude est menée sur l'alliage Ti-24Nb-4Zr-8Sn (mass.%) de structure cubique centrée (phase β) et les résultats sont présentés de manière très visuelle, sous forme de figures inverses de pôles permettant d'accéder simultanément à la propriété mécanique et à l'orientation cristallographique.

Le cinquième et dernier chapitre est consacré à la caractérisation structurale et mécanique des revêtements à base de titane (Ti-24Nb-4Zr-8Sn (mass. %), Ti-27Nb (at. %), Ti). La première partie de ce chapitre est dédiée à la caractérisation morphologique et cristallographique des films déposés. La deuxième partie est consacrée à l'évaluation des propriétés mécaniques et de la réponse superélastique de ces revêtements.

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Généralités sur le titane et ses alliages 7

I.1 Introduction 7

I.2 Le titane pur 8

I.3 Les alliages de titane 10

I.4 Les phases hors équilibre rencontrées dans les alliages β-métastable 16

II. Propriétés spécifiques liées à la transformation martensitique 22

II.1. Les températures caractéristiques de la transformation martensitique 23

II.2 La transformation martensitique induite sous contrainte 25

II.3 L'effet superélastique 25

II.4 L'effet mémoire de forme 27

III. Alliages superélastiques à base de titane 28

III.1 Le Nitinol 28

III.2 Les alliages β-métastable 32

IV. Revêtements superélastiques en alliages de titane 42

V. Conclusion.....49

I. Généralités sur le titane et ses alliages

I.1 Introduction

Le titane est le quatrième élément métallique le plus abondant sur Terre après l'aluminium, le fer et le magnésium. On le trouve principalement dans la croûte terrestre sous forme d'ilmenite ($FeTiO_3$) et de rutile (TiO_2). Le titane a été révélé pour la première fois en 1791 sous la forme d'un oxyde impur blanc (le ménachanite) par le pasteur anglais minéralogiste William Gregor. Indépendamment, Martin Heinrich Klaproth trouva en 1795 un métal inconnu dans le rutile, semblable à celui de W. Gregor, et lui donna le nom de titane, en référence aux géants de la mythologie grecque. De par sa forte réactivité avec l'oxygène et l'azote, il a fallu attendre plus de 100 ans pour extraire à grande échelle le titane pur du minerai grâce au procédé établi par le chimiste luxembourgeois Wilhelm J. Kroll en 1939 qui a permis par la suite le démarrage des applications industrielles du titane dans les années 1950.

Malgré une métallurgie extractive délicate et onéreuse de par la réduction des nombreux oxydes et chlorures pour obtenir le titane sous sa forme métallique, le titane et ses alliages se sont toujours distingués par leurs remarquables caractéristiques de légèreté, de tenue mécanique, de résistance à la corrosion et de biocompatibilité qui en font des matériaux de choix très convoités dans de nombreux domaines. Ils présentent des propriétés mécaniques élevées (bon compromis résistance mécanique – ductilité, compris entre 400 MPa et 50% pour les titane non-alliés, et 1500 à 2000 MPa – 5 à 15% pour les alliages les plus chargés en éléments d'addition) comparables à celles des aciers mais pour une masse volumique faible 4.51 $g.cm^{-3}$ (soit environ 60 % de celle de l'acier) (*Combres 1997*). En termes de résistance mécanique spécifique (rapport de la résistance à la traction sur la masse volumique) les alliages de titane se placent devant les alliages d'aluminium et les aciers, et permettent une réduction de masse considérable (*Boyer 1996*). Les secteurs de l'aéronautique et de l'aérospatial ont été les premiers à exploiter le titane et ses alliages. Le T40 (titane de pureté commerciale grade 2) et le Ti-6Al-4V ou TAV6 (90 mass.% Ti, 6 mass.% Al et 4 mass.% V) sont employés dans les avions et les blindages militaires sous forme de pièces forgées ou de boulons. Faiblement magnétique, le titane se retrouve aussi dans des outils de la station spatiale internationale (ISS). Sa résistance à la corrosion en milieu marin en fait un métal utilisé dans les coques des sous-marins, dans les usines de dessalement de l'eau de mer, dans les plateformes d'exploitation pétrolière offshore et pour la protection des piles de pont. Dans le secteur de la chimie, le titane sert à fabriquer des réacteurs dans les raffineries car il résiste bien au dioxyde de carbone et au sulfure d'hydrogène. Sa résistance au chlore le rend par ailleurs utile dans les processus de blanchiment de la pâte à papier. Sa légèreté et sa souplesse de mise en forme le rendent également prisé pour la fabrication des accessoires de sport, de l'horlogerie, de lunetterie et des instruments chirurgicaux. Le titane présente un faible module élastique de 110 GPa, soit la moitié de celui des aciers inoxydables (220 GPa). Dans le secteur médical, la résistance mécanique élevée des alliages de titane, leur faible module élastique pouvant approcher pour certaines compositions d'alliages celui des structures osseuses (30 GPa), ainsi que l'adhérence spontanée de l'os aux alliages de titane, en font des matériaux de choix pour la fabrication de prothèses et d'implants. Ils sont à même de supporter les chargements mécaniques à répétition tout en assurant une stimulation nécessaire à l'os, favorisant le remodelage osseux et la bonne intégration de l'implant.

L'attrait pour les alliages de titane repose sur la très grande variété de microstructures et de propriétés accessibles. Les activités de recherche portées sur les alliages de titane ont constamment permis d'élargir leur éventail de propriétés et de les adapter aux exigences spécifiques et variées requises par chacune des applications ciblées. La modulation des propriétés fonctionnelles des alliages à base de titane passe par le contrôle de la microstructure qui s'obtient grâce aux multiples combinaisons possible entre la composition chimique, les procédés d'élaboration et les traitements thermomécaniques choisis. Il est ainsi possible de contrôler les phases en présence, leur morphologie, leur taille, leur fraction volumique, et d'aboutir à des propriétés extrêmement variables offrant la possibilité de choisir un état métallurgique optimum pour les besoins et les applications spécifiques visés.

I.2 Le titane pur

Le titane pur est un métal de transition léger (4,51 g.cm^{-3}) et de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6\ 3s^2 3p^6\ 4s^2\ 3d^2$ (colonne IVB de la classification périodique des éléments). Sa température de fusion est de 1670°C. Il présente à pression atmosphérique deux variétés allotropiques : la phase α stable en dessous de 882°C et la phase β stable aux hautes températures (Fig 1).

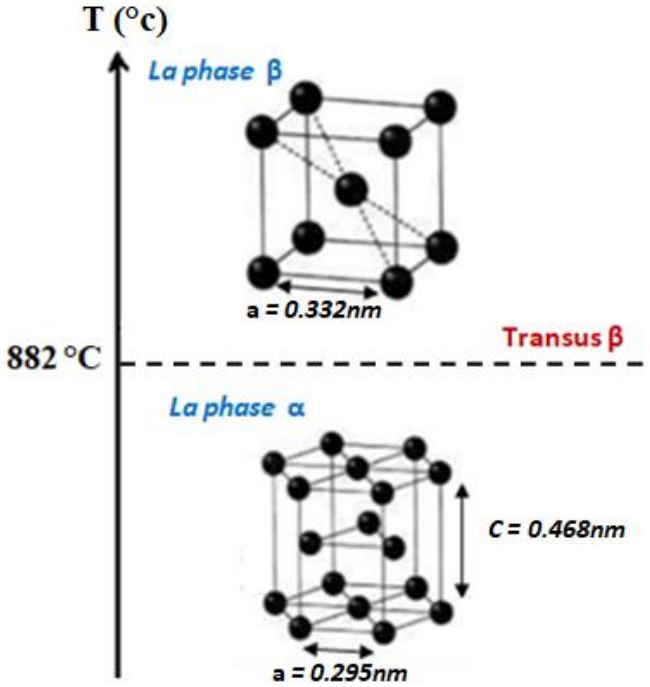


Figure 1 : Structure cristallographique des deux variétés allotropiques du titane pur : hexagonale compacte (phase α) à basse température et cubique centrée (phase β) à haute température.

- **La phase α** est de structure cristallographique hexagonale pseudo-compacte (groupe d'espace n°194 $P6_3/mmc$) et se définit par son côté *a* dans le plan de base et sa hauteur *c* dont les valeurs à température ambiante sont les suivantes *(Boyer 1994)*:

a_α= 0.295 nm ; c_α= 0.468 nm ; avec c_α/a_α= 1.587

Le rapport *c/a* est inférieur au rapport théorique $\sqrt{8/3}$ =1.633 correspondant à un empilement parfait de sphères dures dans une structure hexagonale compacte idéale. Aucun métal

de structure hexagonale ne possède la compacité idéale. Les systèmes à structure hexagonale comportent trois types de plans à forte densité atomique : le plan basal (0001), les plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}$ et les plans pyramidaux de première espèce $\{1\bar{2}10\}$ et de deuxième espèce $\{1\bar{2}13\}$ représentés sur la figure 2.

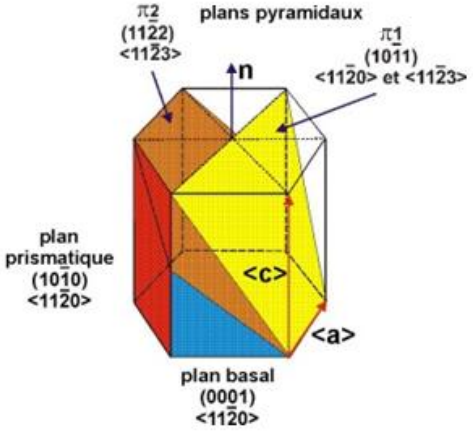


Figure 2 : Plans de forte densité atomique pour la phase α de structure hexagonale (Site docplayer).

La plasticité d'un matériau cristallin est régie par deux phénomènes majeurs : le mouvement des dislocations et le maclage. Les directions principales de glissement des dislocations dans un cristal correspondent généralement aux directions les plus denses (*Philibert 1998*). Il est bien connu qu'un métal de structure hexagonale possède en général un système de glissement facile par rapport aux autres, appelé mode de glissement principal. Le plan de glissement principal n'est pas le même pour tous les systèmes hexagonaux, et dans tous les cas, il s'agira soit du plan basal soit des plans prismatiques. Les plans pyramidaux de première et seconde espèce apparaissent plutôt comme des plans de glissement secondaires. Lorsque le rapport c/a est inférieur à la valeur idéale, les plans les plus denses sont les plans prismatiques (au détriment du plan basal), ce qui permet l'existence de plusieurs plans de glissement principaux dans la maille du titane hexagonal, lui conférant une ductilité relativement importante par rapport à d'autres métaux hexagonaux tels que le zinc ou le magnésium pour lesquels le plan basal est le plan de glissement principal (*Combres 2013*).

- **La phase β** du titane pur présente une structure cristallographique cubique centrée (groupe d'espace n°229 Im3m) avec un paramètre de maille à 900°C *(Boyer 1994)*:

a_β= 0.332 nm

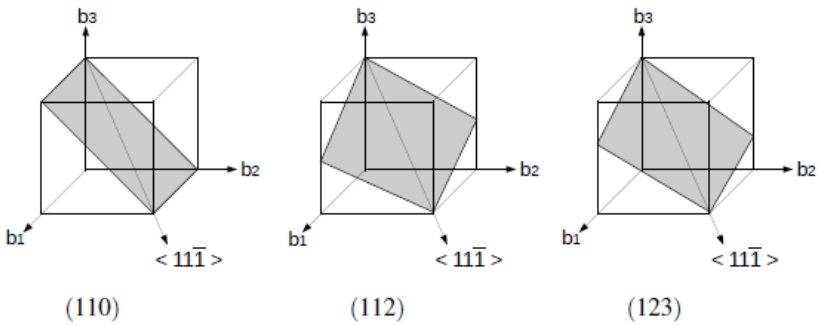


Figure 3 : Plans de glissement pour la phase β de structure cubique centrée.

Concernant les matériaux de structure cubique centrée, en plus des plans de type {110} qui sont les plus denses, deux autres types de plans {112} et {123} ont été identifiés comme étant des

systèmes de glissement suivant la famille de directions <111> qui sont les directions de plus grande compacité (Fig.3) (*Philibert 1998*).

La transition allotropique α ↔ β du titane pur se réalise à la température de 882°C, communément appelée ''transus β'' et notée T_β sur la figure 1. Le passage de la structure cubique centrée à la structure hexagonale se fait selon le mécanisme initialement proposé par Burgers pour le zirconium (*Burgers 1934)* et confirmé plus tard pour le titane *(Newkirk 1953*). Ce mécanisme met en œuvre un glissement parallèle aux plans $\{112\}_\beta$ dans les directions $<111>_\beta$ suivi d'un déplacement d'atomes situés dans les plans $\{011\}_\beta$ adjacents, sur une distance 1/6 $<01\bar{1}>_\beta$ (Fig.4). Ce mécanisme met en jeu un léger réarrangement atomique avec un très faible déplacement coordonné d'atomes (inférieur à la distance interatomique) et présente les caractéristiques spécifiques de la transformation martensitique *(Settefrati 2012)*. Il n'implique pas de diffusion et conduit à une correspondance cristallographique entre certains plans et certaines directions des phases β et α mises en jeu dans la transformation. Les relations d'orientation de Burgers entre les deux phases sont :

Plan **:** $\{110\}_\beta$ // $(0001)_\alpha$; Direction **:** $<111>_\beta$//$<11\bar{2}0>_\alpha$

Un cristal cubique centré peut ainsi conduire à la formation de 12 variantes α (*Furuhara 1996*).

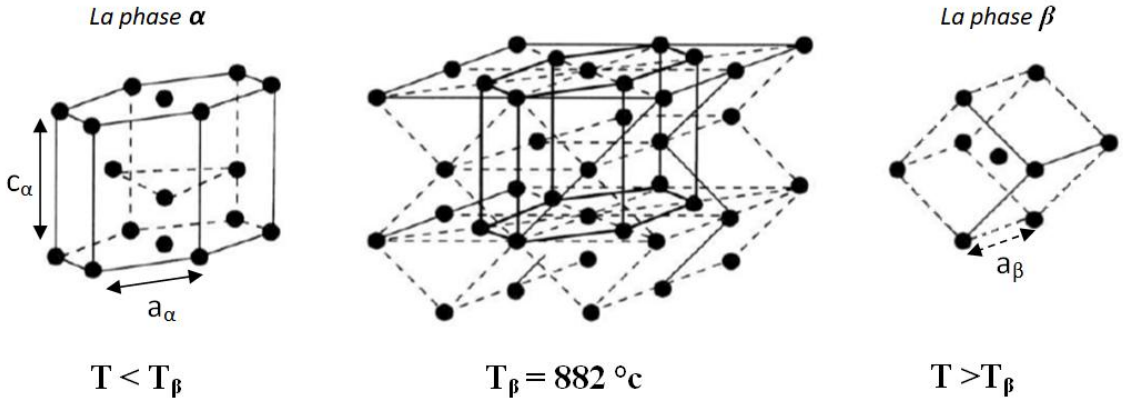


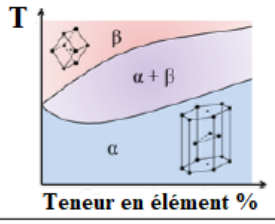
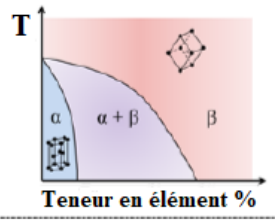
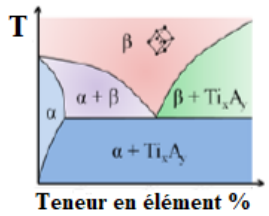
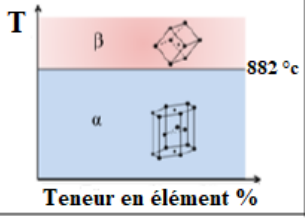
Figure 4 : Transformation allotropique α ↔ β dans le titane pur.

I.3 Les alliages de titane

I.3.1 Influence des éléments d'addition

Le titane, métal de transition, peut former des solutions solides par addition d'éléments d'alliage en insertion ou en substitution dans la maille. Ces éléments d'addition agissent sur la température du transus β et influencent le domaine de stabilité des phases α et β. Les éléments d'addition sont regroupés selon leur nature à stabiliser l'une ou l'autre des phases stables du titane pur (Tab. 1).

Tableau 1 : Classification des éléments d'addition et leur influence sur le diagramme de phase Ti-X (X représentant un ou plusieurs éléments d'addition de même caractère)

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

- **Les éléments alphagènes** conduisent à étendre le domaine de stabilité de la phase α en augmentant la température de transus β. Dans cette famille, les éléments O, N, C, B qui présentent un faible rayon atomique, s'insèrent dans les sites interstitiels de la maille et durcissent la phase α. L'aluminium s'insère en substitution dans la maille du titane et permet un durcissement important de la phase α (*Combres 1999*). L'aluminium est pris comme élément de référence pour quantifier le pouvoir alphagène des éléments d'addition (*Cotton 2015*) :

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

- **Les éléments bétagènes** étendent le domaine de stabilité de la phase β en abaissant la température du transus β. On distingue deux catégories d'éléments betagènes:

  - Les éléments β-isomorphes totalement miscibles dans la structure cubique centrée de la phase β quelle que soit leur proportion. C'est le cas des éléments de substitution Mo, V, Nb, Ta pouvant aller jusqu'à stabiliser la phase β à température ambiante lorsqu'ils sont introduits dans la maille en quantité suffisante. Le molybdène améliore la résistance mécanique, la ductilité et le fluage à moyenne température et augmente la tenue à

l'oxydation. Le niobium améliore la résistance mécanique et réduit le module élastique des alliages de titane.

- Les éléments eutectoïdes partiellement miscibles dans la phase β (en insertion pour H et en substitution pour Mn, Fe, Cr, Co, W, Ni, Cu, Au, Ag, Si). Ils favorisent la précipitation de composés intermétalliques à température ambiante.

Le molybdène est pris comme référence pour quantifier le pouvoir bétagène des éléments d'addition (*Bania 1994*) :

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

- **Les éléments neutres** (Zr, Sn, Hf en substitution) ont peu d'effet sur la température du transus β mais leur présence influence les cinétiques de transformations ainsi que les caractéristiques mécaniques des alliages de titane. Le zirconium durcit à la fois les phases α et β, et améliore le compromis résistance mécanique – ductilité.

Tableau 2 : Liste des éléments d'addition bétagènes et leur influence sur la température de transus β_t et sur la teneur critique β_c à partir de laquelle une microstructure 100% β peut être retenue par trempe à la température ambiante (Bania 1994).

β-Stabilizer	Type	β_c (wt.%)[a]	β_t Suppression (°C)[b]
Mo	Isomorphous	10.0	−8.3
V		15.0	−5.5
W		22.5	−13.8
Nb		36.0	−10.6
Ta		45.0	−15.6
Fe	Eutectoid	3.5	0.0
Cr		6.5	−2.8
Cu		13.0	−5.6
Ni		9.0	4.4
Co		7.0	3.3
Mn		—	21.1

[a] Approximate wt.% needed to retain 100% beta upon quenching.
[b] Approximate amount of beta transus reduction per wt.% of addition.

I.3.2 Classification des alliages de titane

Les éléments d'addition agissent sur les équilibres thermodynamiques et influencent les proportions de phases α et β stabilisées à température ambiante et donc influencent les propriétés mécaniques des alliages de titane (*Curtis 1969, Margolin 1980*). Les alliages de titane sont conventionnellement classés en trois grandes familles selon la proportion de phases α et β stabilisées à température ambiante : les alliages α (et pseudo-α), les alliages β, et les alliages α/β lorsque les deux phases coexistent à température ambiante (Fig. 5).

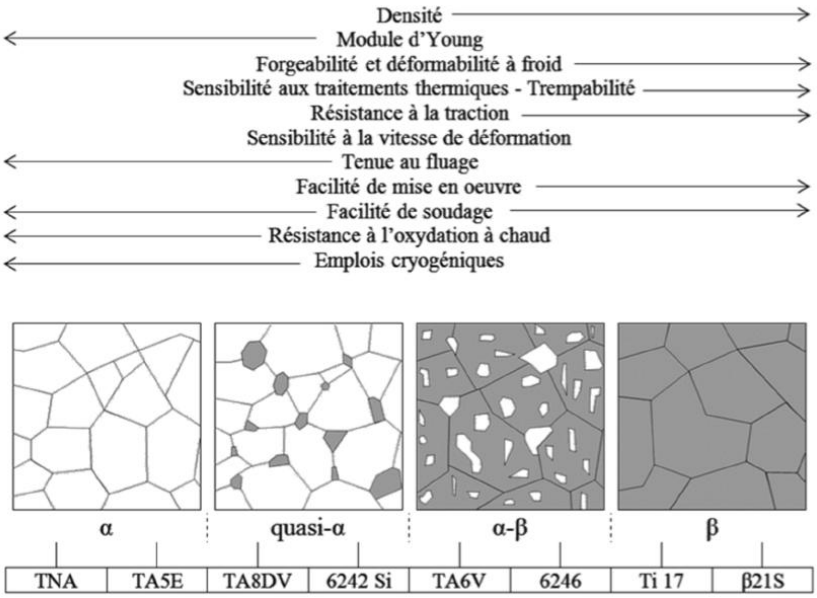


Figure 5 : Représentation schématique des microstructures d'équilibre des alliages de titane à température ambiante et leurs propriétés (Combres 2013).

Si pour le titane pur, la transformation β→α se fait sans diffusion, il n'en est pas de même pour les alliages où la rapidité du refroidissement agit sur la finesse des microstructures et sur leurs morphologies. La cinétique de refroidissement a une influence d'autant plus marquée sur les microstructures des alliages que leur teneur en éléments bétagènes est faible. Les éléments d'addition conditionnent la cinétique de transformation β→α et peuvent conduire à la création d'états hors équilibres. Les microstructures hors équilibres obtenues à température ambiante après un refroidissement rapide sont indiquées sur la figure 6.

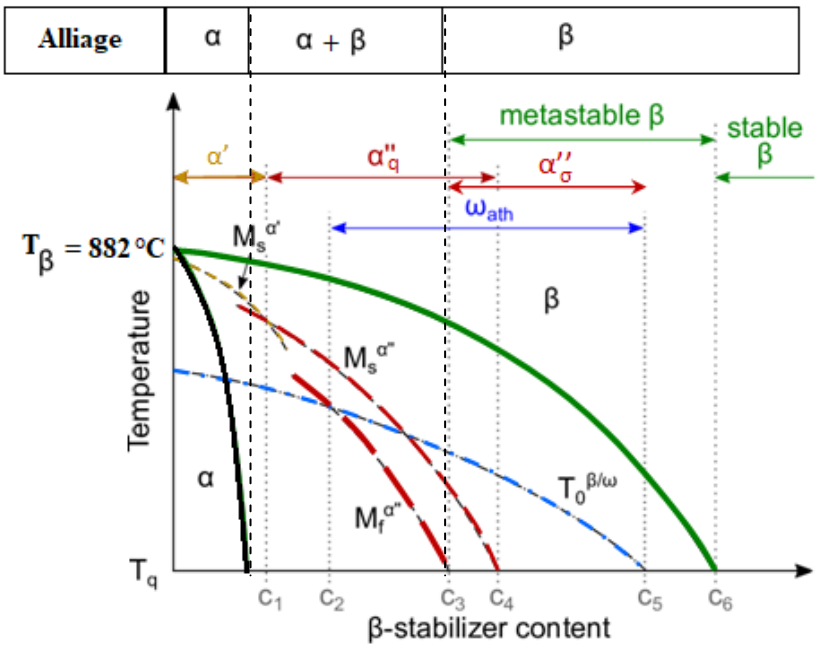


Figure 6 : Diagramme pseudo-binaire présentant les structures d'équilibre et de trempe obtenues dans les alliages de titane en fonction de leur teneur en éléments alphagènes ou bétagènes, Tq étant la température de trempe (Bönisch 2016).

- **Les alliages α** contenant essentiellement des éléments d'addition alphagènes possèdent une microstructure proche du 100% de phase α à température ambiante. Lors d'un refroidissement depuis le domaine β, la phase α germe aux joints de grains de la phase β puis croit sous forme de lattes ou de plaquettes. Les alliages sont dits pseudo-α lorsqu'aux éléments alphagènes sont ajoutés une faible proportion d'éléments bétagènes (1-2%). Dans ce cas, une petite quantité de phase β (jusqu'à 10%) peut être retenue à température ambiante sous forme métastable (*Geetha 2009*). Grâce à leur structure quasiment monophasée à température ambiante, ces alliages présentent une bonne soudabilité. Ils sont tenaces et montrent une bonne tenue au fluage et une bonne résistance à l'oxydation à chaud, ce qui les rend prisés pour les applications hautes températures. Les propriétés mécaniques des alliages α peuvent être améliorées par un contrôle de la taille de grains et de la texture, mais restent inférieures aux propriétés mécaniques des alliages des autres familles en raison de leur faible teneur en éléments d'addition qui les rend peu sensibles aux traitements thermiques. Il n'est pas possible de réaliser de durcissement structural sur ces alliages. Si la trempe est suffisamment rapide, une structure aiguillée fine de type martensitique (α') peut être obtenue. Plus la vitesse de refroidissement est lente, plus les aiguilles sont épaisses, donnant naissance à une structure lamellaire plus grossière appelée structure de Widmanstätten. Après un traitement de recuit dans le domaine α, des grains α équiaxes peuvent être obtenus. Le titane commercialement pur (CP-Ti ou T40) fait partie de cette famille et sera étudié dans le cadre de cette thèse.

- **Les alliages α/β** correspondent à la catégorie prédominante des alliages de titane sur le marché, dont le plus connu est le Ti-6Al-4V (TA6V), très utilisé en aéronautique. Les éléments alphagènes et bétagènes sont présents dans ces alliages en quantité suffisante pour obtenir un large domaine biphasé α+β à température ambiante et à l'équilibre thermodynamique. Une grande diversité de microstructures peut être obtenue à température ambiante en faisant varier la teneur en éléments d'addition, les températures de mise en solution et de revenu ainsi que les conditions de refroidissement (*Geetha 2009*). A l'équilibre thermodynamique, la fraction volumique de chacune des phases est fonction de la composition de l'alliage et de la température. Lors d'un refroidissement lent ou bien après une mise en solution dans le domaine β suivi d'une trempe puis d'un vieillissement, la phase β peut se décomposer partiellement en phase α qui germe aux joints de grains de manière hétérogène, puis croît à l'intérieur des grains β pour donner une structure en lattes dont la largeur dépend de la vitesse de refroidissement ou des conditions de vieillissement (*Furuhara 1996*). Différentes microstructures (lamellaires, équiaxes ou bimodales avec α primaire équiaxe dans une matrice lamellaire α+β) sont obtenues selon les traitements thermomécaniques appliqués (*Boyer 1996*). Au cours du refroidissement rapide depuis le domaine monophasé β, ces alliages peuvent être sujets à des transformations martensitiques et la phase β peut se décomposer partiellement en phase α, en martensite α' (plaquettes ou aiguilles de structure hexagonale compacte), en martensite α'' (aiguilles de structure orthorhombique) et en phase ω_{ath} (omega athermique) selon la composition chimique de l'alliage et le mode de refroidissement. La phase ω_{iso} (omega isotherme) peut être obtenue lors d'un recuit. Les phases omega servent de sites de nucléation de la phase α lors du recuit (Prima 2006). Les alliages α/β présentent une bonne sensibilité aux traitements thermiques facilitant le contrôle des propriétés mécaniques.

Ils présentent une bonne ductilité, une bonne usinabilité. Leur résistance mécanique spécifique est supérieure à celle des aciers et des alliages d'aluminium et leur résistance à la corrosion est supérieure à celle des aciers faiblement alliés et des alliages d'aluminium.

- **Les alliages β** contiennent suffisamment d'éléments bétagènes pour se placer à droite du point C_3 sur le diagramme de la figure 6. Selon leur teneur en éléments bétagènes, il convient de distinguer les alliages β-stable situés à droite du point C_6 sur la figure 6 pour lesquels la phase β reste stable au cours d'un refroidissement lent, des alliages β-métastable dont la teneur en éléments bétagène se situe entre les points C_3 et C_6 et pour lesquels une trempe est nécessaire pour retenir la phase β à température ambiante.

- **Les alliages β-stable** sont très fortement chargés en éléments bétagènes (teneur supérieure à 20% Mo_{eq}) telle que la phase β reste stable thermodynamiquement à température ambiante. Ils présentent donc une structure 100% β à température ambiante et à l'équilibre quelles que soient les conditions de traitements thermiques ou de refroidissement appliquées. La décomposition de la phase β n'est plus possible et tout mécanisme de durcissement structural n'est plus envisageable. Les traitements thermiques ne permettent donc pas d'améliorer leurs propriétés mécaniques, ce qui limite considérablement le champ d'application des alliages β-stable.

- **Les alliages β-métastable** moins chargés en éléments bétagènes contiennent une teneur en éléments d'addition autour de 10% Mo_{eq} qui accroit la barrière d'énergie d'activation pour la germination de la phase α. Les alliages β-métastable présentent à température ambiante et à l'équilibre thermodynamique (cas d'un refroidissement lent) un mélange de phases β et α. Après un traitement de mise en solution dans le domaine monophasé β suivi d'une trempe, la phase β peut être retenue à température ambiante dans son état métastable. La métallurgie des alliages β-métastable offre d'innombrables compositions chimiques et traitements thermomécaniques possibles permettant de satisfaire une très grande variété de critères et d'exigences pour de multiples applications. Certains possèdent une résistance mécanique élevée et une résistance à la fatigue adéquate pour les applications aéronautiques, d'autres possèdent un module d'élasticité relativement faible combiné à un effet superélastique et/ou mémoire de forme pour les applications fonctionnelles dans le secteur du biomédical (*Besse 2010, Bertrand 2011, Héraud 2016*). Avec une température de transus plus faible que celle des alliages α+β, les alliages β-métastable sont également plus faciles à la mise en forme à chaud. Selon leur composition et la nature des traitements thermomécaniques, la proportion et la morphologie des phases obtenues peuvent être modulées, permettant de générer une variété importante de microstructures et de propriétés mécaniques. En contrôlant la formation de phase α (morphologie, taille des précipités) au cours d'un revenu, les alliages β-métastable peuvent atteindre des propriétés mécaniques très élevées (résistances supérieures à 1,3 GPa) (*Boyer 1996*). Les alliages β-métastable peuvent contenir des phases hors équilibres, les phases β', ω_{iso} (isotherme), ω_{ath} (athermique) et la martensite α", qui se forment lors de traitements thermiques ou mécaniques spécifiques qui seront détaillés dans la prochaine section. Les activités de recherche sur les alliages β-métastable montrent que la métallurgie de ces alliages est plus complexe qu'elle n'y paraît et que chaque étape dans l'élaboration de ces alliages doit être soigneusement examinée. Les alliages Ti-27Nb et Ti-24Nb-4Zr-8Sn étudiés dans le cadre

de cette thèse font partie des alliages β-métastable et sont mécaniquement instables, c'est-à-dire qu'ils peuvent subir une transformation de phase sous l'effet d'une déformation. Cette transformation de phase appelée transformation martensitique sous contrainte est responsable des propriétés superélastiques de certains alliages de titane β-métastable mécaniquement instables (*Miyazaki 2006, Hao 2006, Castany 2015, Yang 2015a, Héraud 2015*).

I.4 Les phases hors équilibre rencontrées dans les alliages β-métastable

Avant de s'intéresser aux alliages étudiés dans le cadre de cette thèse, il est nécessaire de décrire plus en détails les phases hors équilibre qui peuvent être rencontrées dans les alliages de titane β-métastable. Selon la composition des alliages β-métastable et selon les traitements thermiques (trempe, recuit basse température) et/ou mécaniques (contraintes extérieures appliquées) qu'ils subissent, des phases hors-équilibre se forment : la phase oméga athermique ω_{ath}, la phase oméga isotherme ω_{iso}, la phase β' et la martensite α" (*Banerjee 2013*). La présence de ces phases hors-équilibre agit sur les propriétés mécaniques (résistance mécanique, module d'élasticité, ductilité, superélasticité, effet mémoire de forme,…) des alliages β-métastable.

I.4.1 Les phases ω

La phase ω est la phase d'équilibre haute pression des éléments de la colonne IVB de la classification périodique tels que Ti, Zr et Hf (*Williams 1973, Sikka 1982*). Elle présente une structure hexagonale (groupe d'espace n°191 P6/mmm) avec 3 atomes dans la maille en position (0, 0, 0), (1/3, 2/3, 1/2) et (2/3, 1/3, 1/2).

La phase ω-métastable a été révélée pour la première fois dans les conditions standard de pression en 1954 par Frost et al. dans les alliages Ti-8Cr (*Frost 1954*). Elle est souvent observée dans les alliages β à base de Ti, de Zr ou d'Hf (*Hickman 1969*). Sa présence dans les alliages de titane β-métastable a été identifiée comme responsable de leur caractère fragile et peu ductile. La phase ω-métastable présente des morphologies très différentes selon qu'elle est obtenue au cours d'une trempe depuis le domaine β (phase oméga athermique, notée ω_{ath}), ou bien au cours d'un maintien isotherme (phase oméga isotherme ou oméga de revenu, notée ω_{iso}) ou encore lorsqu'elle est induite sous contrainte (oméga sous contrainte, notée ω_s), généralement par choc ou après déformation (*Duerig 1980, Hickman 1969*). Depuis, de nombreuses études se sont intéressées à la formation de la phase ω dans les alliages de titane β-métastable et à son influence sur les propriétés mécaniques (*Banerjee 2006, Cremasco 2011, Tane 2011, Zhao 2012, Cai 2015, Sun 2015*).

- **La phase oméga athermique ω_{ath}** se forme, dans certains alliages β-métastable, au cours de la trempe depuis le domaine β, sous forme de précipités de taille nanométrique dispersés dans la matrice β (*Duerig 1980, De Fontaine 1971*). Le mécanisme de transformation $\beta \rightarrow \omega_{ath}$ est displacif (sans diffusion) et réversible comme illustré sur la figure 7, et conduit à une phase ω_{ath} qui a la même composition que la phase mère β (*De Fontaine 1971*). Les relations d'orientation de la phase ω_{ath} avec la phase mère β sont les suivantes (*Banerjee 2006*) :

$$\text{Plan : } \{111\}_\beta // \{0001\}_\alpha \quad ; \qquad \text{Direction : } <1\bar{1}0>_\beta // <11\bar{2}0>_\alpha$$

Les paramètres de maille de la phase ω (hexagonale) sont donnés en fonction de ceux de la phase mère β (cubique centrée) (*Silcock 1955, Hickman 1969*):

$a_\omega = a_\beta \sqrt{2}$; $C_\omega = a_\beta \sqrt{3}/2$* avec $C_\omega/a_\omega = 0.613$

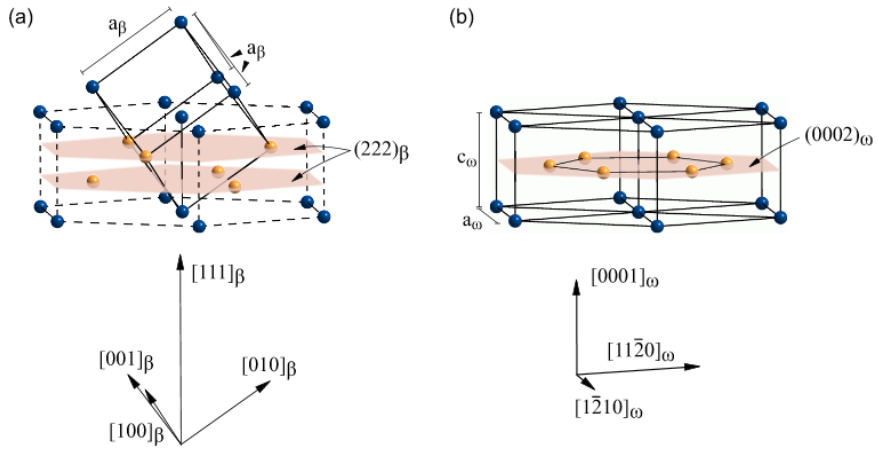


Figure 7 : Correspondance entre les réseaux de la phase mère β et de la phase ω (Bönisch 2016). (a) La maille cubique centrée de la phase β représentée en traits pleins ainsi que deux plans $(222)_\beta$ adjacents en couleur saumon. Les correspondances d'orientation avec le réseau hexagonal de la phase ω sont données en pointillés. (b) La maille hexagonale de la phase ω en traits pleins avec les atomes des deux plans $(222)_\beta$ indiqués en (a) qui forment maintenant le plan $(0002)_\omega$ de la structure hexagonale.

Les particules de phase ω sont cohérentes avec la matrice β et leur morphologie dépend de l'énergie de déformation élastique mise en jeu entre la phase ω formée et la phase mère β (*Choudhuri 2017, Williams 1969, Hickman 1969, Prima 2000*). Des particules ω de forme cuboïdale sont observées lorsqu'un désaccord de maille relativement important intervient entre la phase ω et la phase mère β ; ce qui est le cas dans les systèmes Ti-Fe, Ti-Cr ou Ti-Mn (*Williams 1969*). Lorsque le défaut de cohérence est au départ plus faible, comme dans les systèmes Ti-Mo, Ti-V ou Ti-Nb, les particules ω sont initialement de forme ellipsoïdale comme illustré par la figure 8 dans l'alliage binaire Ti-9.9%at-Mo. (*Choudhuri 2017, Devaraj 2009, Kim 2006c, Williams 1971*).

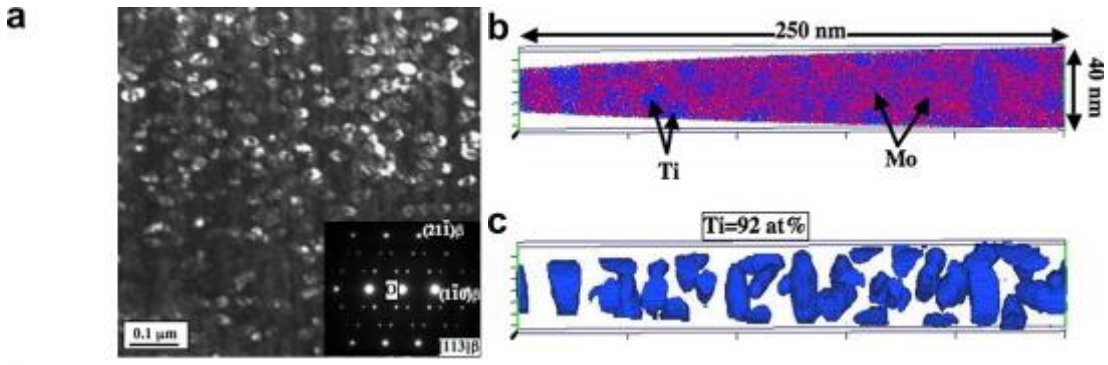


Figure 8 : a) Champ sombre en MET montrant les précipités ω ellipsoidaux dispersés dans la matrice β et le cliché de diffraction correspondant à l'axe de zone $[113]_\beta$ d'un alliage Ti-18Mo (% massique) mis en solution dans le domaine β (1000°C pendant 30 min) puis trempé à l'eau. b) Reconstruction 3D des données de sonde atomique tomographique montrant les atomes de Ti (bleu) et de Mo (rose). c) Carte d'isoconcentration de surface (seuil fixé à 92 at.% Ti) montrant les précipités ω de forme ellipsoidale (Devaraj 2009).

- **la phase oméga isotherme ω_{iso}** germe de façon hétérogène au cours du vieillissement d'alliages β-métastable dans le domaine de température 200°C-500°C (*Sun 2010, Chen 2015*). La phase ω_{iso} possède la même structure cristallographique hexagonale que la phase ω_{ath}. Cette phase est généralement cohérente avec la matrice β et le champ de contrainte résultant modifie les propriétés du matériau, augmentant la dureté de l'alliage mais pouvant causer une perte importante de ductilité (*Hickman 1969*). Des études ont montré que la croissance de cette phase au cours du vieillissement fait intervenir une cinétique de nature diffusionnelle au cours de laquelle les précipités ω rejettent progressivement l'élément bétagène dans la matrice environnante (*Hickman 1969, Devaraj 2009, Choudhuri 2017*). Les nanoprécipités ω appauvris en éléments bétagènes au cours du vieillissement deviennent des précurseurs pour la précipitation fine de la phase α d'équilibre conduisant à une microstructure nanostructurée constituée de phase β avec des nanoprécipités ω et α (Fig. 9), permettant un important durcissement des alliages β-métastable (*Prima 2006*).

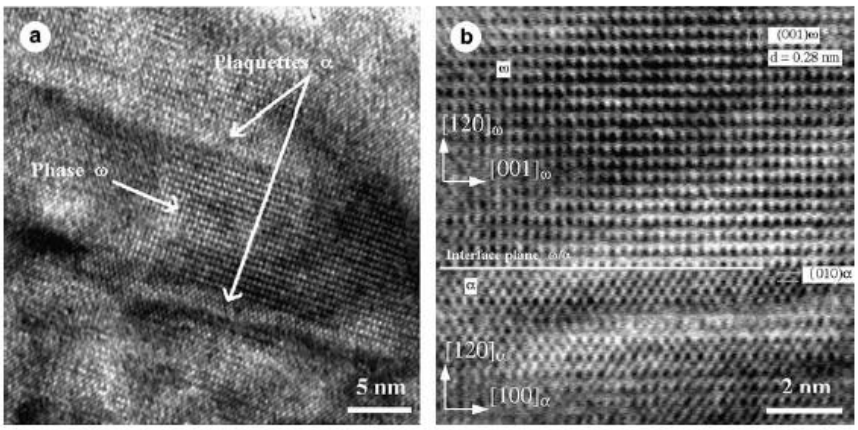


Figure 9 : a) Micrographie HRMET montrant la nucléation d'une plaquette α à l'intérieur d'un nanoprécipité ω_{iso} dans l'alliage Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al revenu à 400°C (a) et micrographie HRMET de l'interface α/ω cohérente (Prima 2006).

Des travaux de recherche ont montré toute l'importance de la microstructure initiale des alliages β-métastable sur le contrôle de la distribution, la taille et la fraction volumique des nanoprécipités ω et α au cours du traitement de durcissement (Fig. 10) et ainsi sur l'amélioration des propriétés de résistance mécanique des alliages de titane β-métastable (*Gloriant 2008, Sun 2010, Zhao 2012, Chen 2015*). Les nanoprécipités de phase ω peuvent également accroitre la contrainte critique pour le glissement des dislocations et s'avèrent ainsi efficaces pour augmenter les propriétés superélastiques des alliages β-métastable (*Kim 2006c*).

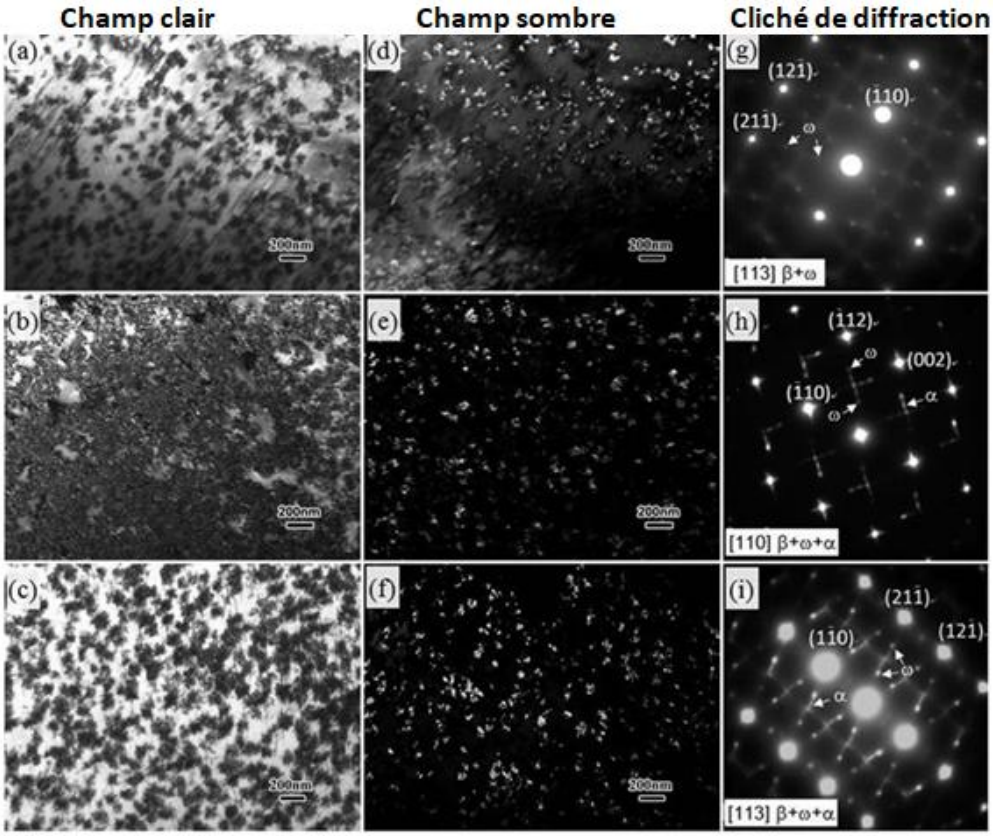


Figure 10 : Micrographies MET montrant différentes populations de nanoprécipités ω_{iso} et α obtenues au cours du vieillissement (300°C pendant 1440 min) d'alliages Ti-6Cr-5Mo-5V-4Al β*-métastable présentant différentes microstructures β initiales. Les alliages ont initialement subi un traitement de mise en solution dans le domaine β suivi a) d'un refroidissement à l'air, b) d'une trempe à l'eau, c) d'une trempe dans l'azote liquide permettant de contrôler la finesse de la matrice β initiale (Chen 2015).*

I.4.2 La phase β'

Lors du revenu isotherme des alliages de titane dont la teneur en éléments bétagènes est trop élevée pour permettre la formation de phase ω et contenant des éléments alphagènes comme Al, Sn ou O, la formation de la phase β' peut s'effectuer au détriment de la phase ω_{iso} (*Narayanan 1970*). Pour ces alliages, un maintien isotherme entraîne une décomposition spinodale de la phase β en phase β et β' (Fig. 11) (*Lütjering, 2007*). Ces deux phases sont de même structure cristallographique mais de compositions chimiques et de paramètres de maille différents. Les précipités β', qui sont moins riches en éléments d'addition, ont une morphologie qui varie de sphères ou cubes dans les alliages Ti-Nb et Ti-V-Zr à des plaquettes dans les alliages Ti-Cr (Williams 1985). Tout comme la phase ω_{iso}, β' est également un précurseur de la phase α lors d'un revenu dans le domaine α+β.

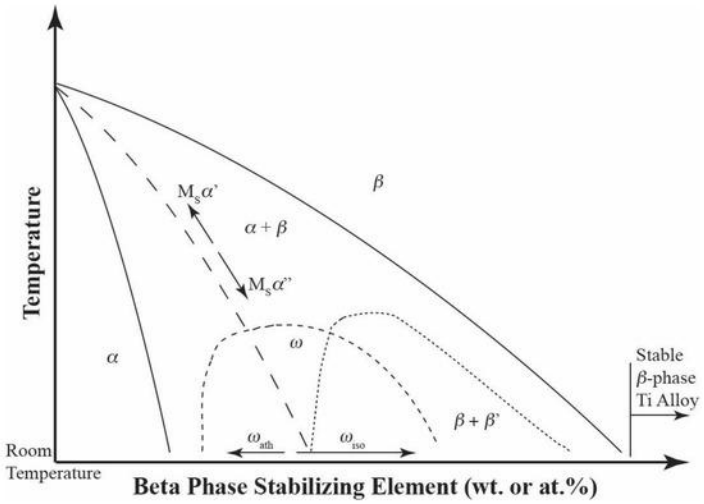


Figure 11: Diagramme pseudobinaire détaillant la précipitation des phases métastables ω_{ath}, ω_{iso} et β' (Kolli 2018).

I.4.3 La martensite α''

La phase martensitique α" a été observée pour la première fois dans les alliages de titane par Bagaryatskii et al. en 1958 (*Bagaryatskii 1958*). La martensite α" se forme soit au cours de la trempe depuis le domaine β haute température pour les alliages ayant une teneur en éléments bétagènes légèrement inférieure à celle nécessaire pour retenir la phase β-métastable (c'est-à-dire pour les alliages situés entre les points C1 et C4 de la figure 6), soit sous l'action d'une contrainte externe appliquée dans les alliages β-métastable mécaniquement instables (entre les points C3 et C5 de la figure 6). Il s'agit d'une transformation displacive de type martensitique entre β (la phase austénitique) et α″ (la phase martensitique) quelle que soit l'origine de la transformation (par trempe ou induite sous contrainte).

La martensite α" présente une structure orthorhombique à faces C-centrées (groupe d'espace n°63 Cmcm) qui est considérée comme une structure intermédiaire entre les structures d'équilibre de la phase β et de la phase α (Fig. 12a). Les positions des atomes dans la maille orthorhombique de la martensite α'' sont les suivantes (*Morniroli 1973*) :

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

Avec y un paramètre qui détermine la position des atomes dans le plan $(002)_{\alpha''}$ du réseau orthorhombique. Ce paramètre dépend de la composition. Ainsi selon la teneur en éléments bétagènes, les paramètres (a', b', c') de la maille orthorhombique peuvent varier entre deux situations extrêmes (Fig. 12b) : celle qui tend vers les paramètres de maille d'une structure hexagonale compacte (y=1/6 ; b'/a'=$\sqrt{3}$; c'/a'=$\sqrt{8/3}$) et celle qui tend vers les paramètres de maille d'une structure cubique centrée (y=1/4 ; b'/a'=$\sqrt{2}$; c'/a'=$\sqrt{2}$) (*Morniroli 1973, Inamura 2007, Kim 2015*).

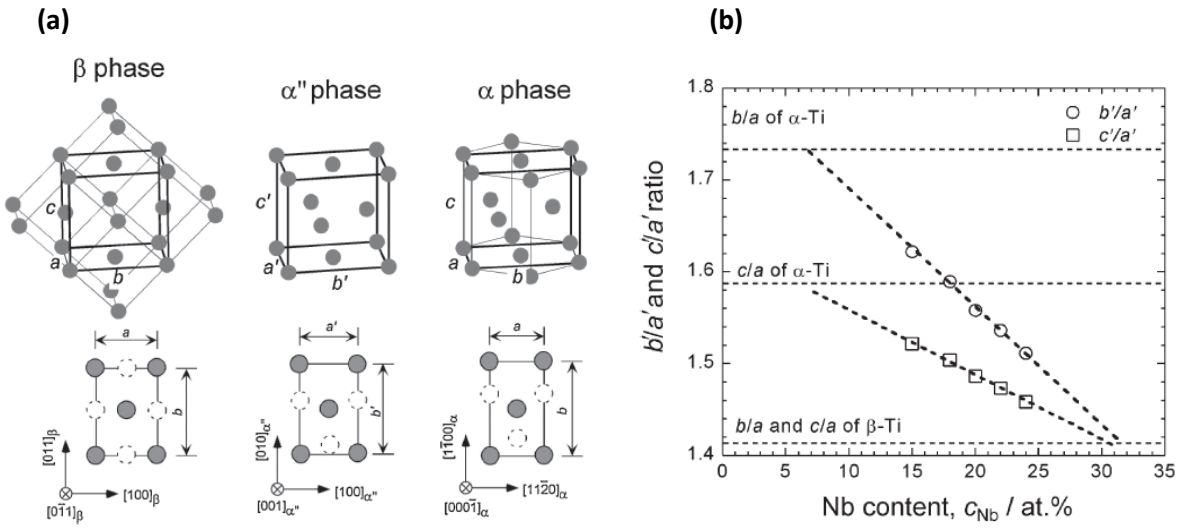


Figure 12 : a) Structures cristallographiques des phases β (cubique centrée), α'' (orthorhombique) et α (hexagonale) et leurs relations d'orientation. b) Influence de la teneur en Nb sur les paramètres de maille a', b' et c' de la structure orthorhombique dans des alliages binaires Ti-Nb (Kim 2015).

La relation d'orientation entre la maille cubique centrée de la phase β et la maille orthorhombique de la martensite α" est la suivante :

$$\text{Plan : } (110)_{\beta} \,//\, (001)_{\alpha''} \quad \text{Direction : } \langle 11\bar{1}\rangle_{\beta} \,//\, \langle 110\rangle_{\alpha''}$$

Le degré de symétrie de la structure orthorhombique étant moins élevé que celui de la structure cubique centrée, il découle six façons différentes d'orienter la maille orthorhombique dans le réseau cubique centré (*Inamura 2007*). Les axes principaux de coordonnées $[100]_{\alpha''}$, $[010]_{\alpha''}$ et $[001]_{\alpha''}$ de la structure orthorhombique correspondent respectivement aux directions de type $\langle 100\rangle_{\beta}$, $\langle 011\rangle_{\beta}$ et $\langle 0\bar{1}1\rangle_{\beta}$ de la structure cubique centrée. Les six variantes sont obtenues par permutation cyclique du système de coordonnées de la martensite α'' dans le réseau cubique centré de la phase β, chacune conduisant à une cristallite de martensite d'orientation cristallographique différente dans le système de coordonnées β. Les six variantes sont listées dans le tableau 4.

En l'absence de contrainte, les variantes de martensite sont équivalentes et donc équiprobables. Ainsi en général, plusieurs variantes de martensite se forment à partir d'un même grain β (Fig. 12) afin de minimiser le changement de forme global du grain. Le changement de forme de la maille qui accompagne la formation de martensite peut être compensée en combinant différentes variantes de martensite au sein d'un même grain β. Ce phénomène est appelé l'autoaccommodation.

Tableau 4 : Les six variantes de correspondance entre le réseau orthorhombique de la martensite et le réseau cubique centré de la phase β.

Variant	$[100]_{\alpha''}$	$[010]_{\alpha''}$	$[001]_{\alpha''}$
V1	$[100]_{\beta}$	$[011]_{\beta}$	$[0\bar{1}1]_{\beta}$
V2	$[100]_{\beta}$	$[0\bar{1}1]_{\beta}$	$[0\bar{1}\bar{1}]_{\beta}$
V3	$[010]_{\beta}$	$[101]_{\beta}$	$[10\bar{1}]_{\beta}$
V4	$[010]_{\beta}$	$[10\bar{1}]_{\beta}$	$[\bar{1}0\bar{1}]_{\beta}$
V5	$[001]_{\beta}$	$[110]_{\beta}$	$[\bar{1}10]_{\beta}$
V6	$[001]_{\beta}$	$[\bar{1}10]_{\beta}$	$[\bar{1}\bar{1}0]_{\beta}$

La martensite a été observée dans de nombreux alliages de titane. Elle présente une morphologie très fine en aiguilles, de type aciculaire, traversant les grains β dans des directions multiples pour la martensite de trempe ou martensite autoaccommodante (*Inamura 2007, Bertrand 2014, Bertrand 2016*) et dans des directions privilégiées pour accommoder les déformations imposées pour la martensite induite sous contrainte (*Ramarolahy 2012b*) comme illustré sur la figure 13.

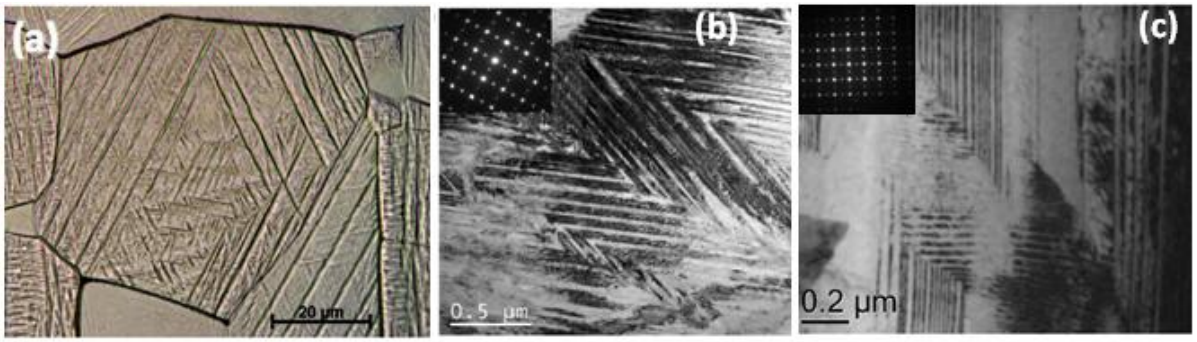


Figure 13 : a) Micrographie optique de l'alliage Ti-25Ta-20Nb trempé depuis le domaine β haute température montrant la morphologie aciculaire de la martensite formée dans des ex-grains β (Bertrand 2016). b) Champ clair MET de l'alliage Ti-25Ta-20Nb trempé montrant la morphologie typique en V de la martensite de trempe autoaccomodante (Bertrand 2016). c)Champ clair MET de l'alliage Ti-24Nb-0.5O après déformation montrant la martensite induite sous contrainte (Ramarolahy 2012b).

Dans le cadre de cette thèse, la transformation martensitique nous intéresse tout particulièrement car elle est à l'origine de l'effet superélastique et de l'effet mémoire de forme dans de nombreux alliages à base de titane. Les propriétés spécifiques liées à cette transformation sont détaillées dans la prochaine section.

II. Propriétés spécifiques liées à la transformation martensitique

Une transformation martensitique est « une transition structurale displacive du premier ordre présentant une déformation homogène du réseau cristallographique, constituée essentiellement par un cisaillement » (Guénin 1996). Cette transformation est historiquement associée à la transformation martensitique dans les aciers. Par la suite elle a été également observée dans d'autres alliages comme le NiTi, certains alliages cuivreux et les alliages de titane β-métastable.

Contrairement aux transformations par diffusion qui mettent en jeu un déplacement aléatoire des atomes sur des grandes distances, la transformation martensitique se fait par un déplacement collectif et coopératif des atomes sur des distances relativement faibles, inférieures aux distances interatomiques. Par conséquent, la phase mère (austénite) et la phase fille (martensite) ont la même composition. Pour un état d'avancement donné de la transformation, les deux phases austénite et martensite, présentant des systèmes cristallins distincts, coexistent. Le changement de structure cristalline engendre une déformation homogène du réseau, entraînant une faible variation du volume de la maille cristalline. Cette déformation s'accomplit par un mécanisme de cisaillement selon un plan et une direction bien définis (Fig. 14). Ce plan, appelé plan d'habitat ou plan d'accolement, appartient aux deux phases et ne subit ni déformation ni rotation au cours de la transformation (plan invariant).

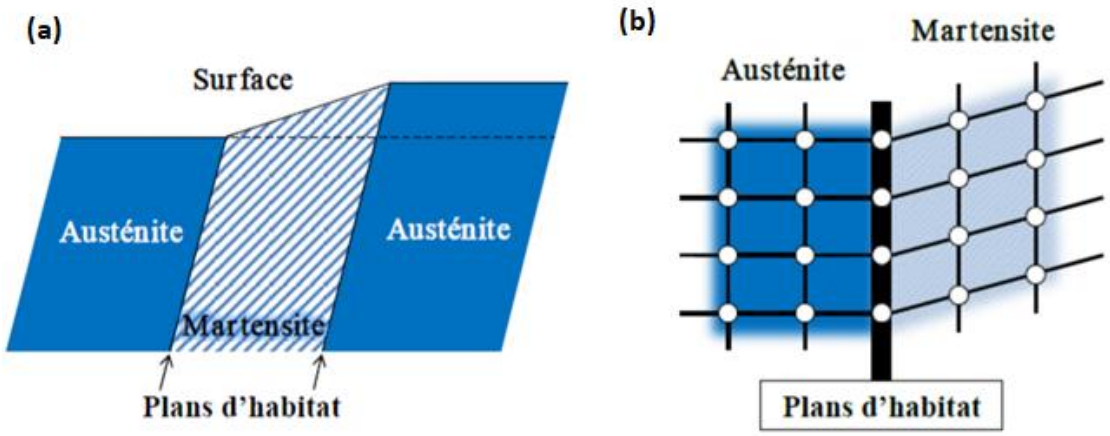


Figure 14 : Représentation schématique du plan d'habitat entre la phase austénitique et la phase martensitique (a) à l'échelle microscopique, (b) à l'échelle atomique (Bataillard 1996).

II.1 Les températures caractéristiques de la transformation martensitique

La transformation martensitique induite par la température est caractérisée par quatre températures caractéristiques M_s, M_f, A_s, A_f. Lors d'un refroidissement rapide depuis le domaine austénitique, la transformation martensitique débute à la température M_s (Martensite start) et se termine à la température M_f (Martensite finish). Au chauffage, la transformation inverse se produit : la température A_s (Austenite start) caractérise le début de la transformation de la martensite en austénite et la température A_f (Austenite finish) caractérise la fin de cette transformation inverse. A chaque fois, entre les températures de début et de fin de transformation, il y a coexistence des deux phases austénite et martensite (Fig. 15).

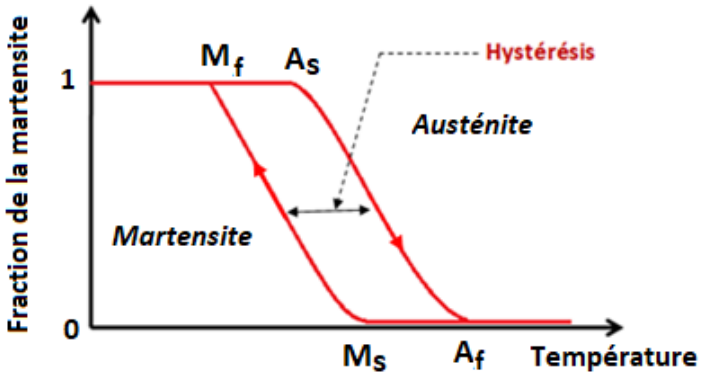


Figure 15 : Fraction de la martensite transformée en fonction de la température.

Les températures M_s et M_f sont respectivement différentes des températures A_f et A_s. La transformation inverse, martensite → austénite au cours du chauffage, se produit sur un intervalle de températures légèrement décalé vers les plus hautes températures par rapport à celui de la transformation austénite → martensite au cours du refroidissement. Il existe donc une hystérésis de transformation comme montré sur la figure 15. L'aire de cette hystérésis est proportionnelle à l'énergie dissipée lors de la transformation, c'est-à-dire qu'elle dépend de l'énergie mécanique mise en jeu pour former la martensite et de l'énergie d'interface entre les deux phases austénite et martensite. Selon l'aire de l'hystérésis, les comportements thermomécaniques qui en résultent sont très différents :

- Pour les grandes largeurs d'hystérésis (A_s-M_s ≈ 100°C), comme dans le cas des aciers, l'énergie mécanique mise en jeu est importante (≈ 100 kJ/mol). Les interfaces sont peu mobiles et la réversibilité de la transformation est très limitée. L'avancement de la transformation se fait par germination de nouvelles aiguilles de martensite plutôt que par croissance de celles déjà formées. Lorsque la transformation inverse est possible, elle se fait par germination de nouveaux grains d'austénite. On parle de transformation martensite non-thermoélastique.

- Pour les petites largeurs d'hystérésis (A_s-M_s ≈ 10°C), comme dans le cas du NiTi ou des alliages de titane β-métastable, l'énergie mécanique mise en jeu est plus faible (typiquement ≈ 10 kJ/mol). Les interfaces sont très mobiles et l'avancement de la transformation lors du refroidissement peut se faire par croissance des aiguilles de martensite existantes. La transformation inverse lors du chauffage se fait par diminution progressive des aiguilles de martensite existantes en suivant le même chemin qu'au refroidissement et s'accompagne de la restauration du grain d'austénite original. Une modification de température dans un sens ou dans l'autre fait déplacer les interfaces très mobiles de façon réversible. Ce type de transformation est caractéristique des martensites dites thermoélastiques : l'énergie élastique stockée au cours du refroidissement dans l'intervalle de température M_s-M_f est restituée au chauffage dans l'intervalle A_s-A_f. La transformation martensitique est réversible et il est possible d'obtenir l'effet superélastique ou l'effet mémoire de forme.

II.2 La transformation martensitique induite sous contrainte

La transformation martensitique peut se produire lors d'une variation de température comme présenté dans la section précédente, ou bien elle peut également être induite sous l'action d'une contrainte mécanique extérieure à une température supérieure à M_s. Dans ce cas, l'application d'une contrainte va élever la température de transformation du matériau. L'austénite est alors déstabilisée par l'application d'une contrainte extérieure. On peut définir une température $M_s(\sigma)$ ($>M_s$) qui est la température de début de transformation martensitique lorsqu'une contrainte σ est appliquée au matériau. Plus la température d'utilisation ($>M_s$) du matériau augmente, plus la contrainte nécessaire pour induire la transformation martensitique sera élevée. Lorsque la contrainte nécessaire à déclencher la transformation martensitique est égale à la limite élastique du matériau, la transformation martensitique peut avoir lieu dans le domaine plastique du matériau. L'application d'une contrainte sur le matériau austénitique va déclencher la transformation martensitique afin d'accommoder la déformation imposée par le changement de forme du réseau. Au relâchement de la contrainte extérieure, la grande mobilité des interfaces austénite/martensite entraine la réversion de la martensite en austénite.

Selon la température d'utilisation du matériau, différents comportements peuvent être observés. Lorsque la température d'utilisation T du matériau est supérieure à M_s, il est possible de retenir une microstructure 100% austénite. Lors d'une sollicitation mécanique, la phase β-métastable instable mécaniquement (entre les points C3 et C5 Fig. 6) va se transformer en martensite α'' sous l'action de la contrainte et conduire à l'effet superélastique. Au contraire, lorsque la température d'utilisation T est inférieure à M_s, il est possible de former la martensite au cours de la trempe. C'est le cas des alliages de titane dont la teneur en éléments bétagènes est comprise entre les points C1 et C4 de la figure 6. La microstructure initiale martensitique permet par la suite d'obtenir l'effet mémoire de forme.

II.3 L'effet superélastique

La superélasticité (ou pseudo-élasticité) est la capacité d'un alliage initialement austénitique à se déformer de façon réversible sur plusieurs pourcents, contrairement aux alliages élasto-plastiques conventionnels qui présentent une déformation réversible purement élastique sur environ 0.2-0.5% de déformation. L'origine de l'effet superélastique repose sur l'existence d'une transformation martensitique réversible induite sous contrainte. Pendant le chargement, la contrainte appliquée provoque la transformation martensitique qui accommode la déformation imposée. Lors du relâchement, la transformation réversible peut avoir lieu (sous certaines conditions de chargement) ce qui permet un retour à la microstructure austénitique initiale et donc à la forme originale du matériau.

Dans le cas d'un alliage idéal à une température de travail T supérieure à A_f et sans contrainte initiale appliquée, la microstructure de l'alliage est entièrement composée de la phase austénitique. Lors d'un essai de traction uniaxiale, le matériau passe par différentes étapes au fur et à mesure que la déformation imposée augmente (Fig. 16):

- **1** : La contrainte appliquée conduit l'austénite à se déformer élastiquement.

- **2** : Lorsque la contrainte appliquée atteint une valeur critique σ_{SIM} (SIM pour Stress Induced Martensitic transformation), la transformation de l'austénite en martensite commence. Elle se poursuit avec le développement d'un plateau à contrainte constante au cours duquel la déformation imposée est accommodée par l'avancement de la transformation. Les variantes de martensite les plus favorablement orientées par rapport à la direction de chargement se forment. Le matériau est composé de martensite orientée et d'austénite résiduelle.

- **3** : A la fin du plateau (ou fin de transformation martensitique), la martensite induite sous contrainte se déforme élastiquement jusqu'à ce que la contrainte appliquée atteigne un nouveau palier de contrainte à partir duquel le matériau se déformera plastiquement (par glissement et maclage).

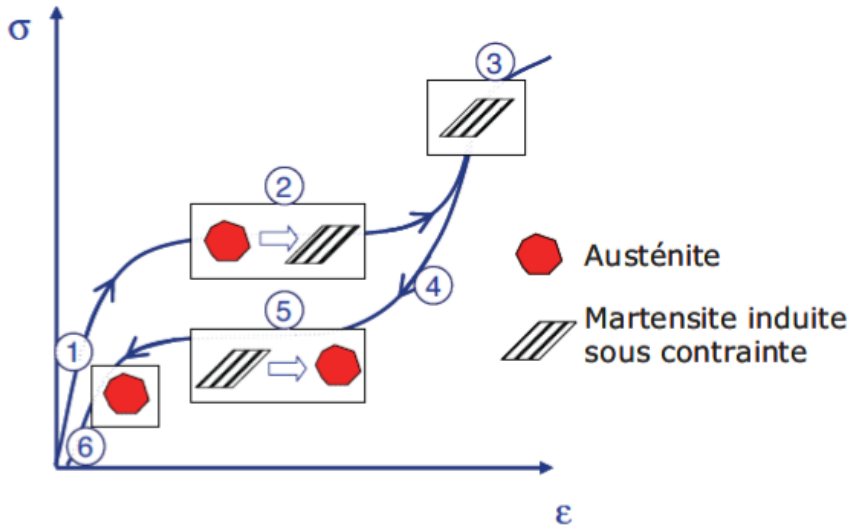


Figure 16 : Illustration des mécanismes de déformation responsables de l'effet superélastique (Bertrand 2011).

Lorsque la contrainte appliquée est relâchée avant que la déformation plastique n'ait commencé, la courbe de décharge suit le comportement typique suivant :

- **4 :** La déformation diminue et s'accompagne du retour élastique de la martensite sans transformation de phase.

- **5 :** Lorsque la contrainte appliquée devient trop faible, la martensite n'est plus stable et la transformation inverse (martensite en austénite) va conduire à la restauration de la microstructure austénitique initiale.

- **6** : La déformation élastique de l'austénite diminue jusqu'au relâchement total de la contrainte appliquée avec un retour à la forme initiale du matériau.

La courbe de contrainte-déformation à la charge ne se superpose pas à celle de la décharge et forment ensemble une hystérésis dont l'aire reflète l'énergie dissipée au cours de la transformation de phase. Dans le cas d'un alliage idéal, la transformation martensitique est totalement réversible et conduit à une remarquable déformation recouvrable.

II.4 L'effet mémoire de forme

L'effet mémoire de forme traduit la capacité d'un alliage initialement martensitique à retrouver sa forme initiale par simple chauffage après avoir subi une déformation permanente de quelques pourcents. L'origine de l'effet mémoire de forme repose aussi sur la transformation martensitique réversible mais nécessite cette fois-ci de partir d'une microstructure initiale de martensite autoaccommodée.

Lors d'un refroidissement rapide depuis le domaine austénitique, plusieurs variantes de martensite, d'orientations différentes, sont généralement formées à partir d'un même grain d'austénite afin de minimiser la variation du volume due au changement de forme de la maille. A l'inverse, lors du chauffage, il n'existe qu'une unique façon pour l'ensemble des variantes de martensite de se transformer en un cristal d'austénite (pour les raisons de symétries énoncées dans la section I.4.3). Ainsi, un grain β peut donner plusieurs variantes de martensite d'orientations différentes, puis lors de la transformation inverse chaque variante de martensite conduira au grain unique β dans son orientation d'origine entrainant un retour à la forme initiale du grain β. Ce phénomène est à l'origine de l'effet mémoire.

Un alliage à mémoire de forme idéal est donc initialement composé de martensite autoaccommodante obtenue lors du refroidissement rapide depuis le domaine austénitique jusqu'à $T<M_f$. Lors d'un essai de traction uniaxiale à $T<M_f$, un mécanisme de déformation propre à la martensite apparait (Fig. 17) :

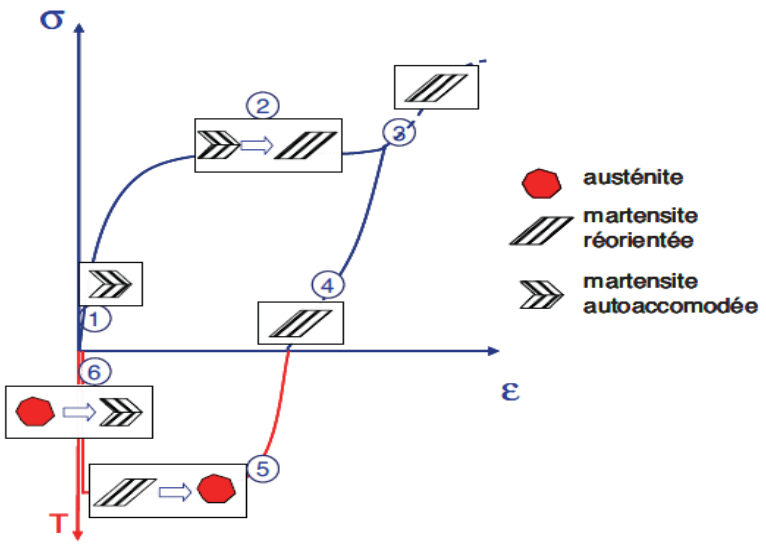


Figure 17 : Cycle thermomécanique caractéristique d'un alliage à mémoire de forme (Bertrand 2011).

- **1** : La contrainte appliquée conduit la martensite autoaccommodée à se déformer élastiquement.

- **2** : La contrainte appliquée devient suffisante pour déplacer les interfaces entre les variantes de martensite. Les variantes favorablement orientées pour accommoder la déformation

imposée vont croitre au détriment des autres. Ce phénomène se traduit par le développement d'un plateau de contrainte. Idéalement, le maximum de déformation accommodée par la réorientation des variantes de martensite est atteint lorsque chaque grain d'austénite ne contient plus qu'une seule variante de martensite.

- **3** : Déformation élastique de la martensite réorientée jusqu'à ce que la contrainte appliquée atteigne un nouveau palier à partir duquel le matériau se déformera plastiquement.

- **4** : Au relâchement de la contrainte appliquée (avant que la déformation plastique n'ait commencé), retour élastique de la martensite réorientée. Une déformation résiduelle importante subsiste car la martensite est stable à cette température de travail.

- **5** : Un traitement thermique au-dessus de A_f (sous contrainte nulle) conduit la martensite orientée (la variante restante) à se transformer en austénite avec restauration de la forme initiale des grains d'austénite et donc un retour en forme du matériau.

- **6** : Le refroidissement de l'alliage (sous contrainte nulle) en dessous de la température M_f, entraîne à nouveau la formation de martensite autoaccommodée, donc sans changement de forme.

III. Alliages superélastiques à base de titane

De nombreux alliages sont sujets à subir une transformation martensitique et certains d'entre eux peuvent présenter un comportement superélastique et/ou mémoire de forme comme c'est le cas pour certaines compositions d'alliages à base de cuivre et d'alliages à base de titane (alliages NiTi et alliages β-métastable). Les alliages intermétalliques NiTi ou Nitinol sont les plus utilisés sur le marché car ils offrent de remarquables performances superélastiques et/ou à mémoire de forme tout en présentant de bonnes propriétés mécaniques. Néanmoins, leur utilisation principalement dans le secteur du biomédical est soumise à certaines limites et controverses. De nombreux efforts se sont tournés ces vingt dernières années vers le développement d'alliages de titane β-métastable superélastiques pour compléter ou remplacer les alliages NiTi et palier à leurs faiblesses. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons aux propriétés superélastiques des alliages à base de titane, et en particulier à celles des alliages de Nitinol (NiTi) et à celles des alliages β-métastable.

III.1 Le Nitinol

L'alliage de nickel-titane superélastique et/ou mémoire de forme, connu sous l'appellation commerciale de Nitinol (NickelTitanium Naval OrdinanceLaboratory) ou encore sous l'abréviation NiTi, est un composé intermétallique de titane et de nickel en proportion quasi-équiatomique dont le comportement thermoélastique a été découvert en 1961 par le groupe de W. J. Buehler (*Buehler 1963, 1968, 1969*). Cet alliage a été initialement destiné aux applications aéronautiques de par sa résistance spécifique (rapport de la résistance mécanique sur la masse volumique) élevée, sa nature amagnétique et ses capacités d'amortissement importantes (*Jackson 1972*). Il est aujourd'hui principalement employé pour ses performances superélastiques et/ou mémoire de forme dans le

secteur du biomédical. Le Nitinol est capable d'atteindre 8 à 10% de déformation pseudo-élastique, puis de reprendre sa forme initiale lors du relâchement de la contrainte (*Héraud 2015*). Cette limite dépend de la composition, de la température, du traitement de surface et de la nature de la déformation. Il présente une résistance mécanique élevée de l'ordre de 1 GPa et un module élastique relativement faible de l'ordre 30-60 GPa (*Petrini 2011*) qui tend vers ceux des tissus osseux. Ce comportement unique en fait un matériau prisé pour de nombreux instruments médicaux et dispositifs implantables qui nécessitent des propriétés mécaniques élevées et une très grande flexibilité et recouvrance tels les fils de guidage pour cathéters, les stents, les filtres sanguins, les limes endodontiques, les fils orthodontiques, les agrafes orthopédiques (*Duerig 1999, Petrini 2011, Favier 2006*). Le Nitinol est devenu un matériau incontournable de l'industrie médicale, avec plus de 85% de ses applications destinées aux dispositifs médicaux. Ses propriétés spécifiques de superélasticité ou de mémoire de forme qui sont très liées à la composition exacte de l'alliage et aux traitements thermomécaniques appliqués ont permis le développement des actes chirurgicaux mini-invasifs (*Duerig 1999*). Cependant, l'emploi du Nitinol dans les instruments médicaux et dispositifs implantables est aujourd'hui très contesté en raison de sa tendance à la rupture intempestive et de sa forte teneur en nickel, élément allergisant et présumé toxique de par la libération d'ions Ni dans l'organisme lors de la corrosion pouvant entrainer des dermatoses, des maladies systémiques ou cancéreuses (*Shabalovskaya 2002, Ries 2003, Arndt 2005*). Les alliages de Nitinol présentent peu de déformation plastique et leur mise en forme reste difficile avec une usinabilité médiocre (*Oiknine 2007, Lebreton 2004*). L'effet superélastique dans les alliages de Nitinol repose sur une transformation martensitique réversible entre l'austénite B2 et la martensite B19' et fait donc intervenir des phases différentes de celles présentées précédemment dans le cas des alliages de titane superélastiques β-métastable.

III.1.1 Les phases rencontrées dans les alliages de Nitinol

Le diagramme de phase Ti-Ni (Fig.18) montre que quatre phases intermédiaires Ti_2Ni, TiNi, Ti_3Ni_4 et $TiNi_3$ peuvent se former selon la composition de l'alliage, dans les conditions d'équilibre thermodynamique. Le Nitinol ou NiTi est un alliage intermétallique de nickel et de titane dont le domaine d'existence se situe autour du rapport équi-atomique entre ces deux éléments. La phase austénitique des alliages de Nitinol est la phase thermodynamiquement stable en-dessous de 1090°C, qui peut donc être obtenue autant par une trempe que par un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante. Le domaine d'existence du Nitinol, en termes de compositions, étant relativement étroit notamment pour les basses températures, des précipités peuvent se former lors des traitements thermiques. Un excès de titane par rapport à la composition equi-atomique peut mener à la formation de précipités Ti_2Ni. Le domaine d'existence du Nitinol est légèrement plus étendu du côté du nickel aux hautes températures et un excès de nickel par rapport à la composition équi-atomique peut conduire à la formation de précipités $TiNi_3$, Ti_3Ni_4 ou encore Ti_2Ni_3 (*Saburi 1968, Miyazaki 1982*). L'apparition d'une seconde phase dans les alliages de Nitinol modifie le comportement mécanique, superélastique et l'effet mémoire de forme de ces alliages. Par exemple, le Ti_3Ni_4 est un précipité cohérent avec la matrice B2. Il induit des déformations locales de la structure cristallographique, ce qui peut permettre d'améliorer les propriétés superélastiques et de favoriser la formation d'une phase R intermédiaire (*Tadaki 1986*).

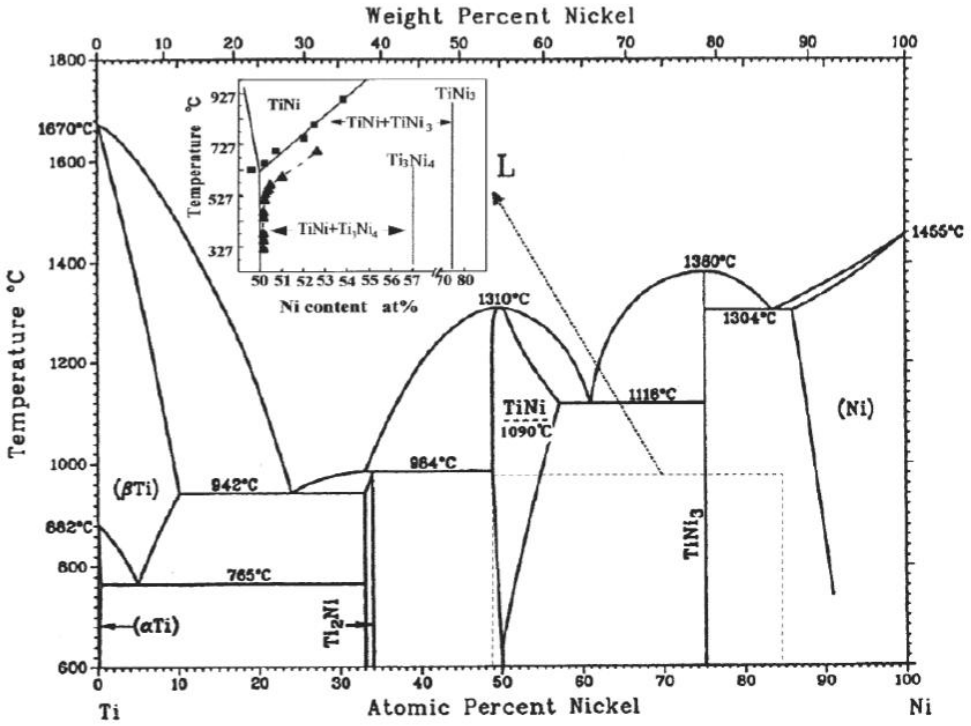


Figure 18: Diagramme de phase du système binaire Ti-Ni (Massalski 1986, Massalski 1990).

La phase austénitique ou la phase mère des alliages de Nitinol est la phase d'équilibre qui présente une structure cubique simple ordonnée chimiquement de type B2 (groupe d'espace n°221, $Pm\bar{3}m$) comme présentée sur la figure 19a. Son paramètre de maille à température ambiante est :

$$a_{B2} \approx 0.3015 \text{ nm}$$

et varie selon la composition de l'alliage (*Philip 1957, Sittner 2003*).

Comme discuté précédemment, la phase B2 est stable sur une gamme de composition très proche du rapport equi-atomique et très restreinte, dont l'étendue varie avec la température. Il a été observé qu'une faible variation de la composition implique de grandes variations sur les propriétés des alliages de Nitinol (*Frenzel 2010*, *Frenzel* 2015, *Pelton 2003*). La phase martensitique B19' observée dans les alliages de Nitinol présente une structure monoclinique ordonnée chimiquement (groupe d'espace n°11, $P2_1/m$) (*Buhrer 1983, Kudoh 1985*). Les paramètres de maille de la phase B19' varient avec la composition autour des valeurs suivantes (*Prokoshkin 2004*) :

$a_{B19'}$= 0.291 nm; $b_{B19'}$= 0.466 nm; $c_{B19'}$= 0.291 nm β= 98°

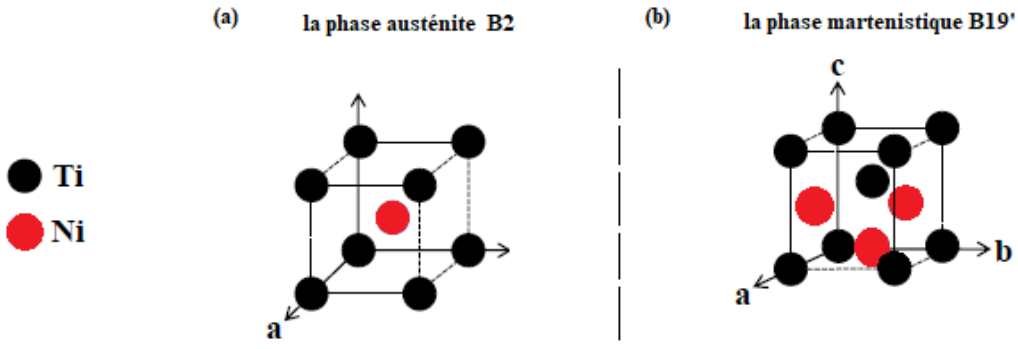


Figure 19 : Structures cristallographiques de la phase austénitique B2 (a) et (b) de la phase martensitique B19'.

III.1.2 La transformation martensitique dans les alliages de Nitinol

La transformation martensitique dans les alliages de Nitinol peut être induite par une variation de la température ou de la contrainte appliquée à partir de la phase mère austénitique B2. La correspondance cristallographique entre les deux réseaux (austénitique B2 et martensitique B19') est représentée schématiquement sur la figure 20.

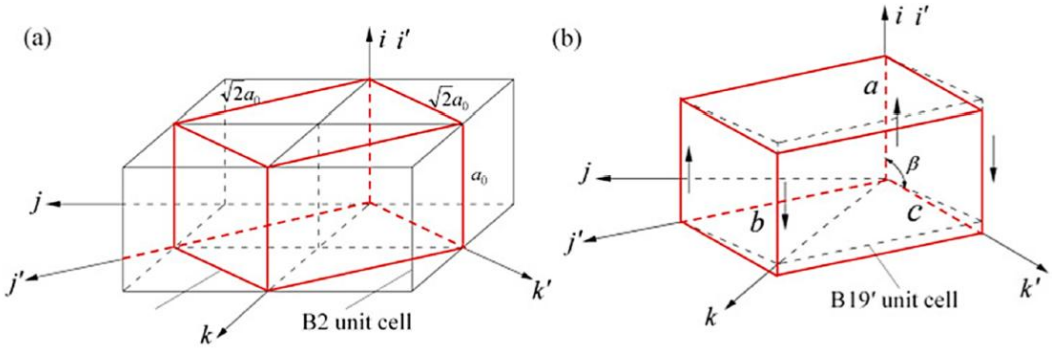


Figure 20 : Correspondances cristallographiques entre le réseau cubique de la phase austénitique B2 et le réseau monoclinique de la phase martensitique B19' (Lai 2015).

Au cours de cette transformation dite displacive, le passage de la phase B2 à la phase B19' se réalise par un cisaillement progressif impliquant les mécanismes suivants (*Otsuka 2005*):

- Le vecteur $[\bar{1}00]$ de la phase mère B2 devient le vecteur *a* de la phase martensitique B19' et les vecteurs $[01\bar{1}]$ et $[0\bar{1}\bar{1}]$ de la phase mère deviennent respectivement les vecteurs *b* et *c* de la phase martensitique.
- Le cisaillement conduit l'angle β à passer de 90° à 98° pour obtenir la maille monoclinique.

Ces correspondances cristallographiques entre la phase mère B2 et la martensite B19' conduisent à l'existence de plusieurs variantes possibles de martensite B19' dans le réseau d'austénite B2.

Dans certaines situations, la transformation martensitique peut être précédée d'une transformation de phase intermédiaire, entrainant la formation d'une phase intermédiaire appelée la phase R. Elle possède une structure hexagonale qui résulte d'une déformation du réseau cubique de la phase austénitique B2. Différents chemins de transformation martensitique ont été observés: B2→B19' et B2→R→B19' (*Otsuka 2005, Duerig 2015*). Toutefois, la déformation maximale lors de la formation de phase R depuis une phase austénitique reste limitée, de l'ordre de 1 %.

Les alliages de Nitinol présentent une très grande sensibilité aux traitements thermomécaniques et à la composition chimique. Les températures spécifiques de début et de fin de transformation sont très liées à la composition. Une variation de plus ou moins 1 % de la quantité atomique de nickel induit une variation d'une centaine de degrés de la température M_s (Fig. 21).

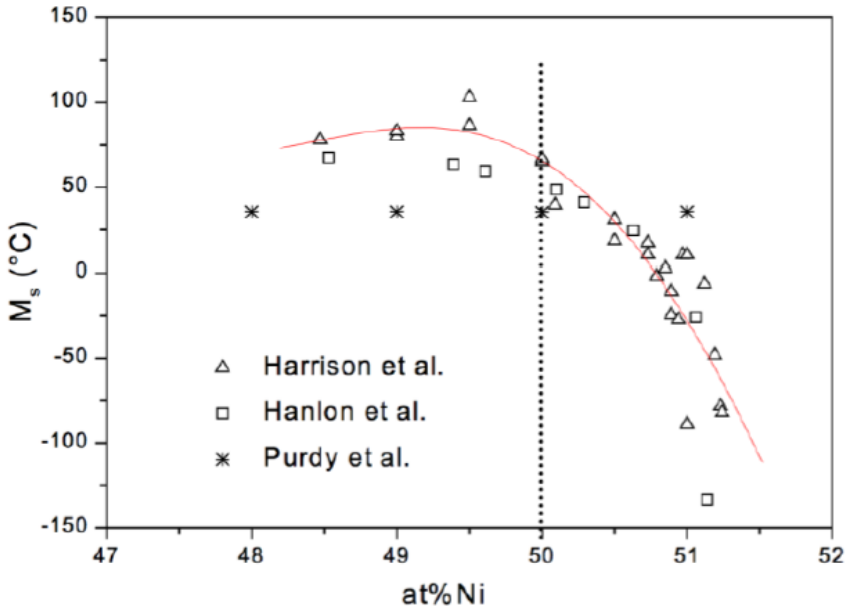


Figure 21 : Impact de la composition sur la température Ms (Duerig 1990).

La très grande sensibilité des alliages de Nitinol à la composition chimique et leur utilisation dans le secteur biomédical implique un contrôle crucial de la composition pour que les valeurs d'activation se rapprochent le plus possible de celles du milieu d'implantation.

III.2 Les alliages β-métastable

Les alliages de titane β-métastable constitués uniquement d'éléments non-cytotoxiques et parfaitement biocompatibles, se présentent aujourd'hui comme les candidats les plus prometteurs pour remplacer ou compléter les alliages de Nitinol destinés aux applications biomédicales. Le fort engouement autour des alliages β-métastable repose sur l'ajustement de leurs caractéristiques mécaniques et de leur comportement superélastique et/ou à mémoire de forme rendu possible par le contrôle de la composition chimique et des traitements thermomécaniques appliqués. En effet, il a été montré que les propriétés physiques et mécaniques des alliages de titane β sont très liées à la microstructure (fraction volumique, morphologie, distribution, taille et texture des différentes phases présentes) (*Banerjee 2013*). De nombreuses compositions d'alliages de titane β ont ainsi été développées ces vingt dernières années et leurs propriétés mécaniques ont été caractérisées : les systèmes d'alliages binaires Ti-Nb (*Miyazaki 2006, Kim 2006a*) et Ti-Mo (*Oliveira 2007)*, Ti-Ta (*Buenconsejo 2009*), puis les systèmes d'alliages ternaires Ti-Nb-Zr (*Sun 2010*), Ti-Nb-Ta (*Miyazaki 2006, Kim 2006b*), Ti-Nb-Mo (*Al-Zhain* 2010), Ti-Nb-Al (*Fukui 2004, Hosoda 2006, Inamura 2010*), Ti-Nb-X-(O,N) (*Castany 2015, Ramarolahy 2012a, Tahara 2010, Wei 2011*), ou encore quaternaires Ti-Nb-Ta-Zr (*Nakai 2008, Laheurte 2010, Saito 2003, Besse 2011, Kim 2013*),Ti-Nb-Zr-Sn (*Hao 2006*, *Yang 2015a*), Ti-Nb-Mo-Sn (*Zhang 2011a*), Ti-Zr-Mo-Sn (*Ijaz 2015*).

III.2.1 Les alliages Ti-Nb

Le système d'alliages binaires Ti-Nb représente le système modèle des alliages de titane β-métastable le plus étudié. De nombreux travaux ont été menés pour comprendre l'influence de la teneur en niobium sur une large gamme de composition s'étendant de 15 à 70 at.% Nb ainsi que

l'impact des traitements thermomécaniques sur la microstructure et les propriétés physiques et mécaniques des alliages Ti-Nb (*Moffat 1988, Kim 2004, Kim 2006a, Inamura 2007*). Comme discuté précédemment dans la section II de ce chapitre, l'effet superélastique et l'effet mémoire de forme dans ces alliages reposent sur la transformation martensitique réversible entre la phase austénitique β et la phase martensitique α". Le changement de phase donnant lieu à un effet mémoire de forme a été observé pour la première fois en 1971 dans l'alliage Ti-21,7Nb (at.%)(*Baker 1971*).

Depuis, il a été montré que la température de début de transformation martensitique M_s, dans les alliages Ti-Nb, est fortement liée à la teneur en niobium : une augmentation de 1% atomique de niobium dans les alliages Ti-(20-28)Nb entraine une diminution de M_s de 40°C (Fig. 22a). Dans ce paragraphe, toutes les compositions sont données en % atomique. La température M_s devient inférieure à la température ambiante lorsque la teneur en niobium excède 25.5 at.%. Ainsi, les alliages Ti-(22-25)Nb ayant subi un traitement de mise en solution dans le domaine β suivi d'une trempe à température ambiante présentent une microstructure principalement constituée de martensite α" autoaccommodante et montrent un comportement à mémoire de forme au cours de la déformation suivie d'un chauffage (Fig. 22b). Quand l'alliage contient plus de 25.5% atomique de niobium, la température M_s devient inférieure à la température ambiante. Les alliages Ti-(25.5-27)Nb retiennent une microstructure β-métastable après une trempe à température ambiante et leurs courbes contrainte-déformation révèlent un comportement superélastique (Fig. 22b). Les alliages Ti-(28-29)Nb ne montrent ni un comportement superélastique ni un comportement à mémoire de forme, la microstructure β devenant mécaniquement stable.

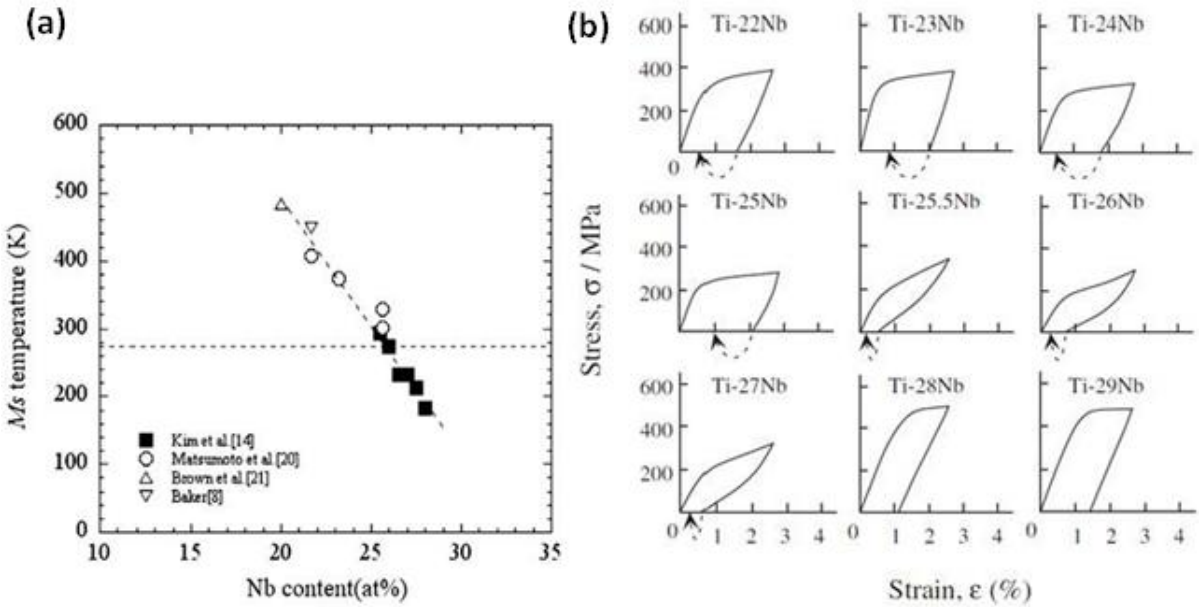


Figure 22 : a) Effet de la concentration atomique en Nb sur la température de début de transformation martensitique Ms des alliages Ti-(20-28)Nb (Kim 2006a). b) Courbes de contrainte-déformation des alliages de Ti-(22-29)Nb ayant subi un traitement de mise en solution dans le domaine β suivi d'une trempe à l'ambiante (Kim 2004).

La déformation recouvrable maximale (2%) a été obtenue pour la composition Ti-27Nb superélastique à température ambiante (*Kim 2004*). Le comportement mécanique des alliages β-métastable et leur nature superélastique ou à mémoire de forme sont fortement liés à la

température d'utilisation. Sur la figure 23, l'alliage Ti-27Nb présente un comportement à mémoire de forme lorsque ce dernier est utilisé en-dessous de la température M_s (210 K). La contrainte critique nécessaire à induire la transformation martensitique dans les alliages superélastiques (repérée par une flèche pleine sur la figure 23) diminue lorsque la température d'utilisation diminue et tend vers la gamme de température pour laquelle la martensite devient stable (*Kim 2015*) alors que la contrainte critique pour le déplacement des dislocations augmente. Ainsi, quand la température d'utilisation augmente par rapport aux températures de transformation martensitique la déformation devient de plus en plus accommodée par la déformation plastique (*Sun 2010*).

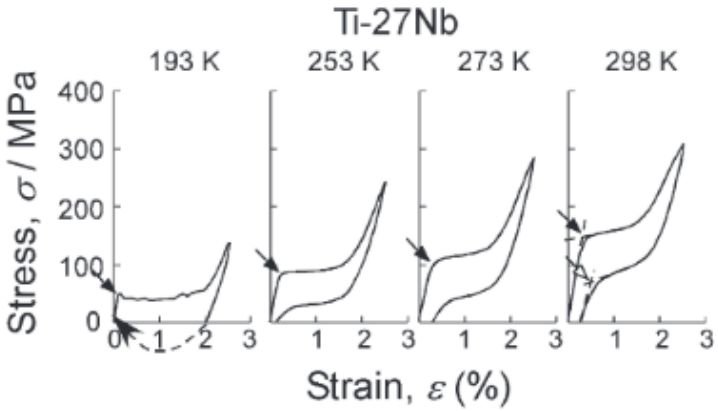


Figure 23 : Influence de la température d'utilisation sur le comportement superélastique de l'alliage Ti-27Nb (Kim 2015).

La déformation recouvrable maximale observée à température ambiante dans les alliages Ti-Nb superélastiques reste inférieure à celle observée dans les alliages de Nitinol. Différents paramètres peuvent améliorer la superélasticité des alliages base Ti-Nb.

- Une première voie possible consiste à augmenter la contrainte critique pour le glissement des dislocations et le maclage grâce à une optimisation des traitements thermomécaniques, retardant ainsi la déformation plastique, conduisant à un plus large domaine pseudo-élastique et donc à accroitre la déformation recouvrable maximale. Les traitements thermomécaniques amenant à un affinement de la structure (sous-grains, haute densité de dislocations thermiquement arrangées, fine recristallisation dans le domaine β après un traitement de déformation, fine précipitation de phase α et/ou ω) sont en général efficaces pour augmenter la contrainte critique de déformation plastique et donc pour améliorer les performances superélastiques (*Kim 2006c, Tahara 2009, Sun 2010, Elmay 2014*). Un traitement de vieillissement réalisé à la suite de la mise en solution et du refroidissement par trempe sur l'alliage Ti-26Nb a permis d'obtenir une fine et dense distribution de précipités α et ω_{iso}, conduisant à un excellent comportement superélastique avec une déformation recouvrable de 4.2% (Fig. 24a et b). Une autre étude sur le même alliage Ti-26Nb a montré qu'un traitement thermique intermédiaire à 873K, suivi d'un recuit basse température à 573K, a permis d'obtenir une structure fine de sous-grains avec une haute densité de dislocations réarrangées thermiquement et de conduire à une bonne superélasticité avec une déformation recouvrable maximale de 3.3% (Fig. 24c).

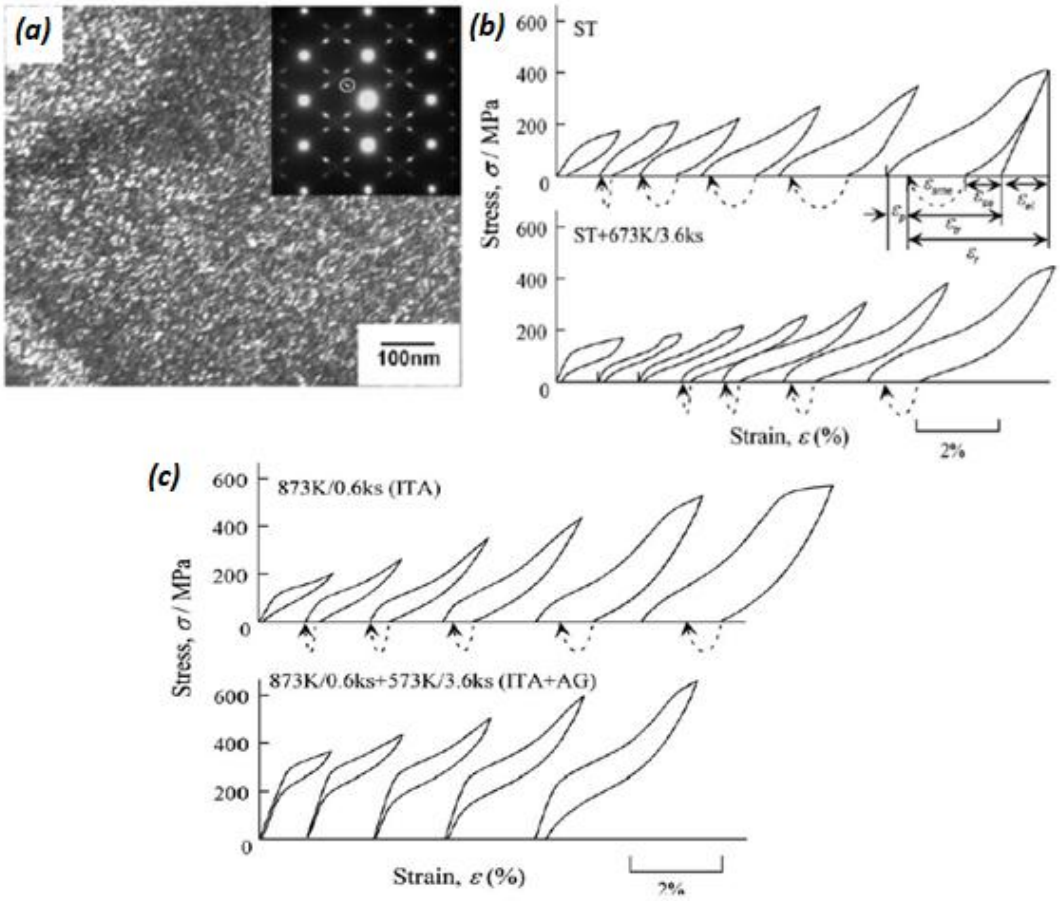


Figure 24 : Effet des traitements thermomécaniques sur le comportement superélastique de l'alliage binaire Ti-26Nb : un traitement de vieillissement à 673K pendant 3.6ks produisant une fine et dense distribution de précipités ω_{iso} et α (image MET) (a) améliore les performances superélastiques (4.2% de déformation recouvrable) (b); un recuit basse température à 873K produisant une structure de sous grains avec une haute densité de dislocations stabilise le comportement superélastique (c) (Kim 2006c).

- Un deuxième moyen, qui sera détaillé dans le chapitre 4, consiste à contrôler la texture initiale de la phase β. La déformation associée à la transformation martensitique β→α" est dépendante de la direction de sollicitation, comme illustré sur la figure 25 pour l'alliage Ti-22Nb. Dans les alliages β-métastable, il existe 6 variantes possibles de martensite (tableau 4) à partir d'un même grain β. Il est possible à partir des paramètres de maille de l'austénite β et de la martensite α'' de calculer les déformations maximales théoriques que l'on peut attendre de la transformation martensitique β→α" pour différentes directions de sollicitation du réseau austénitique β (*Kim 2006a*). Les calculs montrent que dans les alliages β-métastable, la direction $<101>_\beta$ est la direction de sollicitation (en tension) donnant une déformation recouvrable maximale. Il est donc attendu qu'un alliage fortement texturé, pour lequel la direction de sollicitation (en tension) serait appliquée le long de la direction $<101>_\beta$ du réseau austénitique β, montre une déformation recouvrable supérieure à celles obtenues le long des autres directions, ou bien à celles obtenues dans un alliage polycristallin isotrope.

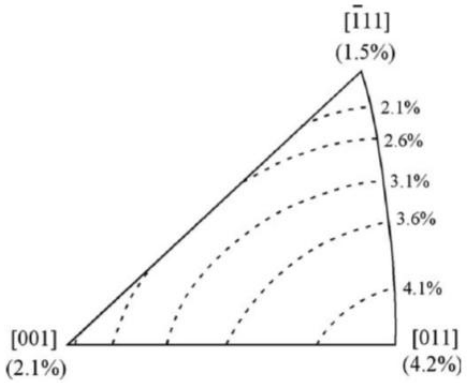


Figure 25 : Calcul de la déformation maximale, associée à la transformation martensitique selon la direction de sollicitation dans un alliage Ti-22Nb (Kim 2006a).

- Une troisième voie possible passe par l'addition d'autres éléments dans les alliages base Ti-Nb. La teneur en éléments d'addition X dans les alliages ternaires Ti-Nb-X influe sur la température de début de transformation martensitique M_s et sur la contrainte critique pour induire la transformation martensitique ainsi que sur la contrainte critique pour la déformation plastique. L'ajout d'éléments interstitiels (O, N) dans les alliages ternaires base Ti-Nb permet de modifier sensiblement leurs propriétés mécaniques (*Kim 2005a, Tahara 2010, Wei 2011, Castany 2015*). Une augmentation de 1 at.% de la teneur en O diminue drastiquement la température M_s de 160°C dans les alliages Ti-22Nb-xO (Fig. 26a) alors que l'ajout de 1 at.% de Nb diminue de 40°C la température M_s (Fig. 22a). La présence de l'oxygène favorise la stabilisation de la phase β par rapport à la phase α" (*Kim 2005a*). Ainsi plus la teneur en oxygène augmente, plus la contrainte critique pour induire la transformation martensitique augmente (flèche pleine noire sur la figure 26b). Alors que l'alliage binaire Ti-22Nb présente une microstructure initiale en martensite α" dans son état trempé à l'ambiante et donc un effet mémoire de forme important, l'ajout de 1 at.% d'oxygène change la microstructure initiale de l'alliage dans son état trempé à l'ambiante et change sa réponse mécanique, montrant alors un effet superélastique très important avec une déformation recouvrable supérieure à celle obtenue avec les alliages binaires Ti-Nb superélastiques (Fig. 26b).

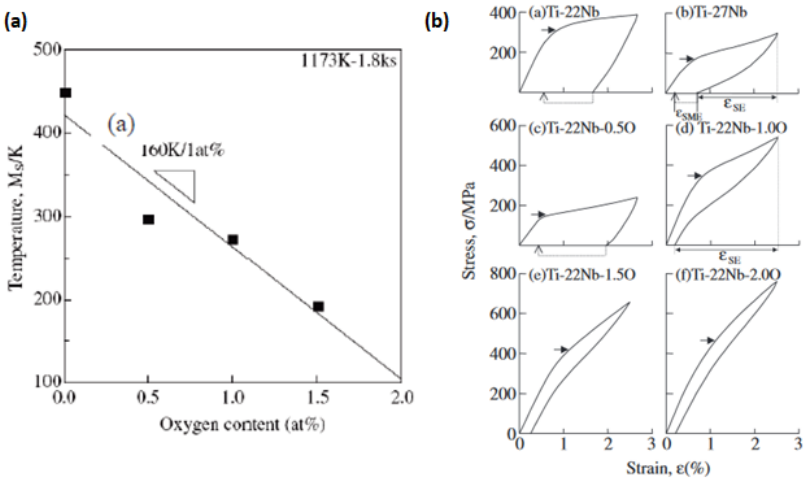


Figure 26 : (a) Evolution de la température Ms et (b) courbes de contrainte-déformation pour l'alliage Ti-22Nb-xO contenant différentes teneurs en oxygène de 0 à 2.0 at.% (Kim 2005a).

La même tendance a été obtenue dans les alliages ternaires Ti-24Nb-X contenant 0.5% atomique d'oxygène ou d'azote. La microstructure initiale de ces alliages et leur comportement mécanique diffèrent sensiblement de celui de l'alliage binaire Ti-24Nb à mémoire de forme. Ces alliages ternaires présentent à température ambiante un comportement superélastique avec une déformation recouvrable plus importante que celle obtenue dans l'alliage binaire superélastique de référence Ti-27Nb (*Castany 2015*). L'ajout d'oxygène améliore également les performances superélastiques de l'alliage binaire superélastique Ti-26Nb qui présente une microstructure initiale β-métastable dans son état trempé (*Nii 2010*).

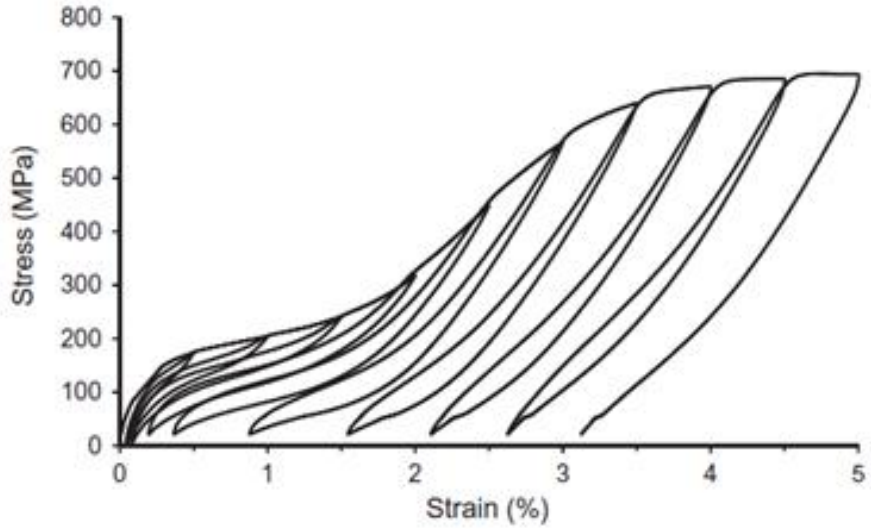


Figure 27 : Courbes cycliques de contrainte-déformation des 5 premiers pourcentages de déformation pour l'alliage Ti-24Nb-O.5N (Castany 2015).

De nombreux travaux ont aussi été menés sur l'addition des éléments d'alliages en substitution, de type alphagène : Al, bétagène : Ta, Mo, Si... et neutre : Zr, Sn, Hf… Plusieurs compositions ont été développées Ti-Nb-Al (*Fukui 2004, Hosoda 2006, Inamura 2010*), Ti-Nb-Ta (*Miyazaki 2006, Kim 2006b, Bertrand 2010*), Ti-Nb-Zr (*Sun 2010*), Ti-Nb-Mo (*Al-Zhain*2010), Ti-Nb-Sn (*Takahashi 2002*), Ti-Nb-Al-Si (*Masumoto 2006*), Ti-Nb-Ta-Zr (*Nakai 2008, Laheurte 2010, Saito 2003, Besse 2011, Kim 2013*), Ti-Nb-Zr-Sn (*Hao 2006, Yang 2015*), Ti-Nb-Mo-Sn (*Zhang 2011a*, *Zhang 2012*), Ti-Zr-Mo-Sn (*Ijaz 2015*)…et ont révélé une très grande diversité de caractéristiques mécaniques. Les alliages ternaires et quaternaires présentent une déformation recouvrable intéressante et des propriétés mécaniques supérieures à celles des alliages binaires Ti-Nb. La composition chimique affecte à la fois la température M_s et l'amplitude de la déformation associée à la transformation martensitique. Il a été calculé à partir des paramètres de maille de la phase β et de la martensite α'' que la déformation associée à la transformation martensitique augmente linéairement avec la diminution de la teneur en Nb et pourrait atteindre 6% dans l'alliage Ti-15Nb (*Kim 2006a, Al-Zain 2010, Kim 2015*). Cependant, seuls les alliages binaires Ti-(25.5-27)Nb présentent un effet superélastique stable à température ambiante. Bien que le Zr et le Sn sont considérés comme des éléments d'addition neutres par rapport au transus α/β (tableau 1), ils ont un pouvoir plus important que le Nb sur la diminution de la température M_s. Ainsi lorsqu'ils sont introduits dans les alliages base Ti-Nb, ils permettent de rendre les alliages à faible teneur en Nb superélastiques à température ambiante, tout en augmentant significativement la déformation recouvrable maximale (*Kim 2006a, Hao 2006, Kim 2015*). Les éléments d'addition Zr et Sn améliorent les propriétés mécaniques

(durcissement par effet de solution solide, meilleure élongation) des alliages base Ti-Nb (*Kim 2005b, Takahashi 2002, Zhang 2013*). Par ailleurs, les systèmes d'alliages à base de titane ou de zirconium, lorsqu'ils sont alliés à d'autres éléments de transition, sont sujets à une intense précipitation de phase ω (*Moffat 1988*) qui a tendance à inhiber la transformation martensitique, et donc à limiter la déformation recouvrable, ainsi qu'à augmenter le module élastique de l'alliage et à fragiliser son comportement mécanique (*Saito 2003, Zhou 2004*). L'addition de Sn est souvent utilisée pour limiter la formation des précipités ω et pour favoriser l'effet superélastique des alliages (*Hao 2006, Ijaz 2014*).

De nombreux efforts se concentrent aujourd'hui sur la compréhension de l'effet de la composition et de l'influence des traitements thermomécaniques sur la microstructure (effet de taille, sous-structure, distribution et sélection des variantes de martensite α'' et des précipités α) et sur les caractéristiques mécaniques qui en découlent. Par exemple, le module élastique de la phase β-métatsable est très sensible à la composition chimique et son évolution irrégulière avec la teneur en éléments bétagènes reste un sujet de discussion à ce jour (Fig. 28) (*Lütjering 2007, Collings 1980*). Cette surprenante évolution du module élastique dans les alliages β-métatsable s'explique par la compétition de deux effets : la variation de la fraction volumique des phases présentes et la variation du module intrinsèque de chacune des phases en fonction de la concentration en éléments bétagènes.

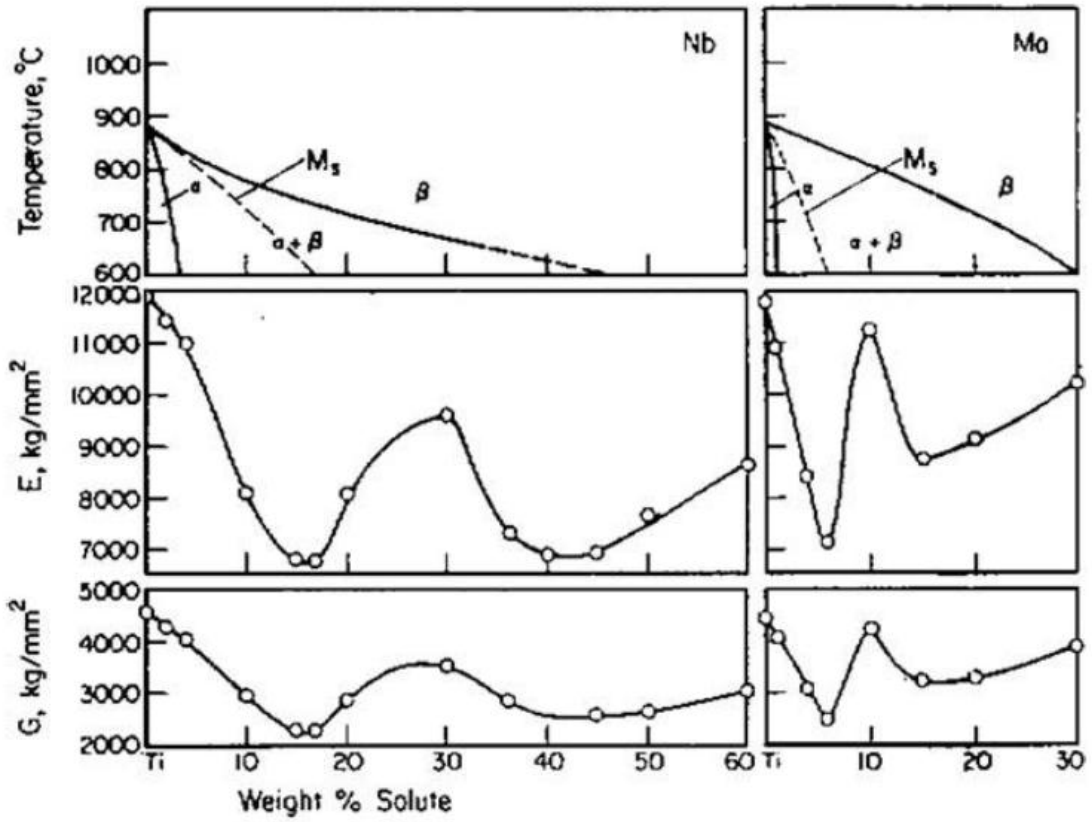


Figure 28 : Evolution typique du module élastique E et du module de cisaillement G en fonction de la teneur en éléments bétagènes dans les alliages binaires Ti-Nb et Ti-Mo (Collings 1980).

III.2.2 L'alliage Ti-24Nb-4Zr-8Sn

Dans le cadre de ce travail de thèse, une partie des travaux a été menée sur l'alliage Ti-24Nb-4Zr-8Sn (% massique) considéré comme un alliage populaire parmi les alliages β-métastable actuellement étudiés et prometteur pour les applications biomédicales.

Tableau 5 : Compositions chimiques (% massique) et phases présentes dans les alliages Ti-Nb-Zr-Sn trempés (Hao 2006).

	20Nb	22Nb	24Nb	26Nb
2Zr–7.5Sn			$\beta+\alpha''$	
4Zr–7.5Sn	$\beta+\alpha''$	$\beta+\alpha''$	β	β
8Zr–7.5Sn			$\beta+\omega$	
4Zr–3.5Sn	$\alpha''+\omega$	$\alpha''+\omega$	$\beta+\alpha''$	$\beta+\alpha''$
4Zr–11.5Sn	$\beta+\omega$		$\beta+\omega$	$\beta+\omega$

L'alliage Ti-24Nb-4Zr-8Sn, noté sous sa forme abrégée Ti2448, a été élaboré par Hao et al. (*Hao 2006*) sur la base du système binaire Ti-Nb à partir d'éléments parfaitement biocompatibles. Après de nombreuses itérations (Tableau 5), la composition Ti-24Nb-4Zr-8Sn (%massique) possédant une microstructure 100% β-métastable, un faible module élastique (50 GPa), une résistance mécanique élevée (1150 MPa) et une large déformation recouvrable (3.3%) (Fig. 29), a été sélectionnée pour répondre aux enjeux posés dans le secteur du biomédical (*Hao 2007, Zhang 2011, Li 2011, Yang 2015b*).

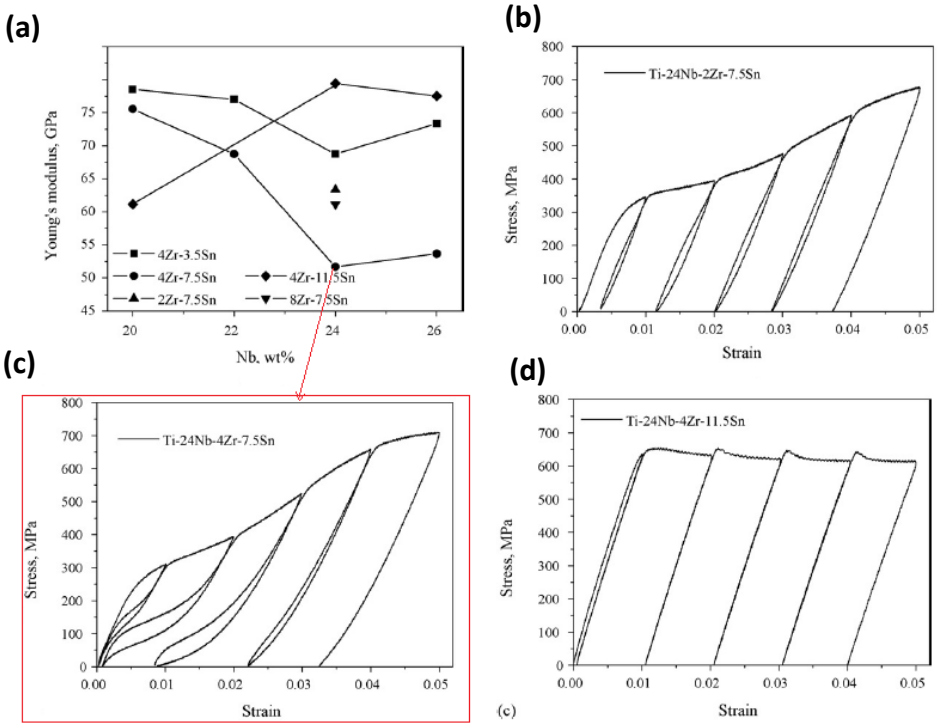


Figure 29 : (a) Module élastique pour les alliages Ti-(20-26)Nb-Zr-Sn contenant 3.5 à 11.5% d'Sn (% massique) et les courbes de contrainte-déformation correspondantes (a) Ti-24Nb-2Zr-7.5Sn (b) Ti-24Nb-4Zr-7.5Sn (c) Ti-24Nb-4Zr-11.5Sn (Hao 2006).

Les caractéristiques mécaniques de l'alliage Ti2448 sont fortement liées à la microstructure et donc aux traitements thermomécaniques appliqués. L'étude menée par Hao et al. a montré que l'alliage laminé à chaud présente une résistance mécanique plus élevée (1150MPa) et une meilleure performance superélastique (3.4% de déformation recouvrable) par rapport aux alliages seulement forgés ou estampés à chaud (*Hao 2012*) (Fig. 30). Cela est dû principalement à la taille de grains β, bien plus réduite suite au traitement de laminage à chaud (*Hao 2012*).

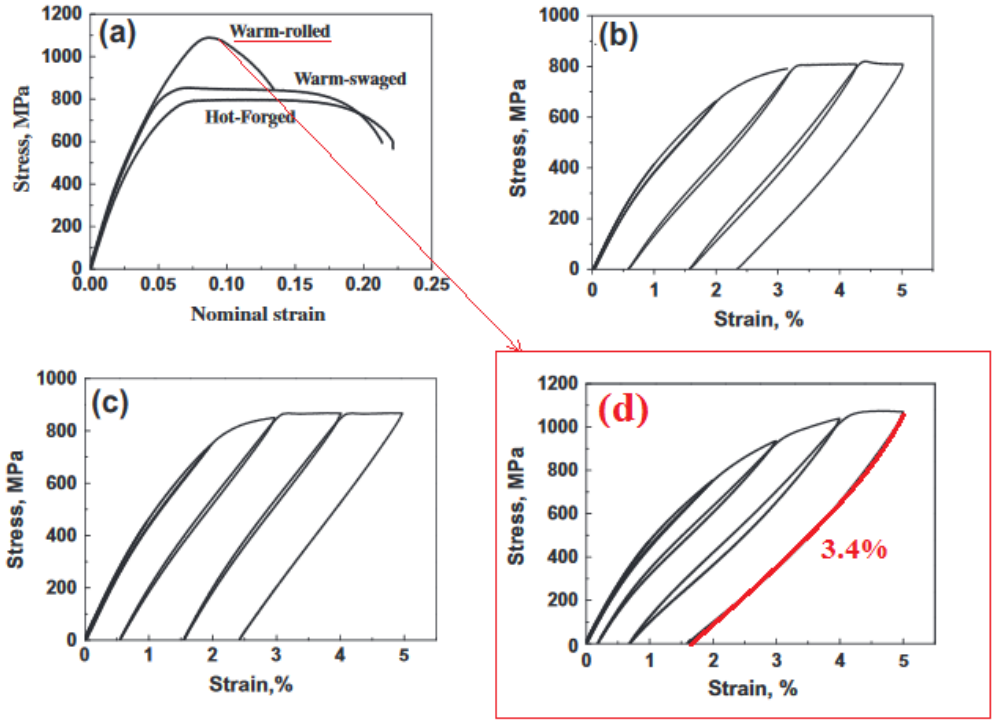


Figure 30: Courbes de traction conventionnelles (a) et cycliques obtenues pour l'alliage Ti2448 (b) forgé à chaud, (c) estampé à chaud et (d) laminé à chaud (Hao 2012).

L'effet de la taille des grains sur la réponse superélastique et sur les propriétés mécaniques de l'alliage Ti2448 a aussi été mis en évidence dans des travaux précédents (*Yang 2015b*). Il a été montré que les alliages ayant subi un traitement thermique «flash» (état FT, flash treated, à 700°C pendant 3 min) possèdent une résistance mécanique plus élevée et une meilleure déformation recouvrable que les alliages traités ST (remis en solution, à 900°C pendant 30 min), notamment ceux qui ont été plus fortement laminés (80% et 94%) (Fig. 31). La superélasticité élevée obtenue pour les alliages traités FT a plutôt été mise au crédit de la taille de grain réduite qu'aux effets de texture.

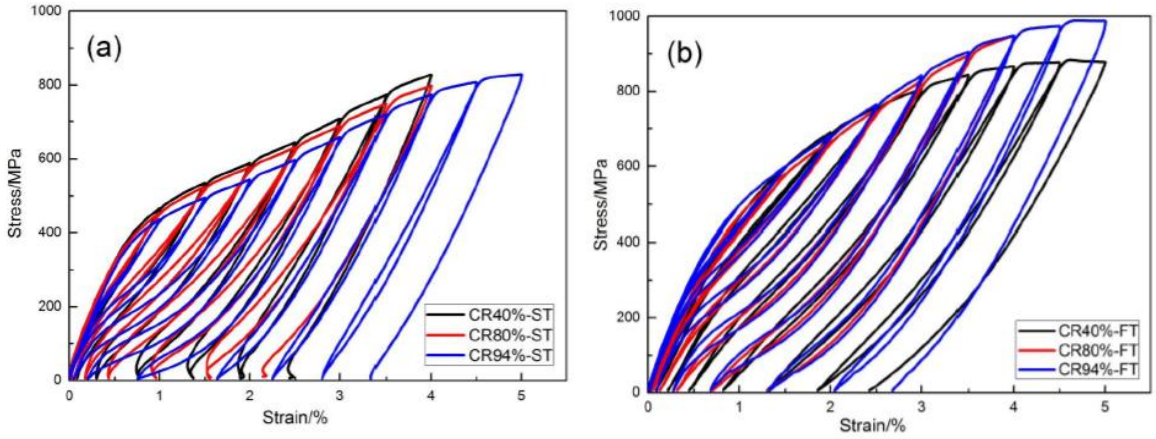


Figure 31 : Courbes de traction cycliques de l'alliage Ti2448 à l'état ST (900°C/30min) (a) et à l'état FT (700°C/3min) (b). Différents taux de réduction par laminage à froid (CR) ont été réalisés: laminage modéré (40%), intermédiaire (80%) et élevé (94%) (Yang 2015b).

Les traitements thermomécaniques notamment ceux impliquant les déformations plastiques induisent souvent une forte texture cristallographique qui peut être exploitée pour améliorer le comportement superélastique. Comme discuté à la fin du paragraphe III.2.1, la déformation recouvrable associée à la transformation martensitique β → α'' est dépendante de la direction de sollicitation : une déformation recouvrable maximale est observée lorsque l'alliage est déformé (en traction) selon la direction <110>$_\beta$ (*Kim 2006d, Bertrand 2013*). Yang et al. ont montré que la déformation recouvrable augmente avec le taux de laminage à froid en relation avec l'évolution de la texture dans le cas des alliages polycristallins Ti2448 ayant subi un traitement de mise en solution suivi d'une trempe (état ST, Solution treated) (*Yang 2015b*). Plus l'alliage est texturé dans la direction <110> (qui représente également la direction de sollicitation en traction), plus l'effet superélastique est important. Ce résultat est en accord avec les travaux de Zhang et al. menés sur des monocristaux de Ti2448 (*Zhang 2011b*). La déformation maximale recouvrable d'environ 4% a été obtenue lorsque le cristal est déformé en tension dans la direction <110>$_\beta$, suivi de la direction <100>$_\beta$ (2.5%) et de la direction <111>$_\beta$ (0.8%) (Fig. 32).

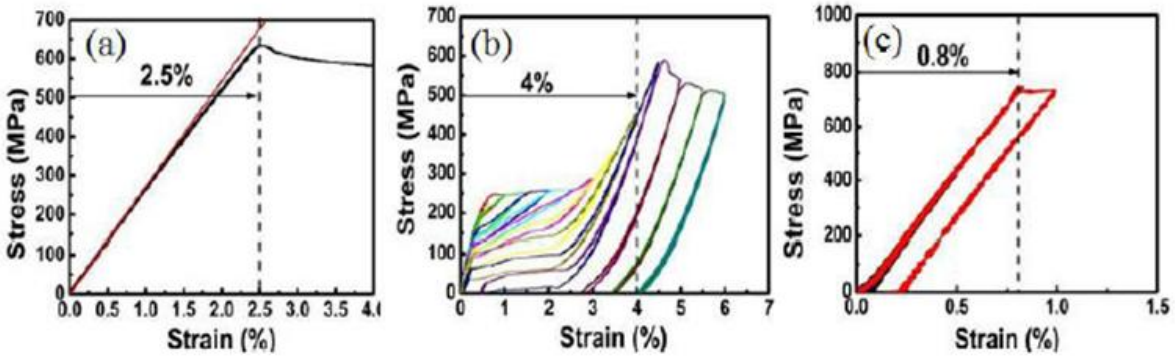


Figure 32 : Courbes contrainte-déformation obtenues lors des essais de traction sur des monocristaux de Ti2448 selon différentes orientations cristallographiques : (a) <001>, (b) <101>, (c) <111> (Zhang 2011b).

Ces résultats confirment que l'effet superélastique dans l'alliage Ti2448, tout comme dans les alliages β-métastables, est un paramètre physique anisotrope et qu'il dépend fortement de l'orientation cristallographique, de la nature et de la direction de sollicitation.

IV. Revêtements superélastiques en alliages de titane

Ces dernières années, les couches minces en alliages superélastiques et à mémoire de forme ont suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique ainsi que chez les industriels en raison du large éventail d'applications qu'offrent ses couches aux propriétés fonctionnelles (ou adaptatives) en tant que micro- et nano-systèmes dits intelligents dans des domaines divers et variés tels que l'aérospatial, l'automobile ou encore le biomédical (*Sreekumar 2007, Varadan 2000, Wu 2000, Habijan 2012, Choudhary 2016*). Les exigences de la micro-électromécanique et de la micro-thermomécanique ont rendu indispensable le développement de capteurs et d'actionneurs, de plus en plus petits, possédant des caractéristiques mécaniques performantes. Le développement de couches minces intelligentes intégrées aux micro- et nano-dispositifs permettant de remplir intrinsèquement une fonction attendue ou de s'adapter à un environnement changeant et ceci de façon autonome est d'un enjeu indéniable à l'heure où l'innovation constante des technologies de pointes pousse sans cesse à réduire la taille des dispositifs intelligents (microchirurgie, microfluidique,…). Une des problématiques de l'actionnement à ces faibles dimensions est liée au besoin de larges déformations, nettement supérieures aux déformations élastiques des matériaux cristallins, et au besoin de grands déplacements (plusieurs fois la dimension critique des parties articulées du dispositif) en vue d'engendrer un effet palpable et utile adapté aux exigences des applications visées (micro-interrupteurs, micro-pompes, micro-valves,...). Ainsi, les couches minces d'alliages superélastiques et à mémoire de forme se sont très vite positionnées comme une solution d'actionnement prometteuse et viable à ces dimensions réduites.

Parmi les alliages superélastiques et à mémoire de forme, les films en alliage NiTi ont été les plus exploités pour les applications fonctionnelles, pour de multiples raisons telles que leur capacité à recouvrir de larges déformations au chauffage et au refroidissement, leur haute résistance mécanique, leur capacité d'amortissement élevée et leur bonne résistance à la corrosion. Les revêtements en NiTi présente un temps de réponse réduit et une vitesse de réaction bien plus rapide que dans leur forme massive (*Surbled 2001*). De nombreux micro-dispositifs (micro-rupteurs, micro-relais, micro-pompes, micro-valves, micro-positionneurs, micro-pinces…) ont été développés à partir de films NiTi (*Wolf 1995, Fu 2004, Makino 2000, Ikuta 1990*). La figure 32 illustre quelques-uns de ces microdispositifs intelligents.

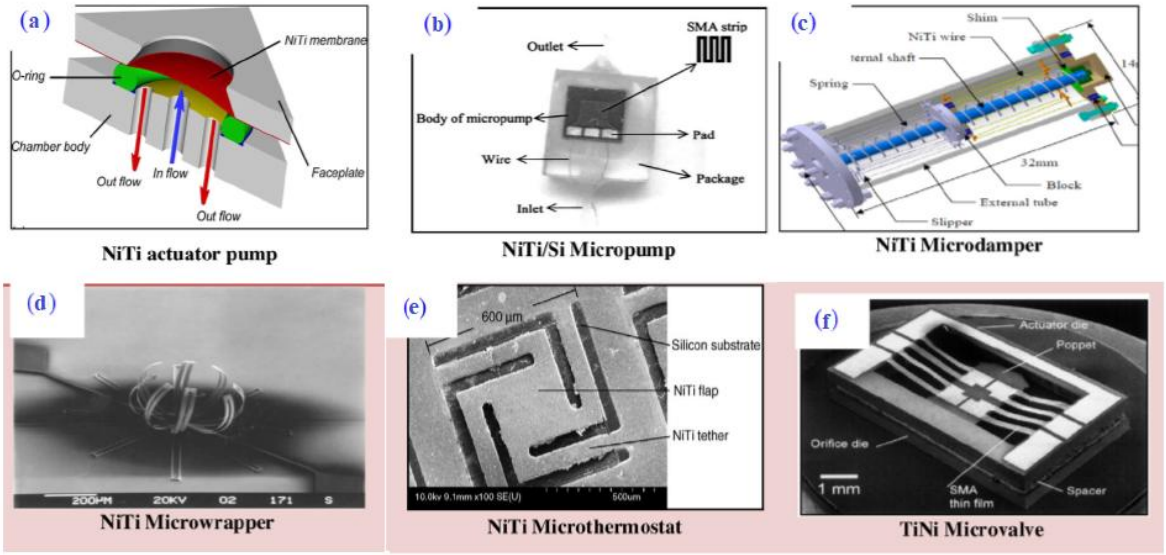


Figure 32 : Illustration de micro-dispositifs fonctionnels réalisés à partir de couches NiTi pour des applications de pointes dans des domaines variés (Choudhary 2016).

Les technologies des films minces ont permis en combinant la pulvérisation magnétron, la photolithographie et la gravure chimique humide de fabriquer des stents, ces petits ressorts métalliques cylindriques utilisés pour les applications cardio-vasculaires, avec des propriétés optimisées incluant davantage de flexibilité, une épaisseur de paroi réduite jusqu'à 5 µm et des motifs inférieurs à 5 µm, c'est-à-dire permettant d'atteindre des dimensions et une flexibilité qui ne sont pas permises avec les procédés de fabrication conventionnels des stents à partir de l'alliage massif NiTi (Fig. 33) (*De Miranda 2009*). Ces derniers sont généralement limités à une épaisseur de paroi supérieure à 50 µm.

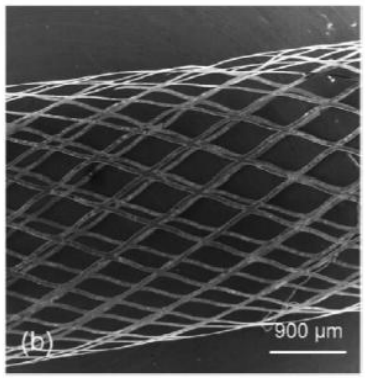


Figure 33 : Stent fabriqué à partir d'une couche mince nanostructurée en alliage Ni-Ti déposée par pulvérisation cathodique magnétron (De Miranda 2009).

D'autres applications portent sur l'amélioration des propriétés tribologiques des couches dures et extra-dures (Cr-N, Ti-C-N, W-S-C…) sur substrats plus conciliants (*Tillmann 2014, Ni 2005, Zhang 2006*). L'utilisation de couches superélastiques intermédiaires entre le substrat et la couche dure améliore l'adhésion ainsi que la résistance à l'usure et la durée de vie du revêtement autolubrifiant, et réduit significativement le coefficient de frottement (Fig. 34). La sous-couche superélastique intermédiaire absorbe et redistribue la déformation grâce à la transformation martensitique induite sous contrainte.

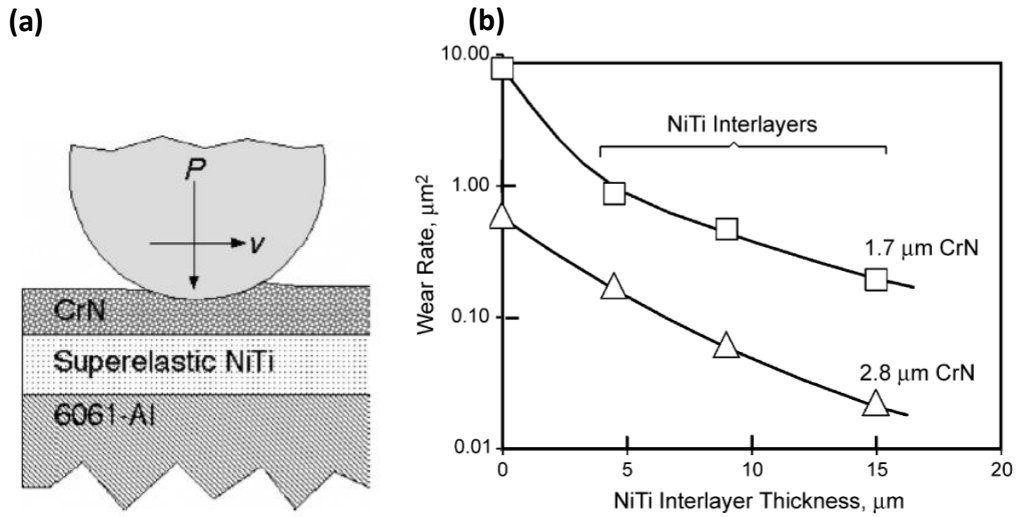


Figure 34 : (a) Représentation schématique du concept de couche superélastique en alliage NiTi en position intermédiaire entre le revêtement dur de Cr-N et le substrat plus « mou » d'aluminium. (b) Influence de l'épaisseur de la sous-couche superélastique sur le taux d'usure du dispositif (Zhang 2006).

Diverses techniques de dépôts par voie physique en phase vapeur (pulvérisation cathodique, ablation laser, faisceaux ions, projection plasma, évaporation flash) et par voie chimique en phase vapeur ont été employées pour fabriquer des revêtements superélastiques et/ou à mémoire de forme à base de NiTi (*Yang 2009, Makino 1998, He 2004*). Parmi ces nombreux travaux, la pulvérisation magnétron semble répondre le mieux aux problématiques intrinsèques liées aux techniques de dépôt et offre les résultats les plus prometteurs en termes de reproductibilité, d'uniformité d'épaisseur et d'homogénéité de la composition chimique, et de vitesses de dépôt. La pulvérisation magnétron est la technique de dépôt la plus couramment utilisée dans la littérature pour élaborer les films NiTi et permet d'obtenir des revêtements NiTi avec une bonne adhésion et une dureté élevée (*Choudhary 2016*).

De nombreuses études se sont intéressées à l'influence de la taille des grains, de l'épaisseur et de la composition chimique des films NiTi sur la transformation martensitique (*Kumar 2009a, Prokofiev 2010, Shi 2015, Sharma 2010*). D'autres travaux de la littérature se sont davantage concentrés sur l'amélioration des propriétés de surface des films NiTi à la fois sur le plan des propriétés mécaniques et sur le plan de la biocompatibilité chimique (résistance à la corrosion) et de la biofonctionalisation (*Kaur 2013, Kumar 2009b, Fu 2003a*). Deux difficultés majeures ont souvent été rapportées dans ces études: la très grande sensibilité des propriétés superélastiques et mémoires de forme des films NiTi à la stœchiométrie et leur structure amorphe obtenue lors des dépôts réalisés à température ambiante (Fig. 35).

Il a été rapporté qu'une variation de 1 at.% de part et d'autre de la composition équi-atomique entraine une élévation considérable de la température de transformation martensitique de l'ordre de 100°C (*Melton 1990*) pouvant compromettre tout effet superélastique et mémoire de forme à la température d'utilisation initialement visée. Il est par conséquent très délicat de contrôler les températures de début et de fin de transformation martensitique des films NiTi, il est primordial d'avoir un contrôle très minutieux des conditions de dépôt tout au long du procédé d'élaboration.

Les revêtements NiTi déposés par pulvérisation magnétron à température ambiante présentent une structure amorphe (*Ramirez 2006*). Pour obtenir une structure cristalline (austénite et/ou martensite) et pouvoir exploiter par la suite les propriétés superélastique et/ou mémoires de forme de ces revêtements, il est nécessaire d'assister le dépôt par un chauffage (400°C -700°C) au niveau du substrat ou bien de réaliser un traitement thermique de cristallisation à relativement haute température après le dépôt. Ces considérations viennent rapidement compliquer la procédure d'élaboration de revêtements NiTi superélastiques ou à mémoire de forme. Un traitement thermique post-dépôt dont les conditions n'ont pas été préalablement optimisées peut nuire à la qualité des films (*Liu 2008, Stemmer 1997*). Un dépôt à haute température présente certains inconvénients, entre autres le dépôt ne peut être envisagé uniquement sur des substrats qui restent stables à la température de chauffage. Malgré ces précautions, plusieurs études montrent qu'il est difficile d'empêcher toute réaction interfaciale entre la couche NiTi et le substrat (interdiffusion couche-substrat, précipitation à l'interface) sous ces températures de chauffage (*Fu 2003b, Liu 2005*).

Par ailleurs, l'utilisation des revêtements de NiTi notamment dans les micro-instruments et micro-dispositifs destinés aux applications biomédicales reste très controversée en raison de la forte concentration en Ni, élément fortement allergisant, et présumé toxique de par la libération d'ions Ni dans l'organisme, lors de la corrosion, entrainant des réactions immunitaires (allergie, inflammation, rejet, nécrose, thrombose) et limite leur utilisation à de courtes périodes (*Shabalovskaya 2002, Ries 2003, Arndt 2005*).

Ainsi, il existe de nombreux travaux dans la littérature sur les films à base de NiTi superélastiques et à mémoire de forme, et sur leurs applications. Bien que les alliages β-métastables présentent les mêmes propriétés remarquables, beaucoup moins de travaux s'intéressent aux propriétés superélastiques et mémoires de forme des films d'alliages β-métastable. Pourtant les revêtements en alliage β-métastable présentent deux atouts majeurs : la grande variété de compositions chimiques et la nature cristallisée des revêtements stabilisée lors des dépôts à température ambiante.

- Les alliages de titane β-métastable offrent une grande flexibilité dans le choix des éléments d'alliages et des compositions chimiques conduisant à un effet superélastique ou mémoire de forme. Grâce à cette grande variété de compositions, les films β-métastable présentent des propriétés variables (module d'Young, dureté, résistance mécanique,…) permettant de proposer une solution adaptée aux enjeux des différentes applications ciblées. Il est possible d'élaborer des films β-métastable superélastiques uniquement constitués d'éléments non toxiques et parfaitement biocompatibles (*Achache 2015, Achache 2016b*), ce qui constitue une alternative prometteuse pour remplacer les films NiTi actuellement destinés aux applications biomédicales. Les revêtements β-métastable peuvent également améliorer la résistance à la corrosion et la biocompatibilité des implants orthopédiques, dentaires et cardiovasculaires qui sont fabriqués en aciers inoxydables, en alliages base CoCr (moins onéreux que les alliages base Ti) et en alliage Ti6Al4V réputé toxique de par sa teneur en éléments Al et V (*Tallarico 2014, Gonzalez 2017, Achache 2016a, Hermawan 2011*).

- Plusieurs études montrent que la phase β haute température est stabilisée lors des dépôts par pulvérisation magnétron à température ambiante, ne nécessitant ainsi aucun apport thermique en cours de dépôt ou aucun traitement thermique post-dépôt (*Photiou 2016*).

Dans la littérature, on trouve plusieurs compositions de films en alliages de titane β élaborées par pulvérisation magnétron: Ti–Nb (*Achache 2015, Photiou 2016, Gonzalez 2017*), Ti–Mo (Liu 2017), Ti–Ta (Bahrami 2018), and Ti–Nb–Zr (Frutos 2018, *Yang 2018*), Ti-Nb-Ta-Zr (Achache 2016b, Alhussein 2017). Les travaux présentent quasi-systématiquement les propriétés microstructurales, morphologiques et mécaniques (module élastique et dureté) des films et pour certaines études des tests de biocompatibilité ont été réalisés. Par contre, très peu de travaux se sont intéressés à la réponse superélatique de ces revêtements (*Achache 2015, Meng 2017*). C'est dans ce contexte qu'une partie de ce travail de thèse se concentre sur la caractérisation de la réponse superélastique des revêtements en alliages de titane β-métastable, et plus particulièrement des films en alliages Ti-27Nb (at%) et Ti-24Nb-4Zr-8Sn (mass%) qui dans leur forme massive présentent un effet superélastique à température ambiante.

Certains auteurs ont étudié l'influence des paramètres de dépôt (pression de travail, tension de polarisation) et l'influence de la concentration des films d'alliages en éléments bétagènes sur la stabilisation de la phase β et sur les propriétés mécaniques des films binaires Ti-Nb. Achache et al. ont montré que la microstructure des films Ti-Nb déposés par pulvérisation magnétron à température ambiante passe progressivement d'une microstructure uniquement constituée de phase α-hexagonale pour les teneurs inférieures à 9 at.% Nb, à une microstructure 100% β cubique centrée pour les concentrations supérieures à 17 at.% Nb (Fig. 36 a). Les propriétés mécaniques sont également influencées par la teneur des films en Nb : le module d'Young diminue avec la concentration de Nb pour passer de 110 GPa à 80 GPa pour des teneurs en Nb respectives de 3 at.% et 22 at.% de Nb (*Achache 2015*). Ce même auteur rapporte que l'ajout d'une faible teneur en azote et l'application d'une tension de polarisation permettent d'augmenter de manière significative la dureté et le module d'Young des films Ti-24Nb-(N) de structure β, grâce à l'effet de durcissement par solution solide d'insertion, à l'affinement de la taille de grains et à l'augmentation des contraintes de compression dans les films (Achache 2016a). Les travaux de Photiou et al. sur des revêtements Ti-Nb déposés par pulvérisation magnétron à température ambiante, ont montré qu'une microstructure 100% β est stabilisée pour les concentrations supérieures à 20 at.% de Nb (Fig. 36 b) et que cette stabilisation passe par la formation de martensite α'' pour les films contenant 15 at.% de Nb (*Photiou 2016).* Meng et al. ont également observé la formation de la martensite α'' dans un film d'alliage binaire contenant 18 at.% de Nb (*Meng 2017*). Ces résultats montrent qu'une microstructure 100% β est stabilisée dans les films d'alliages binaires Ti-Nb par pulvérisation magnétron à température ambiante et à partir de plus faibles concentrations en Nb que celles nécessaires pour retenir la phase β dans le cas des alliages massifs Ti-Nb (26 at.% Nb).

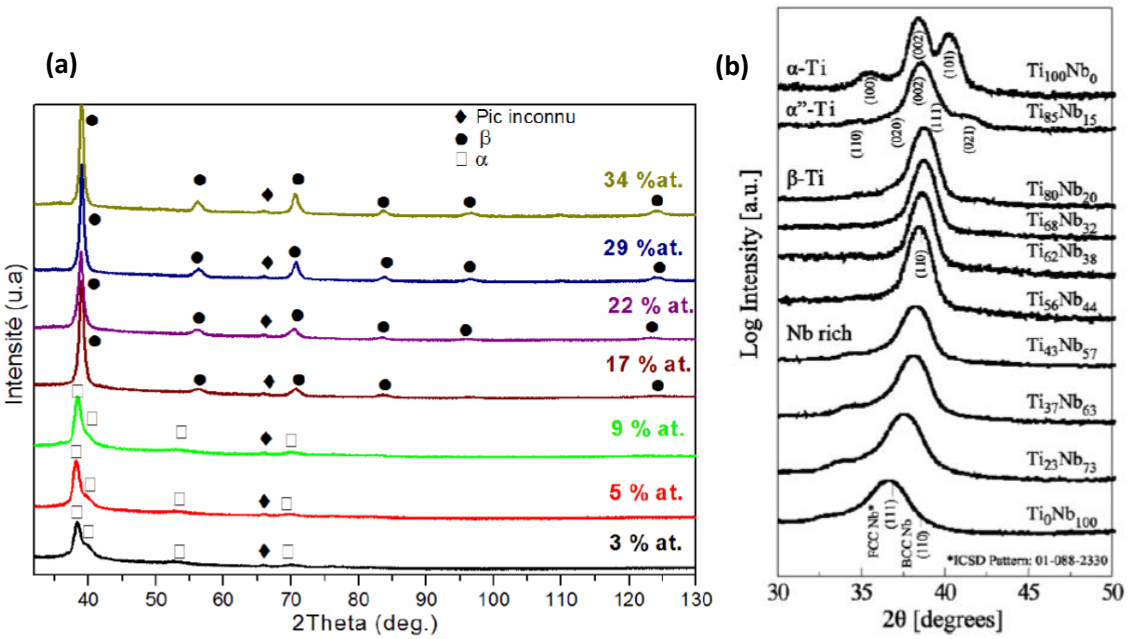


*Figure 36 : Diffractogrammes de rayons X des films Ti-Nb obtenus par pulvérisation magnétron pour différentes teneurs en niobium (a) (Achache 201**5**) le %at. indique la concentration en Nb ; et (b) (Photiou 2016).*

L'ensemble des revêtements Ti-Nb élaborés par Gonzalez et al. dans la gamme de composition 15 at.% à 40 at.% de Nb montrent une structure complètement cristallisée en phase β (Fig. 37a). Des précipités nanométriques de la phase ω ont été observés pour le revêtement contenant 30 at.% de Nb conduisant à un module d'Young et à une dureté plus élevés que pour les autres compositions (Fig. 37b). Une plus forte concentration de Nb (40 at.% Nb) a contribué à limiter la précipitation de la phase ω et à stabiliser la phase β (*Gonzalez 2017).*

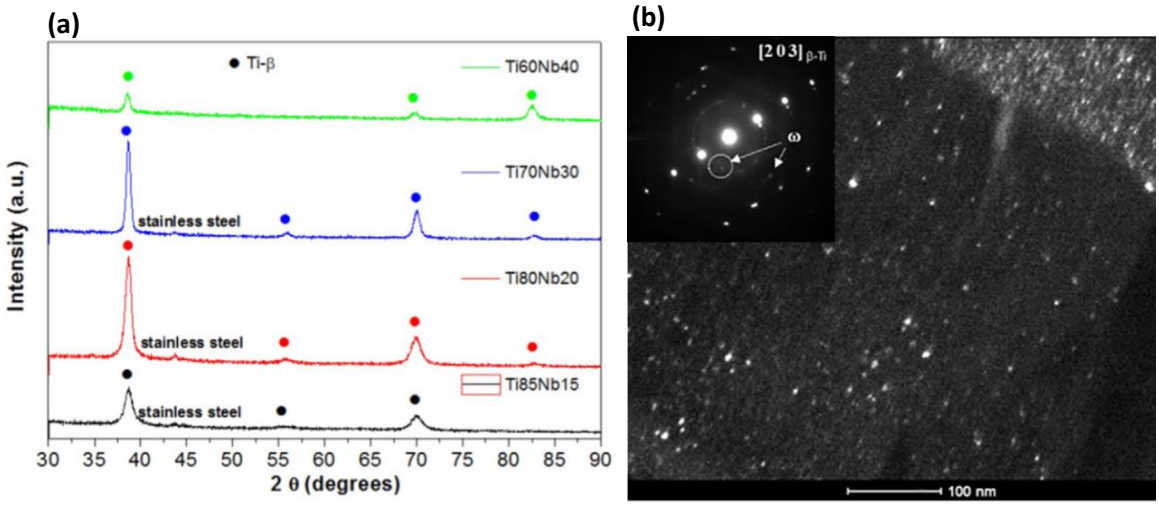


Figure 37 : a) Diffractogrammes de rayons X de revêtements en alliages Ti-Nb déposés sur un substrat en acier AISI 316L par pulvérisation magnétron ; b) Image MET en champ sombre montrant les précipités ω dispersés dans la matrice β dans le film $Ti_{70}Nb_{30}$ (Gonzalez 2017).

Ces revêtements binaires Ti-Nb déposés possèdent de bonnes propriétés adhésives et cohésives puisqu'aucune décohésion du film sur son substrat n'a été observée lors des essais de rayage (Fig. 38).

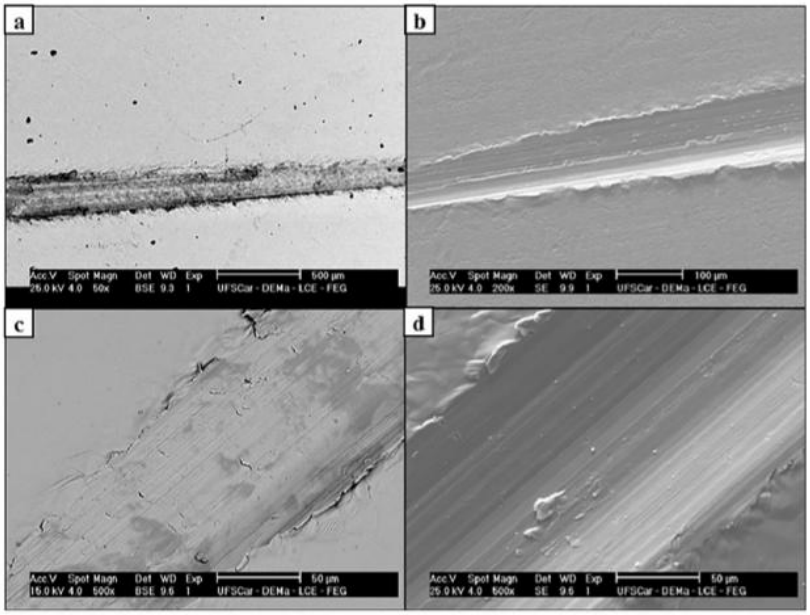


Figure 38 : Images MEB montrant la trace du rayage réalisé sur les films Ti-Nb de différentes compositions (a) $Ti_{85}Nb_{15}$, (b) $Ti_{80}Nb_{20}$, (c) $Ti_{70}Nb_{30}$, and (d) $Ti_{60}Nb_{40}$ (% atomique) (Gonzalez 2017).

D'autres études se sont intéressées aux alliages ternaires à base de TiNb. Yang et al. ont montré que l'ajout de l'élément Zr ne modifie pas la microstructure des films TiNbZr qui possèdent une structure riche en phase β mais permet de diminuer le module d'Young (80-95 GPa) par rapport aux valeurs de module mesurées dans les films binaires (108-123 GPa) et la diminution est d'autant plus importante que la teneur en Zr augmente (Fig. 39) (*Yang 2018*).

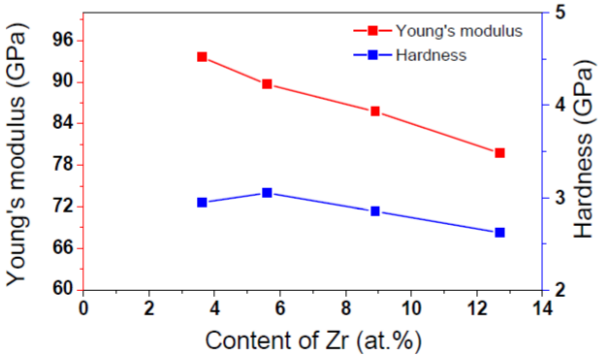


Figure 39 : Evolution du module d'Young et de la dureté en fonction de la teneur en Zr dans les films Ti-Nb-Zr (Yang 2018).

Frutos et al. ont montré l'effet de la polarisation du substrat sur la fraction volumique des phases α''/β dans les films d'alliage ternaire Ti-22Nb-10Zr (% mass.). L'augmentation de la polarisation du substrat favorise le développement de contraintes en compression dans le film qui induisent la transformation martensitique pendant le dépôt et donc la stabilisation de la martensite α" aux dépens de la phase β, conduisant à une élévation du module d'Young (Fig. 40) (*Frutos 2018*).

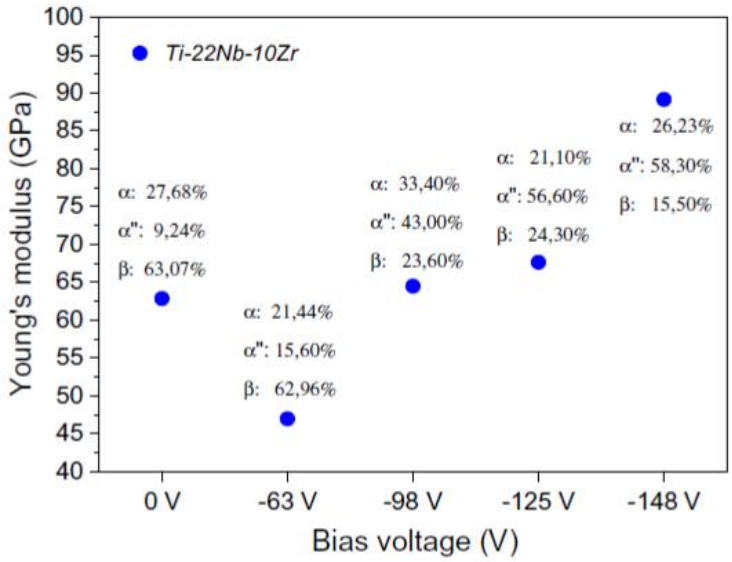


Figure 40 : Evolution du module d'Young des films d'alliage Ti-22Nb-10Zr (% mass.) en fonction de la tension négative de polarisation appliquée sur le substrat pendant le dépôt (Frutos 2018).

Achache et al. ont élaboré des films d'alliage quaternaire Ti-Nb-Ta-Zr qui présentent une structure β cubique centrée et ont montré que la texture des films et leurs propriétés mécaniques sont influencées par la pression de travail et la tension de polarisation. La réduction de la pression de travail conduit à l'augmentation du module d'Young et de la dureté des films en raison de la densification des films. L'application d'une tension de polarisation permet également d'augmenter ces deux grandeurs. Néanmoins, lorsque la tension de polarisation devient trop grande (– 300 V), elle conduit à la détérioration des films par bombardement ionique intense et à la diminution du module d'Young et de la dureté. L'ajout de petites quantités d'oxygène lors du dépôt réactif des films Ti-Nb-Ta-Zr dans une atmosphère Ar+O_2, mène à un affinement des grains tout en conservant une structure monophasée β jusqu'à ce que la pression partielle d'oxygène devienne trop grande et conduise à l'amorphisation des films (Achache 2016a).

V. Conclusion

Dans ce chapitre bibliographique, les alliages de titane ont été présentés et l'effet des éléments d'addition sur leur microstructure et leur comportement mécanique a été discuté. En fonction des éléments d'addition et des traitements thermomécaniques appliqués, ces alliages peuvent présenter différentes microstructures α, α+β ou encore β stable ou métastable. Nous avons vu que les alliages de titane β-métastable constitués uniquement d'éléments biocompatibles représentent une excellente alternative aux alliages utilisés actuellement dans le domaine biomédical. Ils 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 confèrent l'effet superélastique et/ou l'effet mémoire de forme. Le travail de thèse, mené sur les alliages β-métastable Ti-27Nb et Ti2448, a pour but de caractériser la réponse superélastique de ces alliages, sous forme massive et sous forme de revêtement, à différentes échelles et de la comparer à celle du NiTi et du CP-Ti. Les méthodes d'élaboration ainsi que les techniques de caractérisation permettant d'accéder à cette propriété non conventionnelle sont présentées dans le chapitre suivant.

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales

I. Elaboration des alliages massifs.....53

I.1 Four à induction en semi-lévitation magnétique 53

I.2 Traitements thermomécaniques 54

I.3 Préparation de surface pour les caractérisations structurales et mécaniques..... 57

II. Elaboration des revêtements.....58

II.1 La pulvérisation cathodique 58

II.2 Le bâti de pulvérisation magnétron « PUMA » et les conditions d'élaboration.... 61

III. Caractérisation structurale 63

III.1 Microscopie optique..... 63

III.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)..... 63

III.3 Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)..... 64

III.4 Diffraction des rayons X (DRX) 65

III.5 Microscopie électronique à transmission (MET)..... 66

III.6 Microscopie à force atomique (AFM)..... 67

III.7 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)..... 68

IV. Caractérisation mécanique.....69

IV.1 Essais de traction conventionnels et cycliques 69

IV.2 Nanoindentation 71

Les alliages de titane β-métastable étudiés dans le cadre de ce travail de thèse, à savoir l'alliage binaire Ti-27Nb (at.%) et l'alliage quaternaire Ti-24Nb-4Zr-8Sn (mass.%), ont été élaborés sous forme massive et sous forme de revêtements. La synthèse des alliages massifs (Ti-27Nb et Ti2448) a été réalisée au sein du laboratoire Chimie-Métallurgie de l'INSA de Rennes par fusion en semi-lévitation magnétique suivie de traitements thermomécaniques. L'élaboration des revêtements (Ti, Ti-27Nb et Ti2448) a été réalisée au Département de Physique et Mécanique des Matériaux de l'institut Pprime de Poitiers par le procédé de dépôt par voie physique en phase vapeur « la pulvérisation cathodique magnétron ». Le Nitinol massif superélastique existant sur le marché a été acheté dans son état tribofini auprès de la société AMF dirigée par Philippe Marx (Lury sur Arnon).

I. Elaboration des alliages massifs

I.1 Four à induction en semi-lévitation magnétique

L'élaboration des alliages base titane-niobium (Ti-Nb) à partir des métaux massifs de haute pureté est rendue difficile en raison des caractéristiques propres des éléments constitutifs (haut point de fusion, forte affinité avec l'O et l'N). La fusion des métaux massifs nécessite une maitrise et un contrôle minutieux des paramètres du four afin d'atteindre la température de fusion élevée des éléments les plus réfractaires, comme le niobium, pour lequel le point de fusion s'élève à 2 477 °C, tout en évitant les pertes de titane par évaporation de ce dernier à partir de 3 287°C. Le titane de par son caractère réducteur réagit fortement avec l'oxygène et l'azote lorsqu'il est chauffé. Afin d'éviter toute contamination, la fusion a été réalisée dans un tube de silice sous atmosphère inerte d'argon obtenue après une succession de balayages à l'argon et de vide primaire. Le four à induction en semi-lévitation magnétique permet de fondre des métaux massifs à haut point de fusion placés dans un creuset froid en limitant le contact entre le métal dans son état liquide et le creuset en cuivre tout en contrôlant l'atmosphère de travail évitant les risques d'oxydation, de nitruration ou tout autre type de contamination (*Morita 2000*).

Le four de laboratoire utilisé pour les fusions dans ce travail est présenté sur la figure 1. Le creuset en cuivre sectorisé est refroidi par une circulation d'eau permanente. L'inducteur sous forme de solénoïde entoure le creuset contenant l'échantillon et permet d'appliquer un champ magnétique de haute fréquence (U=220 V, I=70 A, P=20 kW, f=215 kHz). La présence du champ magnétique induit des boucles de courants (courants de Foucault) dans les différents secteurs du creuset et dans l'échantillon provoquant un échauffement de la matière conductrice (échantillon) par effet Joule jusqu'à sa fusion. Le métal en fusion subit un brassage électromagnétique par convection assurant la fusion complète et l'homogénéité chimique de l'échantillon. Le champ magnétique et les boucles de courants induites engendrent une force de Laplace radiale qui éloigne l'échantillon métallique du creuset pour l'amener en semi-lévitation et limiter le contact entre le métal liquide et le creuset froid. Les lingots formés, que l'on appelle aussi « boutons » de par leur forme, subissent 3 fusions successives d'une dizaine de minutes et sont retournés entre chaque fusion afin de changer le point de contact avec le creuset et assurer une meilleure homogénéité chimique.

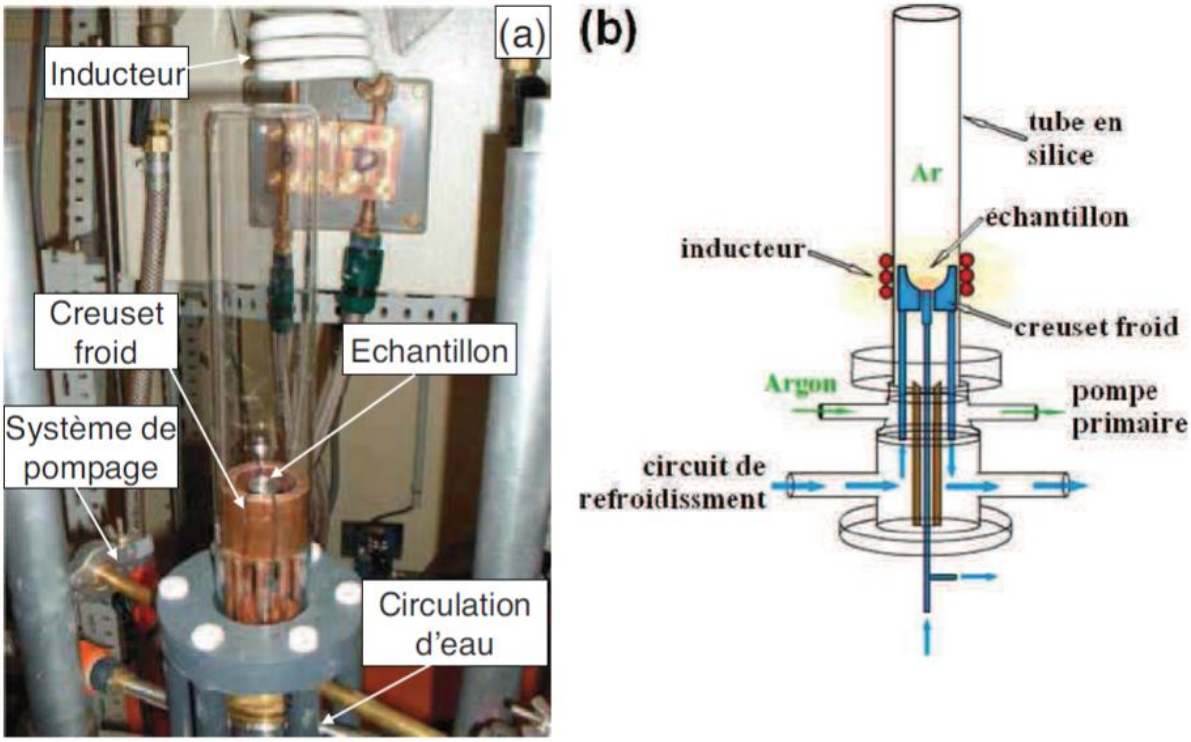


Figure 1 : Four de fusion en semi-lévitation magnétique à creuset froid (a) et schéma du dispositif (b).

Les métaux utilisés pour élaborer nos alliages sont de haute pureté, supérieure à 99.9%. Le titane est apporté sous la forme d'un creuset dans lequel les autres métaux massifs sont ajoutés. Tous les métaux massifs sont préalablement nettoyés dans des solutions chimiques d'acides concentrés:

- Pour le titane : HF 50% (vol.) - HNO_3 50%.
- Pour le niobium: HF 20% - HNO_3 40% - H_2SO_4 5% - H_2O 35%.
- Pour le zirconium : 75% solution de Kroll (HF 85% - HNO_3 15%) - H_2O 25%.

Tous les éléments sont ensuite pesés sur une balance de précision 10^{-5} g pour obtenir un lingot ou un bouton de masse totale de 15 à 20 g.

I.2 Traitements thermomécaniques

A la sortie du four de fusion, les lingots d'alliages présentent une microstructure à très gros grains et ne sont pas parfaitement homogènes chimiquement. En effet, lors du refroidissement dans le tube de silice sous atmosphère inerte, une ségrégation mineure avec une trace de la structure dendritique peut subsister. Les lingots vont subir différents traitements thermomécaniques pour homogénéiser leur composition et optimiser leur microstructure. Les alliages de titane étudiés (Ti-27Nb et Ti2448) étant β-métastable, une trempe depuis le domaine β haute température permet de retenir la phase β-métastable à température ambiante. Le protocole thermomécanique (recuit d'homogénéisation, laminage, recuit de recristallisation) appliqué sur les lingots est présenté sur la figure 2.

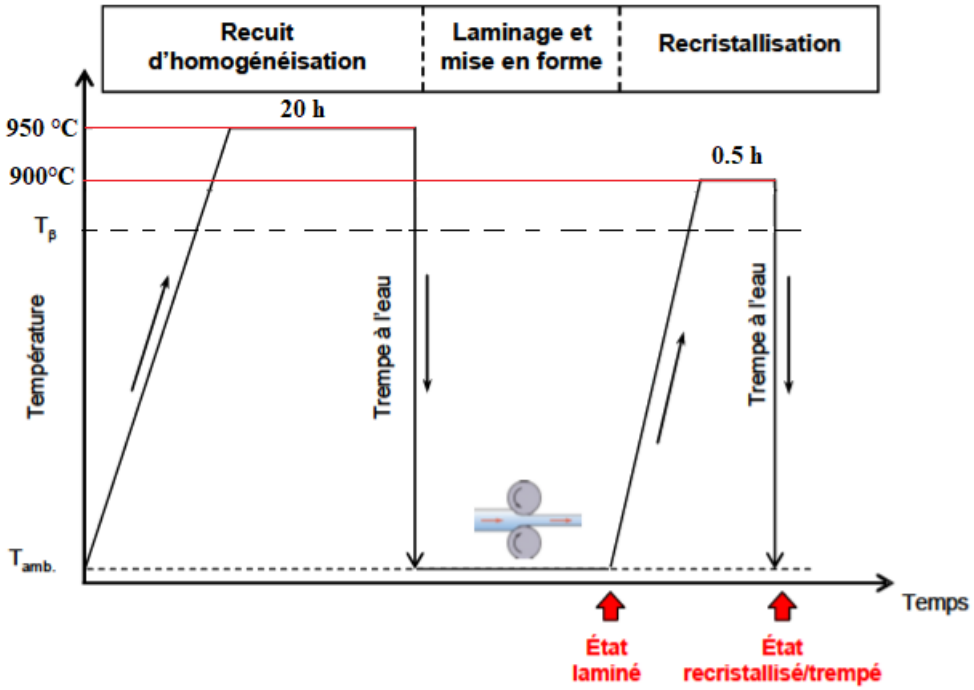


Figure 2 : Les différentes étapes (recuit d'homogénéisation, laminage, recuit de recristallisation) du protocole thermomécanique appliqué aux lingots d'alliages Ti-27Nb et Ti2448.

I.2.1. Recuit d'homogénéisation suivi d'une trempe

La première étape du protocole thermomécanique consiste en un recuit d'homogénéisation et de mise en solution systématiquement suivi d'une trempe à l'eau, et se déroule dans le four de trempe du laboratoire (Fig. 3a). Pour réaliser la trempe, les lingots sont placés dans une nacelle tissée en fil de titane, l'ensemble est suspendu par une chainette dans un tube de silice vertical à hauteur de la zone homogène en température du four. La chainette est attachée à un fil en alumel qui a été préalablement soudé entre les deux électrodes de cuivre verticales scellées sur le capuchon supérieur du tube de silice (Fig. 3b). Un vide secondaire (≈ 10^{-7} mbar) est établi dans le tube à l'aide d'une pompe turbomoléculaire. Les lingots sont portés à la température de 950°C, supérieure au transus β des alliages qui est maintenue pendant 20h. Le tube de silice est ensuite remis sous pression atmosphérique en quelques secondes par l'introduction d'argon et les lingots sont trempés à l'eau par l'ouverture de la vanne tiroir (Fig. 3b) et la rupture simultanée du fil en alumel provoquée par le passage d'un fort courant (10 A) amené par les électrodes de cuivre. A l'ouverture du tube de silice, les lingots tombent directement dans le bac de trempe rempli d'eau. La phase β est ainsi conservée à température ambiante et l'homogénéité du bouton est améliorée.

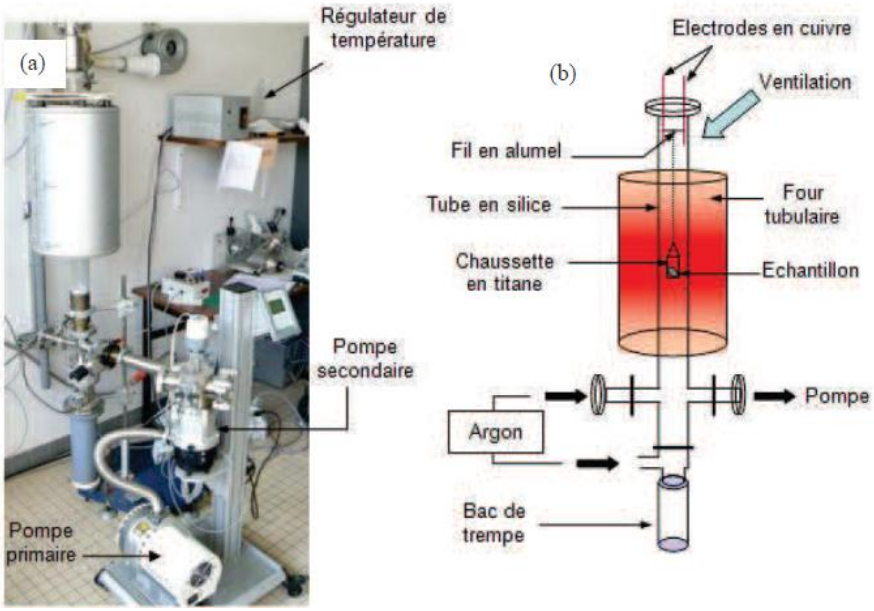


Figure 3 : Four de trempe du laboratoire : (a) photographie et (b) schéma du dispositif.

I.2.2. Laminage à froid et traitement de recristallisation suivi d'une trempe

Après le recuit d'homogénéisation, l'échantillon présente des grains de plusieurs centaines de microns. Par ailleurs, la forme de lingot ne permet pas de réaliser une caractérisation structurale et mécanique optimale. Les lingots sont mis en forme au laboratoire par laminage à froid puis ils subissent un traitement de recristallisation pour contrôler la taille de grain suivi d'une trempe. Le laminoir de marque Joliot Paris possède deux rouleaux tournant en sens inverse à la vitesse unique de 34 tr/min et permettant une déformation plastique unidirectionnelle. La déformation est réalisée à froid par passes successives en tournant l'échantillon entre chacune d'elles jusqu'à obtenir l'épaisseur de plaque souhaitée. Le taux de laminage est défini par le taux réduction τ en épaisseur e:

$$\tau = \frac{(e_{initiale} - e_{finale})}{e_{initiale}} \times 100$$

Après le laminage à froid, la microstructure dendritique est détruite et l'échantillon se trouve dans un état fortement écrouit. Un traitement thermique de recristallisation au-dessus du transus β des alliages, à 900°C et pendant 30 min, suivi d'une trempe à l'eau permet de recouvrer une microstructure β-métastable à grains équiaxes et de contrôler la taille des grains. La texture des échantillons ainsi obtenus et leurs propriétés superélastiques dépendent du taux de laminage appliqué (*Yang 2014*).

Dans la présente étude, une mise en forme par laminage à froid avec un taux de réduction relativement faible (40%) a été appliqué sur les alliages Ti-27Nb et Ti2448 pour éviter le développement d'une texture trop forte et favoriser l'émergence des différentes orientations cristallographiques lors du recuit de recristallisation.

I.3 Préparation de surface pour les caractérisations structurales et mécaniques

La préparation des échantillons à l'examen métallographique et aux caractérisations structurales et mécaniques consiste tout d'abord à prélever un échantillon à partir de la tôle à l'aide d'une micro-tronçonneuse de précision Struers et sous jet de lubrifiant (eau+ agent anti-corrosion). La surface de la tôle ainsi que les sections transverses ont été extraites. Les échantillons prélevés sont ensuite enrobés dans une résine phénolique de type thermodurcissable (180°C sous 250 bar pendant 3 min, la pression étant maintenue lors des 2 min de refroidissement), facilitant leur manipulation et permettant de réaliser une partie du polissage mécanique sur une polisseuse automatisée. Une succession d'étapes de polissages de plus en plus fins va permettre d'obtenir une surface « polie miroir » prête à l'examen métallographique et aux caractérisations fines des propriétés structurales et mécaniques. Une première étape de dressage permettant la mise en plan de l'échantillon dans la résine est réalisée manuellement sur un papier abrasif de carbure de silicium (SiC) de grande granulométrie (grade 80 à 320 – taille de grains 200 à 50 µm) sous un flux d'eau courante. Un polissage mécanique sur une polisseuse automatique de type Rotoforce-1 Struers est ensuite réalisé sous courant d'eau sur une succession de papiers abrasifs SiC de granulométrie décroissante (grade 800 à 4000 – taille de grains 20 à 5 µm). La dernière étape est le polissage de finition mécanique sur un feutre imbibé d'une suspension abrasive colloïdale de poudre calibrée d'oxyde de silicium, aussi dénommée OPS, de granulométrie de l'ordre de 50 nm. La force exercée par la polisseuse automatique est relativement faible (~ 10 N) afin d'éviter un écrouissage de la surface. Le tableau 1 présente les paramètres utilisés dans les différentes étapes de polissage mécanique.

Tableau 1 : Protocole de polissage mécanique

Grade du papier	Force	Temps	Rotation du plateau
P80-P320	**manuelle**	-	-
P800	**5 N**	5 min	150 tr/min
P1400	**5 N**	7 min	150 tr/min
P2400	**5 N**	9 min	150 tr/min
P4000	**5 N**	11 min	150 tr/min
OPS	**10 N**	20 min	-

Finalement, on procède à une attaque chimique de la surface pour retirer la fine couche superficielle écrouie et révéler la microstructure. Pour cela, la surface des échantillons est immergée dans une solution d'attaque à base d'HF, HNO3 et H20, dont la concentration est adaptée au type d'alliage :

- Titane pur commercial (CP-Ti): 2.5% HF, 2.5% HNO_3 et 95% H_2O.
- Alliages à base de Titane-Niobium : 5% HF, 5% HNO_3 et 90% H_2O.
- Alliage Titane-Nickel : 5% HF, 10% HNO_3 et 85% H_2O.

Le temps d'immersion de la surface peut varier de quelques secondes à une minute en fonction de l'état métallurgique et la composition des alliages.

II. Elaboration des revêtements

Dans cette partie, on rappelle tout d'abord le principe du procédé de dépôt par pulvérisation cathodique et on décrit ensuite la machine de dépôt et les conditions de dépôt utilisées dans ce travail de thèse.

II.1 La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (ou diode) est un procédé de dépôt par voie physique en phase vapeur, couramment utilisée pour déposer tout type de matériaux à base de métaux (éléments simples ou multiples, réfractaires ou non, conducteurs ou diélectriques) par condensation d'une vapeur issue de l'érosion d'une source solide (cible) composée du matériau à déposer sur un substrat. Tout type de substrat appropriés à la mise sous vide secondaire et supportant un échauffement relativement léger peut être traité par ce procédé. La technique de dépôt par pulvérisation cathodique repose sur la formation d'un plasma froid à décharge luminescente obtenu à partir d'un gaz, neutre pour les dépôts non réactifs tel que l'argon, maintenu à pression réduite (0.1 Pa à quelques Pascals) dans une enceinte de dépôt initialement sous vide secondaire (typiquement 10^{-6} Pa). Un courant continu est appliqué entre deux électrodes, la cible (cathode) et le substrat (anode), montés en vis-à-vis, permettant d'ioniser le gaz et d'obtenir un plasma stable dans l'espace inter-électrodes sous l'effet du champ électrique intense. Ce phénomène se traduit par l'apparition d'une décharge électroluminescente. Cette technique n'implique pas nécessairement d'apport thermique. Le phénomène de pulvérisation cathodique résulte de l'interaction entre les ions issus du plasma et la surface de la cible polarisée négativement par rapport au plasma. Les ions issus du plasma entrent en collision avec la surface de la cible et des transferts de quantités de mouvements se produisent entre les ions (projectiles) et les atomes de la cible. Sous le bombardement ionique, la surface de la cible s'érode, les atomes de la cible sont éjectés de la proche surface, c'est le phénomène de pulvérisation ionique qui est dû au transfert d'énergie des ions incidents aux atomes de la proche surface de la cible par collisions. Un atome est éjecté de la proche surface de la cible lorsque l'énergie qui lui est transférée dépasse l'énergie de liaison des atomes et une barrière de potentiel de surface. Les particules neutres quittant la surface de la cible, c'est à dire majoritairement les atomes pulvérisés et les particules rétrodiffusées à la surface de la cible sont transportés en phase vapeur et se condensent sur les surfaces qu'ils rencontrent, aboutissant à la formation d'une couche par germination et croissance.

La pulvérisation cathodique est utilisée dans bien des domaines de l'industrie pour des applications en microélectronique, en optique, en mécanique, en dépôt de couches minces,…et offre un grand potentiel de développement dans la synthèse des nanomatériaux. Il existe différentes techniques de pulvérisation cathodique, parmi-elles le procédé diode à courant continu (DC) et à courant alternatif à la fréquence radio ainsi que le procédé magnétron seront présentés par la suite.

Au cours du procédé de pulvérisation diode à courant continu, la cible conductrice (cathode) est reliée au pôle négatif de l'alimentation haute tension et le substrat (anode) est placé en vis-à-vis et à quelques centimètres de la cible (Fig. 4). Un plasma conducteur est généré dans l'espace inter-

électrodes par décharge électrique (claquage électrique dans un gaz). Les électrons initialement présents dans les molécules de gaz sont accélérés par le champ intense appliqué, le gaz s'ionise dans l'espace inter-électrodes. Pour soutenir la décharge, la cible (cathode) doit être conductrice de façon à ce que les ions frappent continûment la cathode-cible portée à un potentiel négatif au cours du procédé, entrainant l'éjection des atomes de la cible et l'émission d'électrons secondaires qui produisent alors davantage d'ions par collision avec les atomes neutres de gaz, qui à leur tour sont attirés et accélérés en direction de la cathode et ainsi de suite. Cette avalanche permet d'entretenir le plasma (*Liebermann 1994*). Le système de pulvérisation diode à courant continu est le procédé de pulvérisation cathodique le plus simple mais ne permet de déposer que des matériaux conducteurs et est relativement peu efficace car les vitesses de dépôt sont faibles et donc souvent peu adaptées aux dépôts industriels. En effet, avec le système diode, le taux d'ionisation de la décharge reste faible et il n'y a pas d'autre alternative que d'augmenter la pression pour permettre un taux de collision élevé des électrons secondaires avec les atomes de gaz neutres et maintenir le plasma. La pression relativement élevée (1 Pa à quelques Pa) freine considérablement les ions du plasma avec une forte perte de leur énergie cinétique par collisions multiples réduisant la probabilité d'atomes arrachés à la cible. La pression relativement élevée freine également les atomes pulvérisés lors de leur transport conduisant à une forte thermalisation des espèces qui arrivent à la surface du substrat, favorisant la synthèse de revêtements poreux.

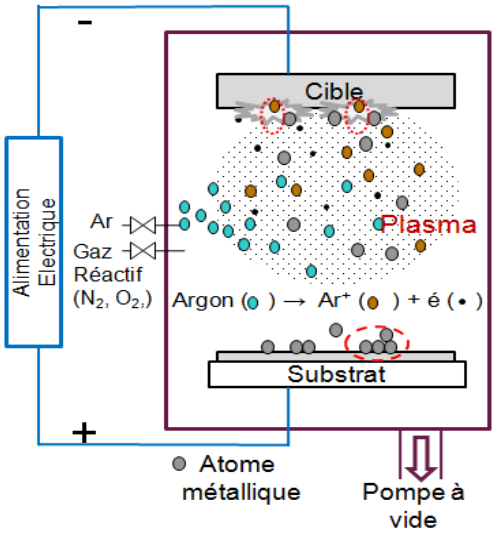


Figure 4 : Représentation schématique de la pulvérisation cathodique par un système diode à courant continu.

Le système diode, alimenté par un courant alternatif à la fréquence radio (RF) présente l'avantage de pouvoir pulvériser les matériaux diélectriques (SiO2, Al2O3,…) en rendant possible l'écoulement des charges électriques positives apportées par les ions qui dans le cas d'une polarisation classique de la cible isolante par un courant continu négatif (DC) s'accumuleraient et bloqueraient la décharge cathodique. La décharge est alimentée par une source d'une fréquence de 13.56 MHz (seule fréquence permise en radio-communication) et une tension alternative. Le plasma est créé par couplage capacitif. La polarisation alternative de la cible permet pendant un demi-cycle, lors de l'alternance négative, que les ions soient attirés vers la cathode, la pulvérisant et la chargeant positivement ; tandis que pendant l'autre demi-cycle, lors de l'alternance positive, les électrons sont attirés sur la cible (qui devient anode) et la déchargent. La mobilité des ions issus du plasma étant relativement faible du fait de leur masse élevée, leur mouvement dépend de la fréquence appliquée.

A basse fréquence, la mobilité des ions est suffisante pour qu'ils aient le temps d'atteindre la cathode à chaque demi-période, chaque électrode devenant alternativement cathode et anode, les deux électrodes sont donc alternativement soumises au bombardement ionique et donc à la pulvérisation. L'utilisation de la haute fréquence (> 50 kHz), appelée ici radiofréquence (RF), permet aux ions qui ont une masse significative et une mobilité relativement faible devant les variations temporelles du potentiel alternatif, de ne pas pulvériser le substrat pendant la phase où ce dernier devient cathode. En revanche, les électrons de masse négligeable sont très réactifs et oscillent suivant la direction du champ électrique au gré des changements de polarité avec une énergie suffisante pour ioniser les atomes de gaz, réduisant ainsi la tension d'amorçage de la décharge.

La pulvérisation cathodique par procédé magnétron utilise des champs magnétiques perpendiculaires au champ électrique pour confiner le plasma et renforcer la concentration des ions à proximité de la cible permettant d'entretenir une décharge à une plus basse pression que dans le système diode classique et d'accroitre significativement le rendement de pulvérisation et donc la vitesse de dépôt. Les champs magnétiques peuvent être créés par des aimants permanents puissants, par des électroaimants ou par une combinaison des deux. Le dispositif magnétron est constitué d'aimants concentriques, de polarités inverses placés à l'arrière de la cathode-cible en configuration Nord/Sud/Nord ou Sud/Nord/Sud comme illustré sur la figure 5. Dans la zone médiane entre les aimants, les lignes de champ magnétique sont parallèles à la surface de la cible et perpendiculaires au champ électrique.

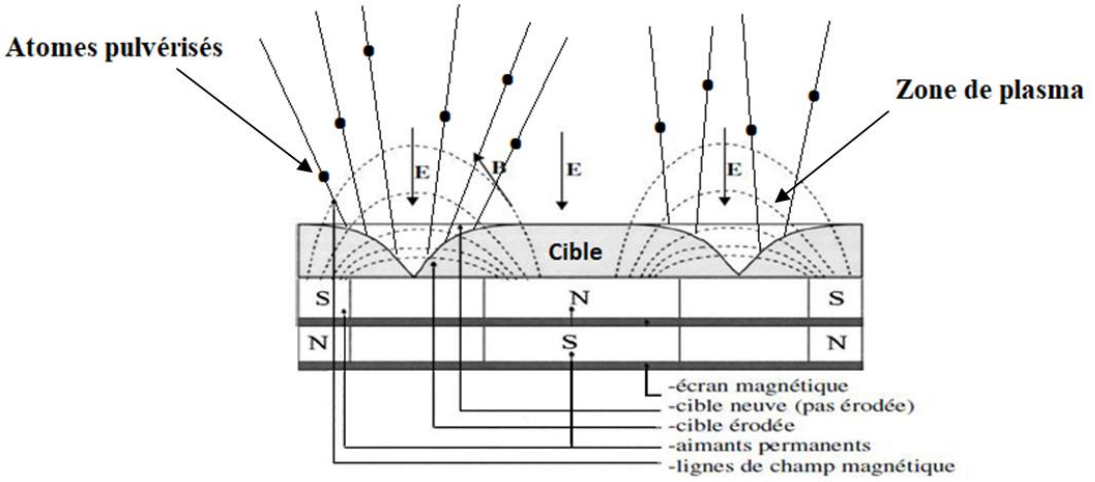


Figure 5 : Principe de la pulvérisation cathodique à effet magnétron.

Lorsque les électrons présents dans le gaz ainsi que les électrons secondaires issus de la cible rencontrent un champ magnétique perpendiculaire à leur trajectoire, ils subissent la force F=q.E.B. L'action combinée du champ électrique et du champ magnétique en configuration orthogonale modifie la trajectoire des électrons qui se retrouvent piégés en suivant des trajectoires cycloïdales autour des lignes de champ magnétique (Fig. 6). La probabilité qu'un électron rencontre un atome d'argon est donc accrue, ce qui augmente l'efficacité du taux d'ionisation (10-15%) à proximité de la cible et donc le rendement de pulvérisation et les vitesses de dépôt. Les atomes pulvérisés sont essentiellement à l'état neutre. Les cathodes magnétrons ont été développées dans les années 60 (*Kay 1963, Wasa 1969*).

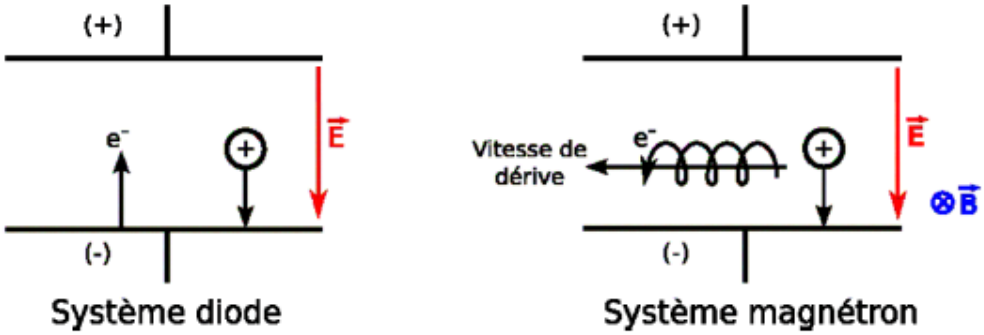


Figure 6 : Représentation schématique des systèmes diode DC et magnétron.

Ces conditions favorisent une forte densité du plasma à proximité de la cible et rendent possible le fonctionnement de la décharge à basse pression (0.1 à 1 Pa). L'abaissement de la pression de travail augmente le libre parcours moyen des atomes pulvérisés en réduisant la probabilité de collisions avec les atomes de gaz et limite ainsi la perte de leur énergie cinétique. Ces conditions permettent d'obtenir des espèces incidentes de plus forte énergie favorisant l'élaboration de films denses. On notera que le procédé magnétron entraine la formation d'une zone d'érosion non-uniforme à la surface de la cible, localisée dans la région où les lignes de champ sont parallèles à la surface de la cible et perpendiculaires au champ électrique, c'est-à-dire où le processus d'ionisation est le plus efficace (Fig. 5). La pulvérisation magnétron offre une vitesse de pulvérisation importante, une bonne uniformité des dépôts sur des substrats plans, de bonnes propriétés des films obtenus (pureté, densité, microstructure et adhérence sur substrats) et une bonne reproductibilité.

II.2 Le bâti de pulvérisation magnétron « PUMA » et les conditions d'élaboration

Les revêtements étudiés dans le cadre de cette thèse ont été élaborés dans le bâti de dépôt ultravide PUMA (**Pu**lvérisation **MA**gnétron) de l'institut Pprime de Poitiers. Le vide dans la chambre est obtenu à l'aide d'un groupe de pompage cryogénique permettant d'atteindre une pression résiduelle typiquement de 2.10^{-6} Pa. Le bâti est équipé d'un système d'insertion du porte-substrats par l'intermédiaire d'un sas relié à une pompe turbo-moléculaire permettant d'introduire les échantillons sur le porte-substrat sans rompre le vide résiduel de la chambre principale.

Le bâti de dépôt est équipé de trois magnétrons planaires (7.5 cm de diamètre), disposés à 120° les uns des autres, orientés de manière confocale vers l'axe vertical supportant le porte-substrat et placés à 18 cm du substrat (Fig.7). L'homogénéité du dépôt en épaisseur et en composition est assurée par la mise en rotation du porte-substrat (typiquement 10 tr/min). Les cathodes-magnétron sont alimentées par des sources de puissance (1.5 kW, 1.5 kW et 0.5 kW) fonctionnant soit en courant continu (DC) soit en radiofréquence (RF). Seul le fonctionnement en courant continu a été utilisé dans le cadre de ce travail. Les cibles et le porte-substrat peuvent être occultés par des volets actionnables permettant de réaliser un co-dépôt, un dépôt de multicouches, ou encore d'éviter tout dépôt de matière à la surface du substrat lors de la procédure de décapage des cibles par le plasma avec un contrôle de la puissance et de la durée du décapage. Les dépôts ont été réalisés dans un plasma argon de haute pureté (99.9997%). La pression d'argon durant le dépôt est régulée par un

manomètre à capacitance. Un régime stationnaire est obtenu entre, un flux d'entrée régulé par une vanne à pointeau, et un flux de sortie régulé par une fermeture partielle de la vanne de laminage de la pompe cryogénique. Cet équipement est contrôlé par un automate, lui-même interfacé sur un ordinateur. Toutes les conditions et séquences de dépôt peuvent être programmées par l'expérimentateur et automatiquement gérées par le logiciel de pilotage.

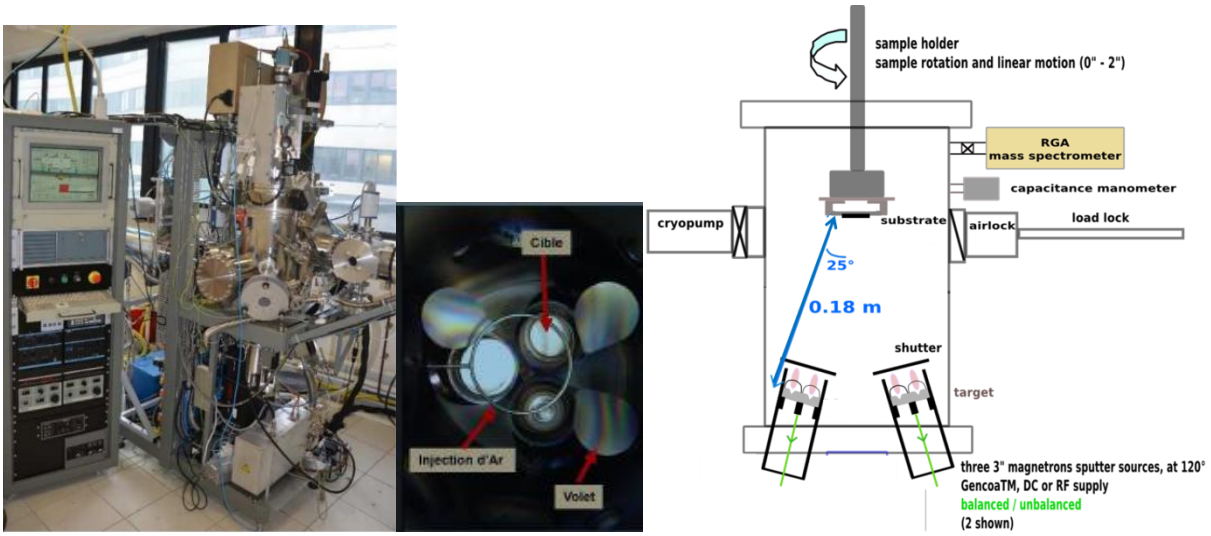


Figure 7 : Photographies du bâti de dépôt «PUMA» utilisé à l'Institut Pprime (a) et du bouquet des 3 magnétrons (b) ; représentation schématique du bâti. (c)

Trois types de revêtements ont été réalisés dans ce travail : des revêtements de titane pur à partir d'une cible commecriale de titane pur (99.995%), des revêtements d'alliages binaires Ti-Nb à partir de la co-pulvérisation de la cible de titane pur et d'une cible commerciale de Nb pur (99.95%) en ajustant les puissances des deux cathodes-magnétrons et des revêtements quaternaires Ti-Nb-Zr-Sn à partir d'une cible alliée de composition chimique Ti-24Nb-4Zr-8Sn (mass.%). En raison de la nature métallique des cibles, la pulvérisation a été effectuée en mode courant continu DC. Une série de tests préliminaires a été réalisée sur substrat de silicium monocristallin (001) dans le but d'optimiser les conditions d'élaboration. Les vitesses de dépôt des couches pures et des couches d'alliages ont été étalonnées par des analyses ex-situ de réflectométrie des rayons X (XRR) pour déterminer l'épaisseur déposée de couches tests de référence d'environ 30 à 40 nm. Nous avons constaté que la vitesse de dépôt suit une évolution linéaire. Des analyses chimiques ex-situ de spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) ont permis de maitriser la stœchiométrie des couches d'alliages binaires Ti-Nb par ajustement de la puissance des deux cibles élémentaires. Les paramètres de dépôt retenus et utilisés dans cette étude pour les trois types de revêtements dont les propriétés structurales et mécaniques ont été caractérisées sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Conditions d'élaboration des revêtements de Ti pur, Ti-27Nb et Ti2448

Type de revêtements	Puissance (W) Cible Ti	Puissance (W) Cible Nb	Pression (Pa)	Débit argon (sccm)	Rotation porte-substrat (tr/min)	Vitesse de dépôt
Ti	300 W	-	**0.26 Pa**	6 sccm	10 rpm	0.46 µm/h
Ti-27Nb	300 W	75 W				0.65 µm/h
Ti-24Nb-4Zr-8Sn	300 W	-				0.86 µm/h

Les films ont été déposés sur la face polie de substrats de silicium monocristallin (100) découpés à partir d'un wafer d'épaisseur 600 µm. Avant chaque introduction dans le bâti de dépôt, les substrats sont nettoyés dans deux bains successifs de quelques minutes chacun, sous ultra-sons. Le premier est réalisé dans un bain d'acétone et le second dans un bain d'éthanol. Un flux d'argon est ensuite utilisé pour sécher les substrats avant qu'ils ne soient introduits dans le bâti.

III. Caractérisation structurale

III.1 Microscopie optique

La microscopie optique est une technique d'imagerie permettant un premier examen métallographique qui présente un intérêt primordial en métallurgie pour contrôler et suivre l'évolution de la microstructure des alliages massifs au cours des différents traitements thermiques et mécaniques, en particulier pour caractériser l'état et la forme des grains ainsi que pour évaluer leur taille. Elle est aussi utilisée pour contrôler l'état de surface du matériau durant la préparation métallographique de surface (présence ou non d'inclusions, de traces de déformation mécanique).

Les micrographies optiques des alliages massifs ont été capturées à l'aide de deux microscopes : l'un de marque LEICA SMRM à platine normale, le second de marque Olympus à platine inversée. Le microscope LEICA permet de faire ressortir de faibles variations de reliefs via un contraste interférentiel. Ils sont tous deux équipés d'une caméra CCD et de plusieurs objectifs avec des grossissements allant de x50 à x1000. L'observation des alliages massifs se faisant par réflexion à leur surface et à l'aide de microscopie optique ayant une profondeur de champ quasiment nulle, la surface des échantillons devra être parfaitement plane et exempte de rayures ou défauts pouvant être introduits au cours de la procédure de préparation de surface (paragraphe I.3) et pouvant gêner l'observation. Le pouvoir de résolution en microscopie optique est essentiellement limité par la longueur d'onde de la lumière visible ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes et peut se révéler insuffisant pour observer une microstructure particulièrement fine. Il est alors nécessaire de passer à la microscopie électronique qui utilise un faisceau d'électrons dont la longueur d'onde associée est beaucoup plus faible.

III.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie qui permet l'observation plus fine de la microstructure (grossissements typiquement jusqu'à x150 000) avec une résolution spatiale pouvant atteindre quelques nm et une profondeur de champ plus importante comparée à celle d'un microscope optique. L'échantillon est placé dans une enceinte sous vide (10^{-4}-10^{-5}Pa) et éclairé par un faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface de l'échantillon. L'imagerie MEB est basée sur l'interaction des électrons primaires avec la matière à analyser (Fig. 8). Sous le bombardement des électrons primaires (accélérés par une tension de 30 kV), des chocs inélastiques avec les atomes de la matière se produisent, suivis par leur ionisation pouvant conduire à la génération d'électrons secondaires (E_c < 50 eV) et de rayonnements X. Des chocs élastiques avec les atomes de la matière conduisent à la génération d'électrons rétrodiffusés (E_c > 50 eV). Différentes imageries peuvent être réalisées selon la nature du signal émis : un contraste

topographique par détection des électrons secondaires, un contraste chimique par détection des électrons rétrodiffusés. Une étude des orientations cristallographiques à partir de l'analyse des électrons rétrodiffusés ainsi que des analyses chimiques à partir des mesures de dispersion d'énergie des rayonnements X (EDS) peuvent également être réalisées dans un MEB et seront présentées par la suite dans ce chapitre.

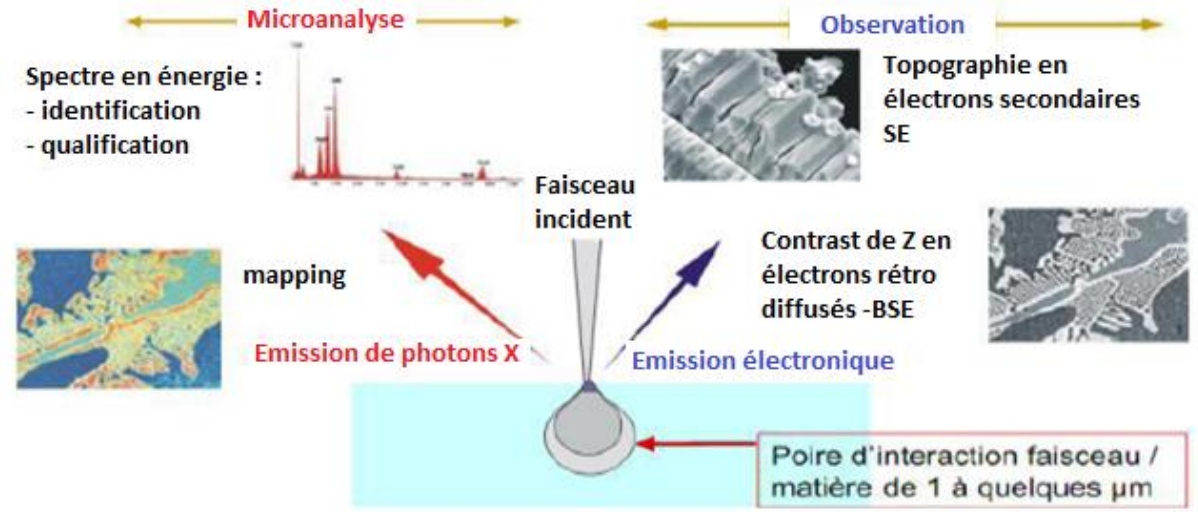


Figure 8 : Principe de l'imagerie en Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'observation des revêtements après dépôt (surfaces et sections fraîchement fracturées) a été effectuée sur un MEB-FEG (canon à émission de champ) de marque JEOL JSM 7100F faisant parti des équipements de la plate-forme CMEBA (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et micro-Analyse) de l'unité mixte de service SCANMAT de l'université de Rennes 1. Il est équipé de détecteurs multiples :

- Détecteur d'électrons secondaires type Everhart-Thornley
- Détecteur d'électrons rétrodiffusés aux faibles angles (SRBEI)
- Détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés in-lens
- Détecteur EDS SDD X-Max 50 mm^2 Oxford Instruments AZtec Energy pour l'analyse chimique des alliages massifs et des revêtements
- Détecteur EBSD AZtec HKL Advanced Nordlys Nano pour l'identification de l'orientation cristallographique des grains des alliages massifs.

III.3 Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)

Le MEB JEOL JSM 7100F utilisé est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) qui a été utilisé pour l'analyse chimique des alliages massifs et des revêtements par microanalyse de l'émission des rayons X. Le spectre X émis par la matière se décompose en un rayonnement de freinage des électrons incidents qui perdent une partie de leur énergie cinétique par collisions avec les atomes de la matière (distribution continue de photons X sur une large gamme d'énergie) et des raies caractéristiques (raies d'énergie discrète et d'intensité variable). Les raies caractéristiques sont générées lors de la désexcitation radiative des atomes par transition électronique faisant suite à l'ionisation de leurs couches électroniques profondes. La position en énergie des raies

caractéristiques du spectre X permet d'identifier la nature des éléments présents et leur intensité dépend de la teneur des éléments constituant la matière. La quantification est définie par le rapport des intensités de la raie caractéristique mesurées sur l'échantillon. Cette technique est un outil de routine qui a permis dans ce travail de vérifier et contrôler la concentration en éléments d'alliages dans les matériaux massifs et revêtements.

III.4 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique communément utilisée pour identifier les phases présentes et analyser leur structure cristallographique par détermination de la distance entre les plans interréticulaires. Elle peut aussi être utilisée pour accéder à des informations quantitatives (texture cristallographique, fraction volumique des différentes phases, état de contrainte,…). Le diffractomètre utilisé au laboratoire de marque Rigaku en configuration Bragg-Brentano θ-2θ (Fig. 9) est équipé d'une source de rayons X à anticathode de cobalt, alimentée par une tension de 20 kV et un courant de 10 mA. Les raies caractéristiques Kα1 (0.178988 nm) et Kα2 sont sélectionnées par un monochromateur en graphite. Le tube à rayons X est fixe, l'échantillon est fixé sur un support motorisé du goniomètre pour le contrôle de l'angle θ et le détecteur à scintillation également motorisé pour le contrôle en 2θ.

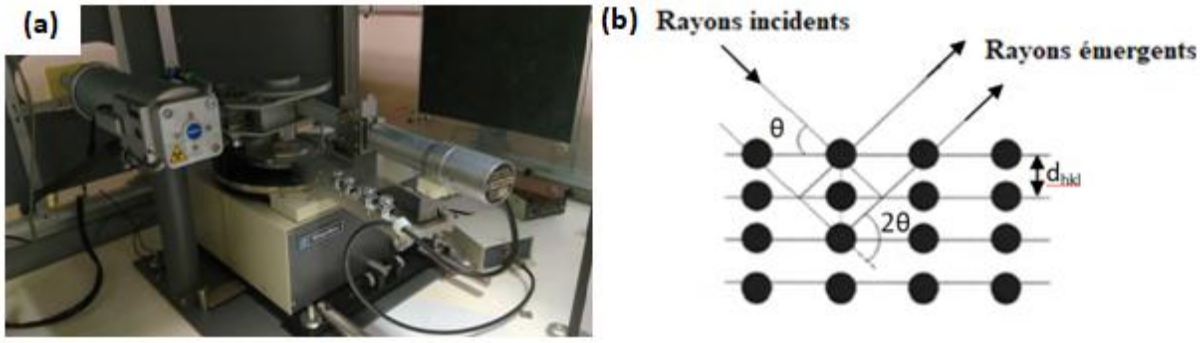


Figure 9 : (a) Photographie du diffractomètre de laboratoire Rigaku, (b) schéma de principe de la diffraction des rayons X (loi de Bragg)

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0.1 Å et 10 Å. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique interagit avec la matière, une partie du faisceau X incident est absorbée et réémise intégralement sans perte d'énergie par les nuages électroniques des atomes, c'est la diffusion cohérente de Thompson ou diffusion élastique. Lorsque les photons X diffusés élastiquement par les nuages électroniques des atomes d'un même cristal sont susceptibles de produire des interférences constructives en raison de la périodicité des entités diffusantes, il y a alors un maximum d'intensité pour le rayonnement X diffusé, c'est le phénomène de diffraction. Le rayonnement X utilisé en radiocristallographie a une longueur d'onde de même ordre de grandeur que les distances interréticulaires d_{hkl} sondées.

La théorie de diffraction est régie 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 θ_{hkl} (Fig. 11b). Cette loi se traduit par la formule suivante :

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

Avec θ_{hkl} l'angle de Bragg
d_{hkl} la distance inter-réticulaire
n l'ordre de diffraction (nombre entier)
λ la longueur d'onde des rayons X.

Les diffractogrammes obtenus donnent l'intensité (nombre de coups) reçue par le détecteur en fonction de l'angle 2θ. La position, l'intensité et la forme des pics de diffraction sont exploitées avec le logiciel X'Pert HighScore Plus. Les pics de diffraction sont indexés en se basant sur la base des données internationale de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data). Les paramètres de maille sont ensuite affinés à l'aide du logiciel CelRef. Les phases présentes dans l'échantillon sont ainsi identifiées, à condition qu'elles soient présentes en quantité suffisante dans la matière (fraction volumique >5%) et que la taille des domaines diffractant ne soit pas trop petite.

III.5 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission (MET) permet d'étudier les propriétés structurales et chimiques de la matière à l'échelle nanométrique, voire sub-nanométrique. Cette technique nous a permis dans ce travail d'étudier les revêtements à l'échelle nanométrique et d'observer leur microstructure très fine, comme leurs grains de taille nanométrique grâce à l'imagerie conventionnelle, et d'identifier les phases présentes à l'aide des diagrammes de diffraction électronique (Fig. 10). Les observations ont été menées sur un MET JEOL JEM-2100 équipé d'une source d'électrons à émission thermique (pointe LaB6) appartenant à la plate-forme Themis de l'unité mixte de service SCANMAT de l'université de Rennes 1. Le faisceau d'électrons primaires ainsi obtenu est accéléré par une tension de 200 kV dans une colonne maintenu sous vide (10^{-7} Pa) et passe à travers un mince échantillon (3 mm de diamètre, épaisseur 20 à 80 nm). Les images MET sont formées sur un écran phosphorescent couplé à une caméra numérique CCD Orius 200D en sélectionnant une partie des électrons (transmis ou diffusés, champ clair ou champ sombre) par le positionnement d'un diaphragme dans le plan focal de la lentille objectif permettant de créer le contraste des images MET. Le microscope est équipé d'un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) utilisé pour les analyses chimiques des revêtements.

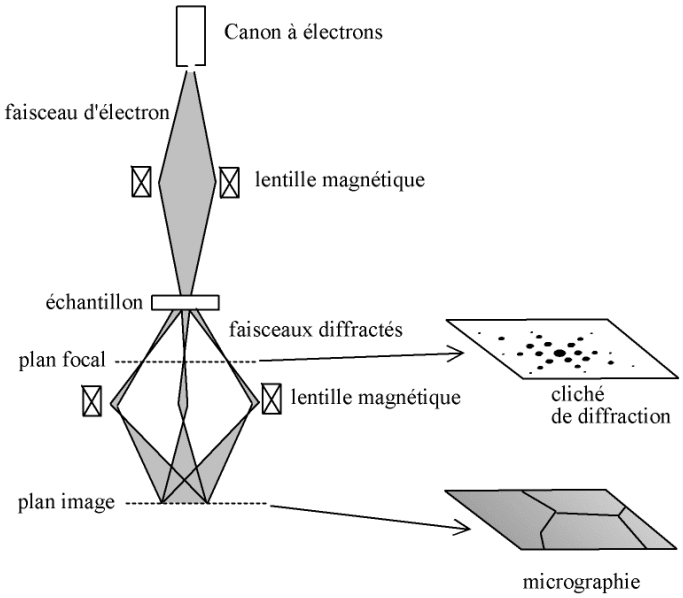


Figure 10 : Formation de l'image en microscopie électronique à transmission (MET)

La faible pénétration des électrons dans la matière nécessite des échantillons de faible épaisseur. Des films minces (épaisseur < 50 nm) ont ainsi été déposés sur des grilles-support MET (diamètre 3 mm) présentant un maillage carré en cuivre recouvert d'une fine membrane de silice SiO_2.

III.6 Microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (AFM) a permis de réaliser des profils de la surface (topographie) des revêtements après dépôt et des alliages massifs pour vérifier leur état de surface avant la caractérisation fine de leurs propriétés structurales (EBSD) et mécaniques (nanoindentation). Une pointe très fine en silicium (rayon 10 nm) supportée à l'extrémité d'un bras de microlevier (cantilever) balaye la surface de l'échantillon. La pointe très proche de la surface subit de la part de celle-ci des forces d'interactions attractives ou répulsives selon la distance pointe-surface, mesurée en suivant la déviation du microlevier à l'aide d'un interféromètre à fibre optique. L'extrémité de la fibre optique est placée à une distance d'environ 50 nm au-dessus du microlevier. La déviation du faisceau lumineux (diode laser) réfléchi sur l'extrémité du microlevier est détectée par une photodiode et traitée comme un signal interférométrique (Fig. 11).

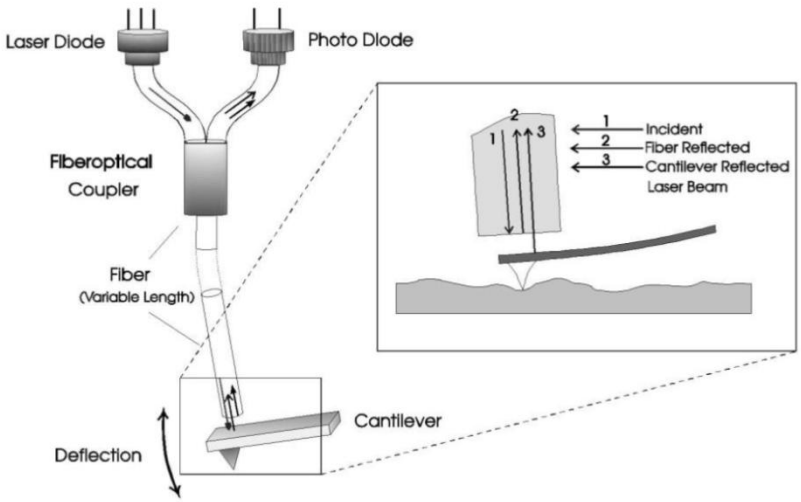


Figure 11 : Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique

Différents modes d'acquisition existent en AFM, les images présentées dans ce travail ont été réalisées en mode « Tapping » qui est le plus couramment utilisé. Le cantilever est mis en mouvement oscillatoire à sa fréquence propre de résonnance (grande amplitude fixe). Dans ce mode, le contact est intermittent, la pointe entre périodiquement en contact avec la surface permettant de réduire les forces de friction. L'échantillon exerce une force d'attraction de type Van Der Waals de courte portée sur la pointe et l'amplitude de l'oscillation change au cours du balayage. Un AFM de marque Bruker a été utilisé pour réaliser les profils de surface de nos échantillons avec une résolution transversale de quelques nanomètres et une résolution verticale de l'ordre du nanomètre.

III.7 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

La technique EBSD (Electron Backscattered Diffraction) repose sur la diffraction des électrons rétrodiffusés par un matériau cristallin placé sous un faisceau électronique focalisé (Fig. 8) et permet de réaliser des cartographies d'orientation cristallographique pour étudier l'orientation cristallographique locale de chaque domaine diffractant à la surface du matériau, la désorientation entre les grains, les systèmes de maclage, ….

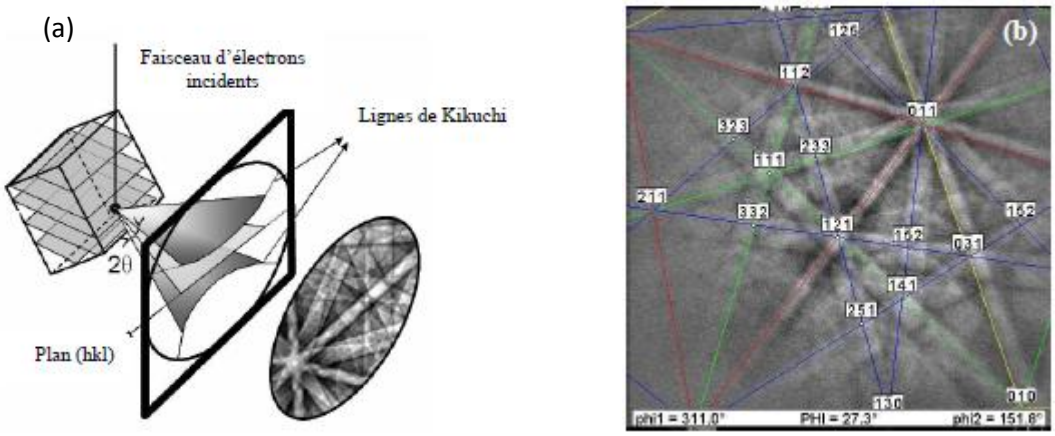


Figure 12 : a) Principe de formation des clichés de kikuchi en EBSD (Brisset 2008) b) indexation des plans diffractants sur le diagramme de Kikuchi.

Pour certaines familles de plans cristallographiques, les électrons rétrodiffusés se retrouvent en conditions de diffraction (loi de Bragg) et forment alors deux cônes de diffraction très ouverts, dits cônes de Kossel (Fig. 12a). L'intersection de ces deux cônes avec un écran phosphorescent engendre deux lignes qui forment une bande de Kikuchi (Fig. 12). La largeur des bandes de Kikuchi est inversement proportionnelle à la distance interréticulaire d_{hkl} de la famille de plans ayant diffractés. Les bandes de Kikuchi correspondant aux plans de bas indices présentant une grande distance inter-réticulaire d_{hkl} sont ainsi plus étroites et mieux définies. L'orientation de la bande de Kikuchi indique l'orientation du plan diffractant et les relations géométriques entre les différentes bandes de Kikuchi provenant de différents plans donnent des informations sur les orientations relatives des plans cristallins. L'observation de bandes de Kikuchi bien définies nécessite que la surface de l'échantillon soit inclinée de 70° par rapport au faisceau incident de façon à recueillir un maximum d'électrons rétrodiffusés. L'ensemble des bandes de Kikuchi obtenues forme un diagramme de Kikuchi (Fig. 12b), qui renseigne donc sur l'orientation cristallographique locale de la zone sondée. L'indexation des clichés de Kikuchi comporte plusieurs étapes; la détection des bandes grâce à la transformée de Hough, le calcul des angles 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). L'ensemble de l'analyse peut s'effectuer rapidement de manière automatique avec des algorithmes de détection des bandes ou d'une manière manuelle. Les données sont acquises grâce au logiciel OIM (Orientation Imaging Microscopy) développé par TSL. Des cartographies d'orientation des grains peuvent alors être obtenues en balayant la surface de l'échantillon. Les résultats sont présentés dans ce travail sous forme de cartographie IPF (Inverse Pole Figure). Les analyses ont été réalisées sous tension d'accélération de 20 kV et à distance de travail de 24 mm. La qualité des clichés de Kikuchi et la fiabilité de l'indexation dépendent fortement de la qualité de la surface de l'échantillon. Il faut en particulier veiller à éliminer tout écrouissage superficiel et à limiter au maximum l'oxydation de la surface.

IV. Caractérisation mécanique

IV.1 Essais de traction conventionnels et cycliques

La caractérisation du comportement mécanique des échantillons massifs a été effectuée lors d'essais de traction sur la machine de traction de laboratoire INSTRON ElectroPulsTM E3000. Les essais de traction permettent de déterminer les caractéristiques mécaniques générales d'un matériau tels que le module élastique *E*, la limite élastique σ_y (y pour « yielding), la résistance mécanique σ_{max} ou encore l'allongement à la rupture *A*. Dans le cas des alliages superélastiques, il est également possible de déterminer la contrainte σ_{SIM} (ou σ_c) qui est la contrainte critique nécessaire pour initier la transformation martensitique.

Pour les matériaux conventionnels, le module élastique est obtenu en mesurant la pente à l'origine de la courbe contrainte-déformation dans le domaine élastique. La déformation se fait de manière élastique jusqu'à une contrainte critique, la limite élastique σ_y à partir de laquelle débute la déformation plastique (Fig. 13a). Dans le cas plus spécifique des alliages superélastiques, la courbe contrainte-déformation présente un comportement particulier qui peut être divisé en quatre domaines représentés sur la figure 13.b. Le domaine I correspond à la déformation élastique de

l'austénite jusqu'à la contrainte critique σ_c. Le domaine II caractérisé par un plateau en contrainte est lié à la transformation martensitique. Le domaine III représente la déformation élastique de la martensite jusqu'à atteindre la limite élastique σ_y et enfin le domaine IV avec la déformation plastique. Ces informations sont accessibles lors d'un essai de traction conventionnel généralement mené jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

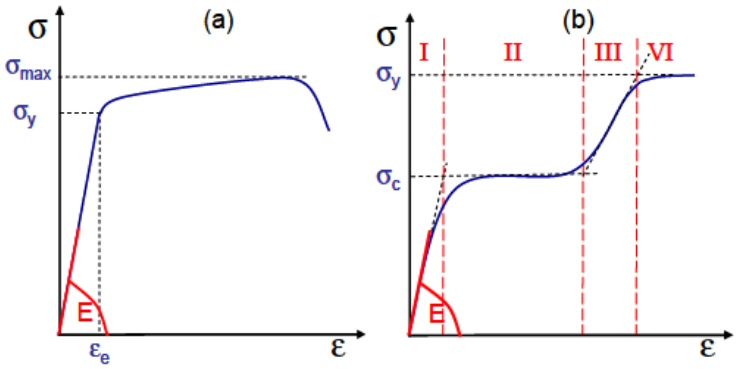


Figure 13 : Schéma illustrant les caractéristiques mécaniques mesurées sur une courbe de traction (a) d'un matériau métallique conventionnel et (b) d'un alliage superélastique (Bertrand 2011).

Les essais de traction cycliques apportent des informations complémentaires aux essais conventionnels : la déformation recouvrable ε_{rec} et la déformation résiduelle ε_{res} dans le cas où la déformation imposée n'est pas totalement réversible peuvent être mesurées à chaque décharge. La déformation totale ε_{tot} imposée à chaque cycle correspond à la somme des déformations recouvrable ε_{rec} et résiduelle ε_{res}. Les essais cycliques sont composés d'une succession de rampes en traction jusqu'à une déformation seuil et sont suivis de décharges jusqu'à un retour à une contrainte nulle (Fig. 14a). Dans cette étude, les cycles choisis se font typiquement par pas successifs de 0.5% pour l'incrémentation de la déformation seuil jusqu'à atteindre la déformation maximale souhaitée.

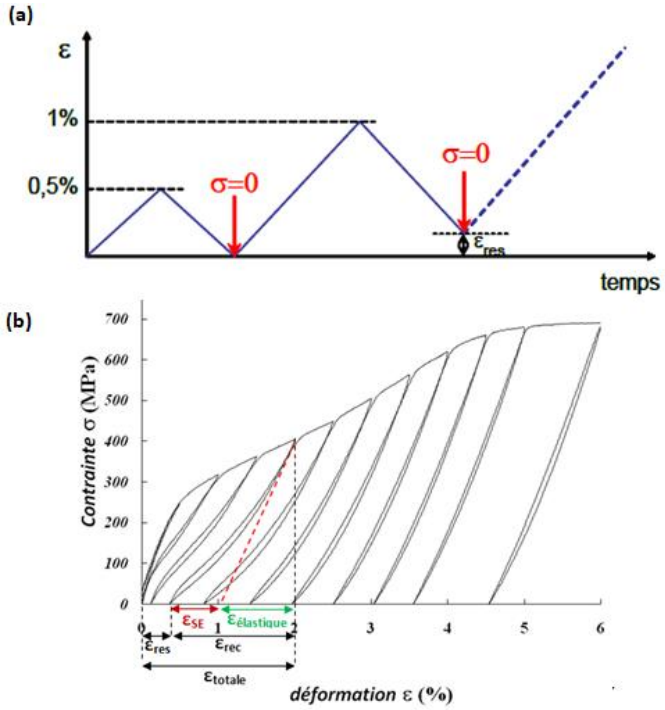


Figure 14 : a) Illustration de la séquence des déformations imposées lors d'un essai de traction cyclique; b) illustration d'un essai de traction cyclique sur une éprouvette en alliage Ti2448.

Lorsque le matériau montre un effet superélastique, la déformation recouvrable ε_{rec} peut être séparée en deux parties en traçant une droite partant du début de la décharge et ayant pour pente la limite élastique (*Grosdidier 2000*). La première partie qui apparait au début de la décharge, correspond au retour élastique conventionnel qui a lieu dans tous les métaux, elle sera notée ε_e tandis que la deuxième partie est liée à la transformation martensitique réversible qui a lieu dans les alliages superélastiques lors du relâchement de la contrainte appliquée et sera indiquée ε_{SE} (Fig. 14b).

Les essais ont été menés sur des éprouvettes de traction normalisées et usinées au Centre Commun de Mécanique (CCM) de l'INSA de Rennes selon les cotes données sur la figure 15. Lors des essais de traction, l'éprouvette est soumise à un taux de déformation de 10^{-4} s^{-1}, conformément à la norme ASTM E 8M-04 (*ASTME 2004*). Un extensomètre de précision positionné sur la partie utile de l'éprouvette mesure la déformation de l'échantillon.

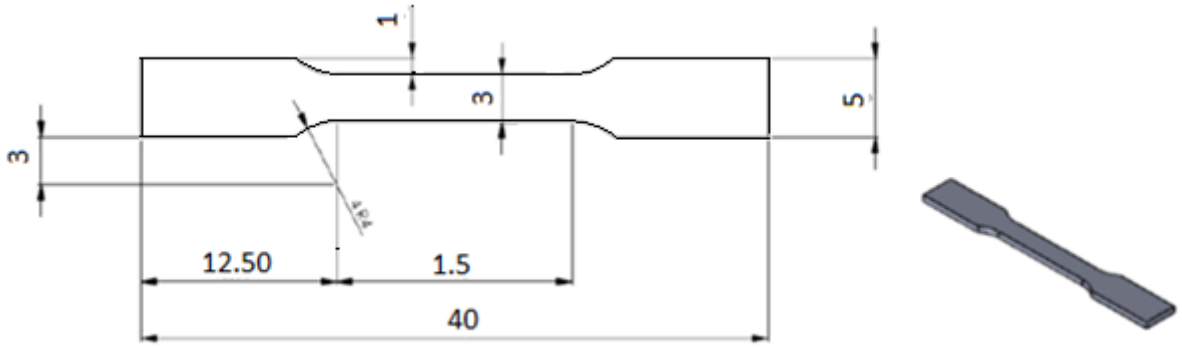


Figure 15 : Plan des éprouvettes de traction

IV.2 Nanoindentation

La nanoindentation (ou l'indentation instrumentée) est une technique couramment utilisée qui permet d'introduire localement et de façon contrôlée de faibles déformations pour caractériser les propriétés mécaniques locales des matériaux massifs et des revêtements à l'échelle nanométrique. Cette technique dérive de l'essai de dureté classique au cours duquel une pointe très dure de géométrie et de propriétés connues, appelée indenteur, pénètre dans un matériau jusqu'à une consigne de charge maximale (F_m) ou de profondeur maximale (h_m). Si le profil de l'indenteur est parfaitement connu, il est alors possible de remonter à l'aire de contact projetée A_c (lorsque l'indenteur est au contact du matériau) sans avoir à observer l'empreinte et donc d'étudier les propriétés mécaniques du matériau indenté en s'affranchissant de l'étape d'observation ; c'est le principe de l'essai d'indentation. L'avantage de pouvoir accéder aux propriétés élastiques et plastiques du matériau sans avoir recourt à l'observation de l'empreinte résiduelle a suscité un engouement certain dans le monde scientifique. L'indentation instrumentée consiste à suivre continûment l'évolution de la charge appliquée *F* sur l'indenteur en fonction de la profondeur de pénétration *h* de l'indenteur au cours du chargement et au cours du déchargement. La force et le déplacement de l'indenteur dans le matériau sont représentés sur une courbe force-pénétration ou courbe charge-déplacement (Fig. 16a). La nanoindentation fait intervenir une surface de contact réduite à des échelles submicrométriques et de très fortes contraintes peuvent ainsi être appliquées sur de très faibles volumes grâce au confinement élastique assuré par l'ensemble de l'échantillon.

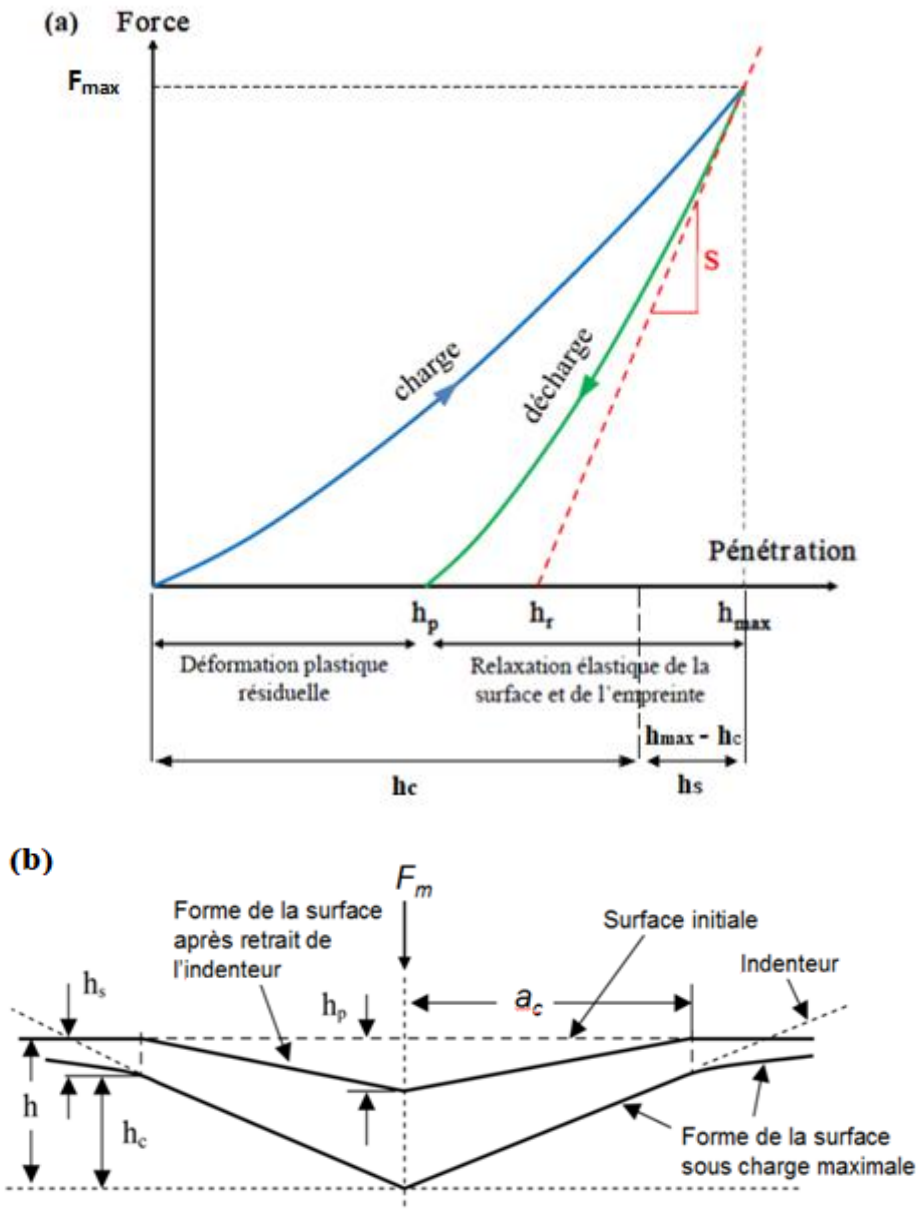


Figure 16 : a) Illustration d'une courbe de force-pénétration enregistrée au cours d'un essai de nanoindentation instrumentée ; b) Représentation schématique de l'enfoncement de l'indenteur sur une surface-échantillon plane.

La courbe de force-pénétration comprend deux parties distinctes : la première est la courbe de charge correspondant au suivi continu de la pénétration de l'indenteur jusqu'à ce qu'il atteigne une charge maximale $F_{m,}$ à une pénétration maximale h_m ; et la deuxième partie est la courbe de décharge correspondant au suivi continu du retrait de l'indenteur. Une courbe de nanoindentation est donc un cycle de charge-décharge, non nécessairement superposées lorsque l'essai laisse une empreinte permanente en surface après retrait total de l'indenteur, on parle de profondeur résiduelle, notée h_p. La profondeur de pénétration totale h_m, et la profondeur de l'empreinte résiduelle h_p sont directement lues sur la courbe de nanoindentation. L'enfoncement de la ligne de contact par rapport à la surface initiale est désigné par h_s (déflexion élastique de la surface sous charge). La profondeur de pénétration sous contact h_c=h_m-h_s, encore appelée profondeur d'indentation vraie et le rayon de contact vrai a_c sont tous deux définis lorsque l'indenteur est au contact du matériau et sont

représentés sur la figure 16b. Ainsi, la quantité h_m-h_p représente la relaxation élastique totale à l'intérieur et à l'extérieur de l'empreinte au cours de la décharge. Tout le challenge repose sur la distinction entre la relaxation ayant lieu sous l'empreinte et celle liée à la relaxation de surface. Autrement dit la difficulté majeure consiste à déterminer la profondeur sous contact h_c.

Les relations de contact élastique entre deux matériaux axisymétriques établies par Hertz (*Hertz 1882*) et Sneddon (*Sneddon 1965*) ont permis de montrer que lors d'un essai d'indentation la force *F* et la profondeur de pénétration *h* sont reliées de la façon suivante :

$$F = 2\,E^*\,h\,a_c\ = 2\,E^*\,h\,\sqrt{\frac{A_c}{\pi}}$$

avec E^* le module élastique apparent mesuré en indentation, appelé module réduit ou module équivalent. En dérivant cette expression par rapport à *h*, on accède à la raideur S du contact entre un indenteur axisymétrique et une surface plane, c'est-à-dire à la pente initiale de la tangente à la courbe de décharge (*Sneddon 1965*):

$$S = \frac{dF}{dh} = 2\,E^*\sqrt{\frac{A_c}{\pi}}$$

La relation de Sneddon a été généralisée plus tard aux indenteurs de géométrie non-axisymétrique en introduisant un facteur correctif β qui tient compte de la forme de l'indenteur (*King 1987*) et dont les valeurs sont encore discutées aujourd'hui :

$$S = \frac{dF}{dh} = 2\,\beta\,E^*\sqrt{\frac{A_c}{\pi}}$$

Il est donc possible à l'aide de cette relation et à partir de la courbe de décharge supposée parfaitement élastique d'extraire la dureté *H* et le module d'Young *E* du matériau indenté :

$$H = \frac{F}{A_c}$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-{\nu_i}^2}{E_i}$$

Avec E, ν, E_i, ν_i, module d'Young et coefficient de Poisson du matériau indenté et de l'indenteur respectivement. Ainsi, le dépouillement d'une courbe de nanoindentation donne accès aux caractéristiques mécaniques du matériau indenté, à savoir la dureté *H* et le module d'Young *E*. L'évaluation de ces deux grandeurs nécessite de connaitre *F* et *S* qui sont directement déterminées sur la courbe de nanoindentation et l'aire de contact projetée sous charge A_c qui ne peut être directement lue sur la courbe de nanoindentation.

L'aire de contact projetée A_c représente donc le paramètre clé de l'analyse mécanique d'un matériau par essai de nanoindentation. Lorsque le profil exact de l'indenteur est parfaitement connu, il est alors possible de déterminer l'aire de contact projetée A_c en évaluant la hauteur sous contact à charge maximale h_c et à partir de relations géométriques. Ainsi, plusieurs modèles ont vu le jour dans la littérature et différentes méthodes de dépouillement ont été proposées. Dans ce travail de thèse, on s'attache à la méthodologie développée par Oliver & Pharr qui repose sur une analyse de la courbe de décharge supposée élastique, pour remonter à l'aire de contact projetée sous charge A_c puis extraire les valeurs de la dureté *H* et du module d'Young *E* à partir de la courbe de nanoindentation (*Oliver 1992*).

A partir de l'observation des données expérimentales d'indentation menées sur un grand nombre de matériaux, Oliver et Pharr montrent que les courbes de décharge sont rarement parfaitement linéaires, même au cours du stade initial de la décharge et ils montrent que la courbe de décharge peut être décrite par une loi puissance de type (*Oliver 1992*):

$$F = B\ (h - h_p)^m$$

Avec *B* et *m* des constantes ajustables en fonction des données expérimentales. En dérivant cette expression par rapport à *h*, on accède à la raideur de contact *S* :

$$S = \frac{dF}{dh} = B\ m\ (h - h_p)^{m-1}$$

Pour déterminer l'aire de contact projetée A_c il est nécessaire de déterminer au préalable la profondeur de contact sous charge $h_c = h_m - h_s$. Pour cela, Oliver et Pharr ont supposé que la déflexion élastique de la surface sous charge h_s est de nature parfaitement élastique et ont ainsi relié la profondeur de contact sous charge h_c à la raideur du contact *S* (*Oliver 1992*):

$$h_c = h_m - \alpha \frac{F_m}{S} = h_m - \alpha\ (h_m - h_r)$$

Avec α un coefficient prenant en compte la géométrie de la pointe qui prend la valeur de 1 pour un indenteur plat et la valeur de 0.75 pour un indenteur sphérique ou parabolique. La méthode d'Oliver et Pharr se place donc dans l'hypothèse d'un matériau homogène, élastoplastique linéaire avec un comportement plastique du matériau indenté de type « sink-in ». Par ailleurs, la géométrie réelle de l'indenteur, c'est-à-dire la fonction d'aire de l'indenteur $A_c\ (h_c)$, a été préalablement déterminée au cours de l'étalonnage de la pointe lors des essais de nanoindentation à différentes charges sur un morceau de silice fondue de référence, pour lequel le module d'Young est isotrope, indépendant de la profondeur et connu (72 GPa) et le coefficient de Poisson est également connu (0.17). Une fois que la profondeur de contact sous charge h_c est déterminée pour le matériau indenté, il est alors possible de remonter à l'aire de contact projetée sous charge A_c via la fonction d'aire de l'indenteur $A_c\ (h_c)$ et d'en déduire par la suite la dureté *H* et le module d'Young *E* du matériau étudié.

Tableau 3 : Aires projetées A_c et facteurs de correction géométrique pour différentes géométries d'indenteurs (Fischer-Cripps 2011)

Indenter type	Projected area	Semi- angle θ (deg)	Effective cone angle α (deg)	Intercept factor ε	Geometry correction factor β
Sphere	$A \approx \pi 2Rh_c$	N/A	N/A	0.75	1
Berkovich	$A = 3\sqrt{3}{h_c}^2 \tan^2\theta$	65.27°	70.3°	0.75	1.034
Vickers	$A = 4{h_c}^2 \tan^2\theta$	68°	70.3°	0.75	1.012
Knoop	$A = 2{h_c}^2 \tan\theta_1 \tan\theta_2$	$\theta_1 = 86.25°$ $\theta_2 = 65°$	77.64°	0.75	1.012
Cube corner	$A = 3\sqrt{3}{h_c}^2 \tan^2\theta$	35.26°	42.28°	0.75	1.034
Cone	$A = 4{h_c}^2 \tan^2\alpha$	α	α	0.727	1

Les essais de nanoindentation ont été effectués avec le Nano Hardness Tester (NHT) de la société CSM-Instruments (Centre Suisse de Microtechnique), devenue Tritec lors de son rachat par la société Anton Paar (Fig. 17). La mesure du déplacement se fait par deux capteurs capacitifs avec une précision de l'ordre de 0.004 nm pour des déplacements ne pouvant dépasser 200 µm. La mesure de la force se fait avec une résolution de 0.04 µN et la gamme d'efforts applicables s'étend de 0.1 mN à 500 mN. Le NHT est posé sur une table anti-vibratoire qui permet d'amortir efficacement les vibrations extérieures. Une table motorisée en X-Y permet de déplacer l'échantillon sous l'indenteur et de réaliser des réseaux complexes de nanoindentations à différentes charges sur des aires de plusieurs mm^2. Lors de l'essai de nanoindentation, la tête de mesure approche la surface jusqu'à ce que la bague (8 mm de diamètre) qui sert de référence au déplacement entre en contact de l'échantillon. Puis l'indenteur est amené au contact de l'échantillon à une vitesse d'approche de 800 nm/min. L'essai d'indentation commence lorsque le système détecte une variation de pente de la courbe déplacement-temps. Les essais de nanoindentation sont programmés en force maximale appliquée F_m et réalisés à durées de charge et de décharge constantes (30 sec) quelle que soit la charge maximale programmée avec une rampe linéaire de force. Différents indenteurs ont été employés dans ce travail : un indenteur Berkovich et trois indenteurs sphériques de rayons 10, 50 et 200 µm.

La table motorisée permet également de placer l'échantillon sous le microscope optique, sous le microscope confocal ou sous le microscope à force atomique (AFM) (Fig.17). Le microscope optique permet de repérer la zone à indenter et d'observer l'échantillon après indentation pour une vérification rapide de l'exécution des matrices d'essais programmées. L'AFM permet de contrôler l'état de surface de la zone à indenter avant les essais puis d'imager l'empreinte après indentation.

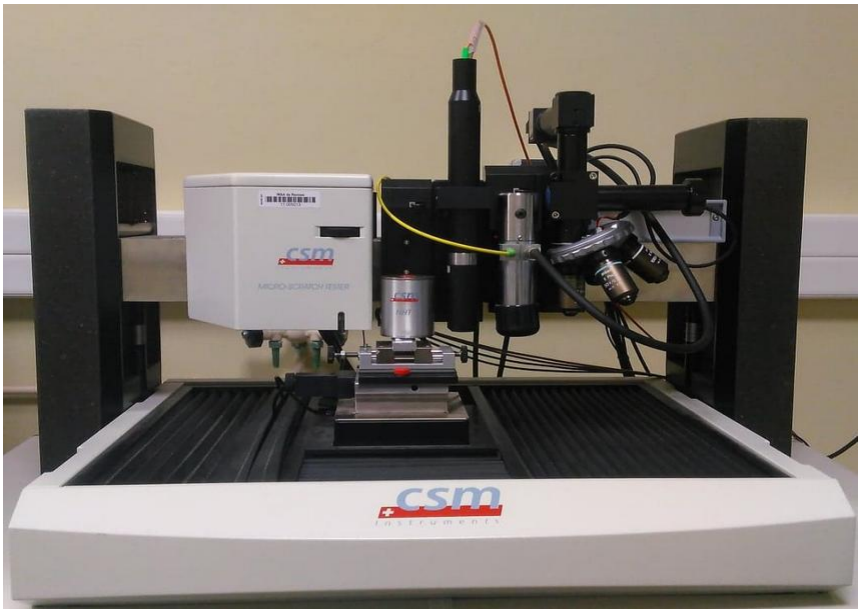


Figure 17 : Photographie de la plateforme Nano Hardness Tester de CSM Instruments couplée à un microscope optique, à un AFM, à un microscope confocal et à une machine de micro-rayage.

Chapitre III : Etat métallurgique et mécanique des alliages massifs étudiés

I. Introduction 79

II. Caractérisation microstructurale 80

III. Caractérisation mécanique à l'échelle macroscopique.....82

III.1 Essais de traction conventionnels 82

III.2 Essais de traction cycliques 84

IV. Caractérisation mécanique à l'échelle locale 88

IV.1 Evaluation de la superélasticité par nanoindentation 88

IV.2 Essais cycliques de nanoindentation..... 90

IV.3 Essais simples de nanoindentation 94

IV.4 Effet de la géométrie de l'indenteur sur la réponse superélastique 102

V. Conclusion.....108

I. Introduction

Les alliages actuellement utilisés pour leurs propriétés superélastiques dans la fabrication des dispositifs médicaux spécifiques sont les alliages de Nitinol (NiTi). Leurs remarquables propriétés de performances superélastiques font de ces alliages la référence en termes d'effet superélastique et sont étudiés en tant que telle dans ce chapitre. Les alliages Ti-27Nb et Ti-24Nb-4Zr-8Sn (noté Ti2448) font partie des alliages β-métastable uniquement composés d'éléments biocompatibles dont la composition chimique et les traitements thermomécaniques ont été optimisés pour qu'ils puissent présenter une transformation de phase induite par la contrainte, et donc un effet superélastique. Cette famille d'alliages représente une alternative prometteuse aux alliages NiTi dont l'emploi reste toujours controversé en raison de leur forte concentration de nickel, élément fortement allergisant et présumé toxique, et en raison de leur comportement fragile (rupture intempestive). Dans cette étude, les propriétés des alliages superélastiques Ti-27Nb et Ti2448 sont étudiées et comparées à celles des alliages NiTi. Le titane de pureté commerciale CP-Ti est lui aussi étudié dans ce travail et représente un matériau métallique de référence au comportement élasto-plastique conventionnel, c'est à dire sans effet superélastique.

L'alliage NiTi superélastique et le titane pur commercial CP-Ti sont investigués à partir de leur état tel que nous l'avons reçu du fournisseur, puisque c'est dans cet état qu'on les trouve sur le marché et qu'ils sont le plus souvent utilisés. Notons tout de même que ces alliages ont été découpés et leurs surfaces préparées par polissage mécanique et attaque chimique selon la procédure détaillée dans le chapitre 2. Les lingots d'alliages Ti-27Nb et Ti2448 ont été élaborés au laboratoire et ont subi un traitement d'homogénéisation suivi d'une trempe, puis un traitement de mise en forme et enfin un recuit de recristallisation suivi d'une trempe dont les détails ont été présentés dans le chapitre précédent. Cette procédure permet de retenir la phase β à température ambiante et de promouvoir par la suite un effet superélastique. Elle permet également de contrôler dans une certaine mesure la taille de grains afin d'obtenir une taille de grain adaptée à l'étude locale des propriétés mécaniques de grains individuels par nanoindentation (qui sera l'objet du chapitre suivant). La surface des alliages du laboratoire a été également préparée selon la procédure décrite dans le chapitre 2.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation systématique des trois alliages de l'étude et du Ti pur dans le but de confirmer que les compositions chimiques choisies pour les trois alliages (Tab. 1) sont bien celles d'alliages présentant un effet superélastique à température ambiante. Les propriétés microstructurales des quatre matériaux ont été analysées par microscopie optique et diffraction des rayons X. Leur comportement mécanique a été caractérisé lors des essais de traction simples et cycliques. L'objectif de cette première partie est de présenter les caractéristiques générales (structurales et mécaniques) de ces matériaux, avant d'évaluer leurs propriétés mécaniques à l'échelle locale par la nanoindentation dans la seconde partie de ce travail. Nous montrerons que l'effet superélastique existe bien à l'échelle locale et sous des conditions de chargement complexes qui sont liées à l'essai de nanoindentation, et qu'il peut donc être caractérisé lors des essais de nanoindentation en adaptant les conditions de sollicitation à chaque matériau.

Tableau 1 : Compositions chimiques des alliages de l'étude mesurées par EDS.

Alliage	Elément	% massique	% atomique
NiTi	**Ti**	45.6	50.7
	Ni	54.4	49.3
Ti2448	**Ti**	64.5	78.7
	Nb	23.5	14.8
	Zr	3.8	2.4
	Sn	8.2	4.1
Ti-27Nb	**Ti**	58.2	73
	Nb	41.8	27

II. Caractérisation microstructurale

Les micrographies optiques de la figure 1 révèlent la microstructure des matériaux de l'étude. Les trois alliages présentent une microstructure homogène, constituée de grains équiaxes avec un diamètre moyen de l'ordre de 60 µm pour le NiTi ; 50 µm pour le Ti-27Nb et 80 µm pour le Ti2448. Les métallographies ne montrent pas de structure en fines aiguilles caractéristique de la martensite α″, confirmant l'absence de transformation martensitique lors de la trempe. La micrographie optique du CP-Ti fait apparaitre des grains équiaxes de 100 à 400 µm de diamètre avec différents contrastes de grains et de joints de grains.

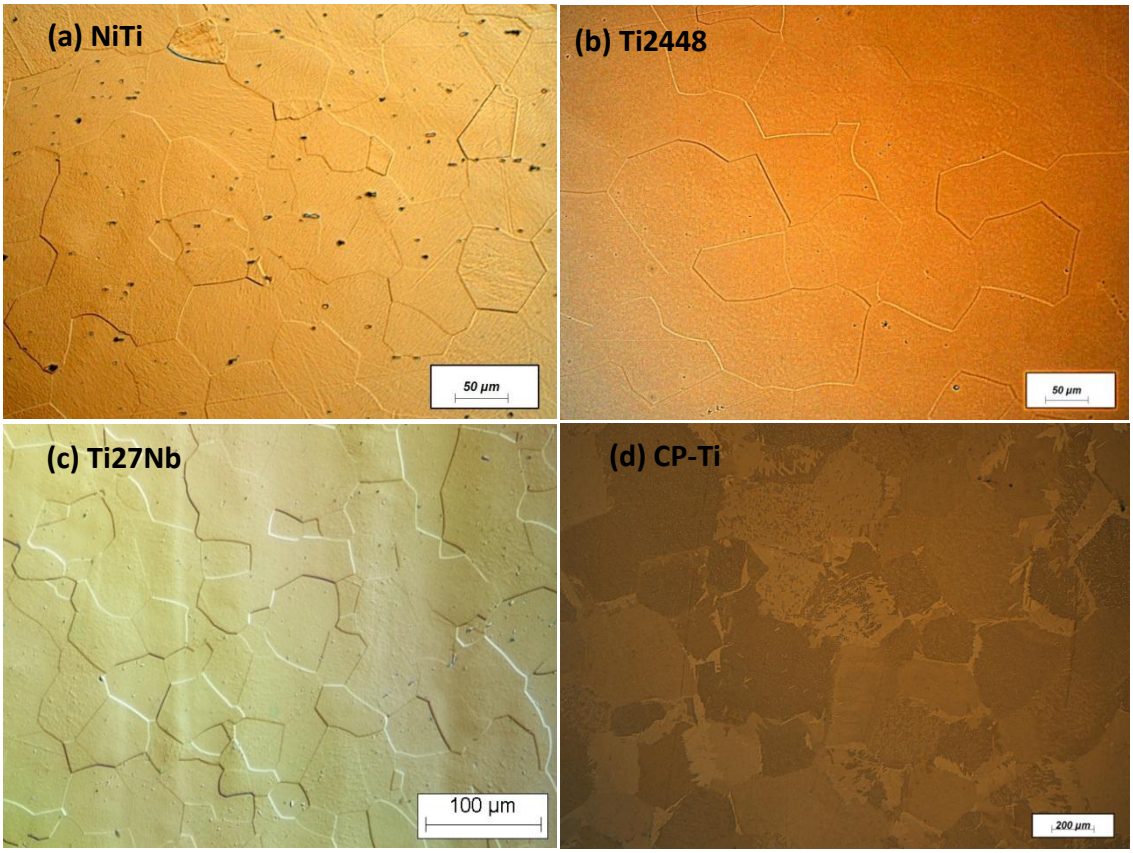


Figure 1 : Micrographies optiques des alliages de l'étude: (a) NiTi, (b) Ti2448, (c) Ti-27Nb, (d) CP-Ti.

L'étude par diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases présentes dans chacun des quatre matériaux, ainsi que d'évaluer leurs paramètres de maille. Les diffractogrammes associés à chaque matériau sont visibles sur la figure 2.

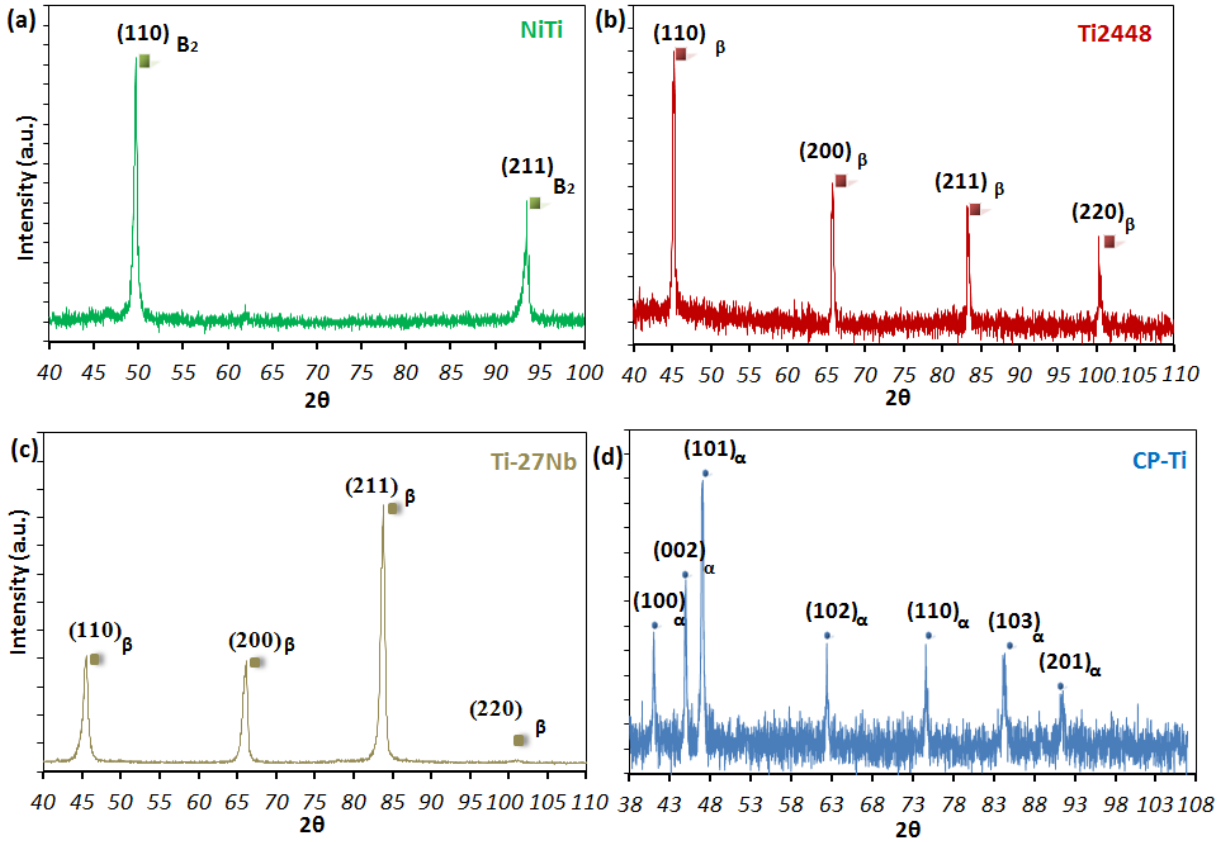


Figure 2 : Profils de diffraction des rayons X : (a) NiTi, (b) Ti2448, (c) Ti-27Nb, (d) CP-Ti.

Les profils DRX ont permis de confirmer que les alliages élaborés au laboratoire Ti-27Nb et Ti2448 présentent une structure monophasée β (cubique centrée). La composition chimique de ces alliages et le traitement thermomécanique appliqué ont permis de retenir la phase β à température ambiante en s'affranchissant de la formation de martensite et de phase α lors de la dernière étape de refroidissement par trempe à l'eau depuis le domaine β haute température. Nous observons la présence de nombreuses réflexions correspondant aux contributions majeures des fiches de référence JCPDS d'une poudre de titane β indiquant la faible texture de nos alliages. Le profil DRX du NiTi montre une microstructure constituée uniquement de la phase austénitique B2 (cubique centrée ordonnée) avec l'absence de toute réflexion liée à la martensite B19' ce qui est en accord avec les observations de microscopie optique. Les pics observés dans la gamme angulaire étudiée correspondent aux réflexions (110) et (211) qui sont les contributions majoritaires attendues en référence à la fiche JCPDS d'une poudre de NiTi B2. Le diffractogramme du CP-Ti confirme que l'échantillon possède une structure α (hexagonale) qui est la phase stable du titane pur à température ambiante. Les nombreux pics observés correspondent aux réflexions attendues sur les divers plans d'un échantillon polycristallin de phase α et témoignent ici aussi de la faible texture de notre échantillon de titane pur.

Les pics correspondant aux réflexions sur les différentes familles de plans réticulaires sont fins et bien définis pour chaque matériau, et nous ont permis d'évaluer les paramètres de maille de chaque phase à l'aide du logiciel CellRef. Les paramètres de maille ainsi calculés sont en bon accord

avec les valeurs issues de la littérature relevées pour les mêmes structures cristallographiques observées dans les mêmes matériaux (Tab. 2).

Tableau 2 : Microstructure de chaque alliage et paramètres de maille de la phase correspondante calculés et extraits des travaux de la littérature.

Matériau	Phase	Paramètres de maille			
		Calculés		Extraits de la littérature	
		a (nm)	c (nm)	a (nm)	c (nm)
NiTi	B2(C.C.ordonné)	0.3006		0.3007 (Khalil 2004) 0.3015 (*Mao 2010*) 0.3014 (Héraud 2016)	
Ti2448	β (C.C)	0.3298		0.3299 (*Hao 2006*) 0.3292 (Yang 2015b)	
Ti-27Nb	β(C.C)	0.3281		0.3286 (*Kim 2006a*) 0.3287 (Ramarolahy 2012b)	
CP-Ti	α (hexagonal)	0.2951	0.4685	0.295nm (*Boyer 1994*, Leyens 2005)	0. 4682 (Boyer, Leyens)

III. Caractérisation mécanique à l'échelle macroscopique

III.1 Essais de traction conventionnels

Des essais de traction conventionnels ont été menés jusqu'à rupture des éprouvettes de nos quatre matériaux. Les courbes de contrainte-déformation sont présentées sur la figure 3 et les caractéristiques mécaniques générales extraites de ces courbes sont regroupées dans le tableau 3.

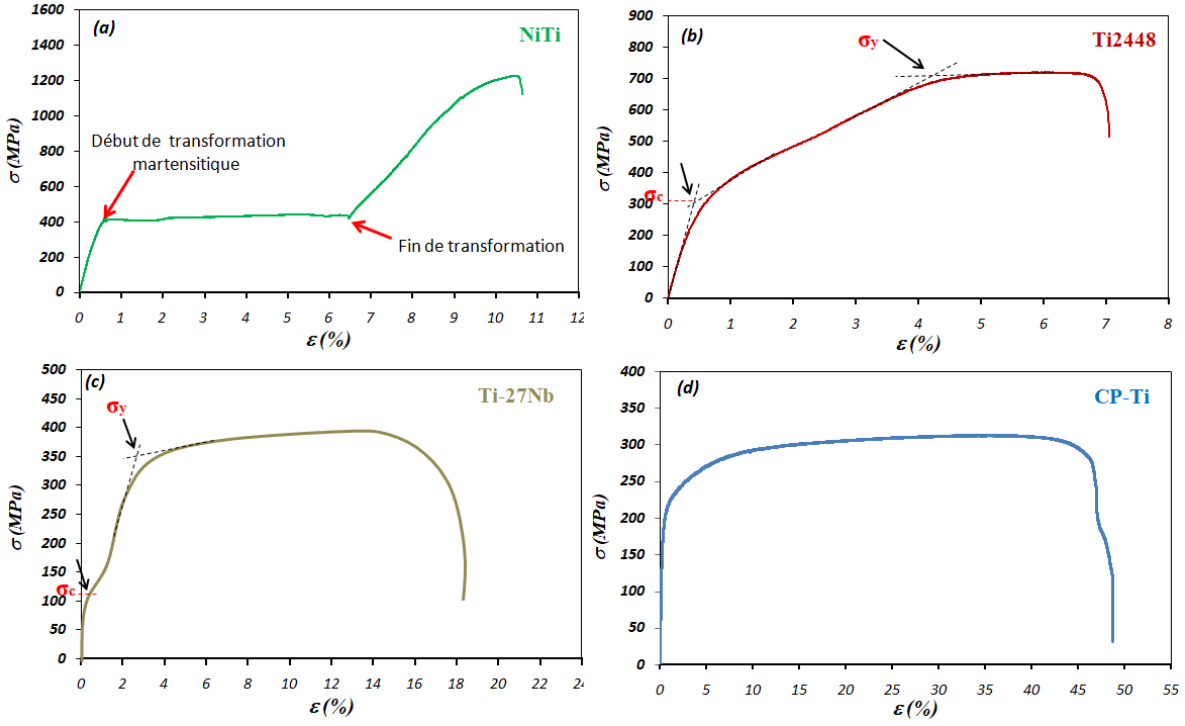


Figure 3 : Courbes de contrainte-déformation des alliages de cette étude : (a)NiTi, (b) Ti2448, (c) Ti-27Nb, (d) CP-Ti.

La courbe de contrainte-déformation du CP-Ti montre une réponse mécanique classique avec un premier domaine linéaire jusqu'à 0.3% de déformation, correspondant à la déformation élastique, suivie d'un large domaine de déformation plastique avec un allongement à la rupture situé au-delà de 40% de déformation attestant du caractère très ductile du titane pur et plus généralement des métaux purs.

Comme discuté dans le chapitre 1, les courbes de contrainte-déformation des alliages superélastiques Ti-27Nb et Ti2448 présentent un comportement non linéaire avec deux ruptures de pente successives (« double yielding »). En ce qui concerne le NiTi, on retrouve son comportement très particulier marqué par un très long plateau de déformation (de 0.5% à 6.5%) à contrainte constante correspondant à la transformation de l'austénite B2 en martensite B19'. Le plateau suit un premier domaine linéaire correspondant à la déformation élastique de l'austénite B2 et précède un second domaine linéaire correspondant à la déformation élastique de la martensitique B19'. La contrainte critique σ_c nécessaire pour initier la transformation martensitique est de 410 MPa. On note un allongement à la rupture relativement important (10.6 %) pour l'alliage NiTi qui est toutefois uniquement lié à son remarquable effet superélastique avec la transformation martensitique qui accommode plus de 6% de la déformation imposée (longueur du plateau), puis avec l'importante déformation élastique de la martensite B19' qui s'étend quasiment jusqu'à la rupture du matériau. Bien que cet alliage présente une importante déformation élastique du fait de sa superélasticité, on retrouve le caractère fragile du NiTi qui ne présente quasiment pas de déformation plastique.

Les alliages Ti2448 et Ti-27Nb présentent un comportement non linéaire assez similaire, moins marqué que dans le cas du NiTi et typique des alliages β-métastable superélastiques. L'importance de l'inflexion entre les deux ruptures de pente qui atteste de la transformation de l'austénite β en martensite α'' est plus ou moins marquée selon la composition, l'état métallurgique et la texture de l'alliage. Des essais de traction sur des échantillons de Ti2448 monocristallins montrent que selon l'orientation cristallographique de l'austénitique β par rapport à la direction de sollicitation, des comportements mécaniques très différents ont été obtenus : un plateau de déformation à contrainte constante a été observé sur près de 2.5% de déformation lorsque le cristal est sollicité en traction dans la direction <110> alors qu'une déformation élastique linéaire a été observée dans la direction <100>, démontrant ainsi la grande anisotropie superélastique de cet alliage (*Zhang 2011b*). La contrainte critique σ_c pour initier la transformation martensitique dans nos alliages polycristallins est de 310 GPa et 120 GPa respectivement pour le Ti2448 et le Ti-27Nb. Le Ti-27Nb présente une élongation à rupture élevée (18%) avec une déformation plastique avant rupture importante. Le Ti2448 montre une élongation à rupture moyenne (7%) avec une déformation plastique avant rupture relativement importante.

Tableau 3 : Caractéristiques mécaniques des alliages étudiés.

Alliage	Elongation à la rupture (%)	Contrainte maximale (MPa)	σ_c (MPa)	Module d'Young (GPa)
NiTi	10,6	1230	410	89
Ti2448	7	720	310	58
Ti-27Nb	18	380	120	52
CP-Ti	48	310	-	120

Pour les alliages superélastiques, nous avons reporté le module d'Young de la phase austénitique à partir de la mesure de la pente à l'origine des courbes contrainte-déformation. Les modules d'Young des alliages β-métastable, 52 GPa et 58 GPa respectivement pour le Ti-27Nb et le Ti2488 sont faibles comparés à ceux du NiTi (89 GPa) et du CP-Ti (120 GPa). Le module d'Young mesuré dans les alliages β-métastable est généralement bien plus faible que celui des autres familles d'alliages de titane et que celui des matériaux métalliques utilisés comme substituts osseux (aciers, Ti6Al4V, alliages base Co-Cr) (*Geetha 2009, Cordeiro 2017*), ce qui constitue un atout indéniable en terme de biocompatibilité mécanique pour les applications dans le domaine de l'implantologie et qui permettrait d'éviter l'affaiblissement des tissus osseux, généralement constaté autour de l'implant en lien avec une trop grande différence de module d'élastique entre l'implant métallique et les tissus osseux environnants (phénomène de stress shielding).

III.2 Essais de traction cycliques

Des essais de traction cycliques ont été réalisés pour évaluer la déformation recouvrable qui ne peut pas être observée sur une courbe contrainte-déformation d'un essai de traction conventionnel mené jusqu'à rupture. A chaque nouveau cycle, la déformation maximale appliquée est incrémentée de 0.5% et le couple contrainte-déformation est mesuré continûment à la charge et à la décharge. A chaque cycle, la déformation recouvrable est évaluée à partir de la courbe de décharge. Les essais cycliques permettent de vérifier l'origine du plateau de contrainte ou de l'inflexion observée lors des essais conventionnels ; ils sont particulièrement pertinents pour caractériser la superélasticité puisqu'ils mettent en évidence certaines spécificités des matériaux superélastiques, à savoir la très grande déformation recouvrable et non linéaire, ainsi que la non-superposition de la courbe de décharge lors de la charge suivante (présence d'une hystérésis). Les courbes de traction cycliques pour les quatre matériaux de l'étude sont présentées sur la figure 4.

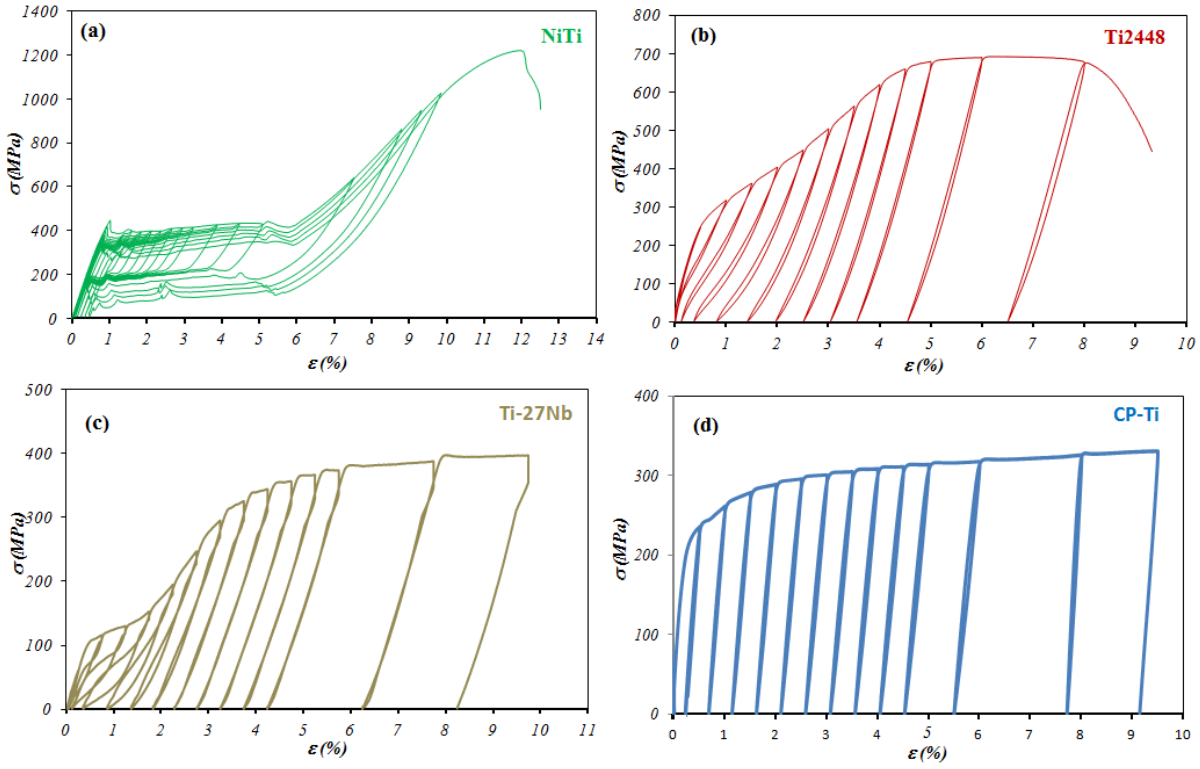


Figure 4 : Courbes de traction cycliques des quatre matériaux de l'étude : (a) NiTi, (b) Ti2448, (c) Ti-27Nb, (d) CP-Ti.

L'essai cyclique réalisé sur le CP-Ti montre une réponse mécanique élasto-plastique tout à fait typique des matériaux métalliques conventionnels avec une courbe de décharge parfaitement linéaire associée à la relaxation purement élastique du titane pur. La déformation ainsi recouvrée à chaque décharge est restreinte et constante (0.3% de déformation réversible) et sa valeur correspond à la limite d'élasticité (ou seuil de plasticité) mesurée lors du premier chemin de chargement du CP-Ti. La déformation plastique permanente mesurée à chaque décharge croit au cours des cycles et donc avec l'incrémentation de la déformation maximale appliquée. A chaque cycle, la courbe de charge se superpose en tout point à la courbe de décharge précédente sans aucun phénomène d'hystérésis apparent, confirmant que la faible déformation recouvrée à chaque décharge est entièrement due à la relaxation élastique (déformation réversible) du matériau.

L'essai cyclique du NiTi transcrit une superélasticité parfaite de l'alliage jusqu'à 8% de déformation maximale imposée, traduite par une déformation recouvrable totale à chaque décharge avec une remarquable hystérésis qui s'étend sur tout le domaine de déformation du matériau. L'hystérésis est marquée par un plateau long et plat de transformation martensitique à la charge qui se développe autour des 410 MPa et un plateau de transformation inverse à la décharge autour des 200 MPa, dont la longueur atteste que la plus grande partie de la déformation imposée est accommodée par la transformation martensitique réversible, le restant étant accommodé de part et d'autre des plateaux par la déformation élastique de l'austénite B_2 puis celle de la martensite B19'. On note l'absence de déformation plastique sur les huit premiers pourcentages de déformation imposée. Au-delà, une faible déformation résiduelle permanente apparait avec l'augmentation de la déformation imposée mais reste très minoritaire (<0.5%) jusqu'à la rupture du NiTi observée à 11% de déformation imposée.

Les essais cycliques réalisés sur les alliages β-métastable, Ti2448 et Ti-27Nb, montrent une déformation recouvrable qui augmente lors des premiers cycles jusqu'à ce que la déformation maximale imposée atteigne la fin de la première inflexion associée à la fin du palier de transformation martensitique. Les courbes de charge et de décharge présentent un comportement non linéaire flagrant avec une non-superposition de la courbe de décharge lors de la charge suivante, et avec formation d'une hystérésis caractéristique de la transformation martensitique dans les alliages β-métastable. Au-delà de cette première inflexion, le phénomène d'hystérésis diminue et une déformation résiduelle subsiste à la décharge et augmente avec la déformation maximale imposée. Les mécanismes responsables de la déformation permanente et généralement invoqués dans les alliages de titane β-métastable sont les mécanismes de plasticité avec la formation et le glissement de dislocations et/ou l'activation de systèmes de maclage, ainsi que l'inhibition d'une partie de la transformation de phase inverse en raison de la présence des défauts de plasticité (*Bertrand 2011*). Leur apparition et leur contribution grandissante permettent de prévenir de l'approche de la rupture du matériau ; ce qui n'est pas le cas du NiTi qui ne présente pas de plasticité. On note dans le cas des deux alliages de laboratoire que la contrainte critique σ_c nécessaire à initier la transformation martensitique est inférieure à la contrainte critique pour initier la déformation plastique et que leur comportement mécanique est tout à fait typique des alliages de titane β-métastable présentant un effet superélastique intéressant.

L'évolution de la déformation recouvrable et l'évolution de la déformation résiduelle sont présentées sur la figure 5 en fonction de la déformation maximale imposée pour les quatre matériaux de l'étude. On retrouve le comportement très particulier du NiTi avec une superélasticité parfaite marquée par une déformation recouvrable totale qui implique une réversibilité totale de la transformation martensitique favorisée (dans le cas particulier du NiTi) par l'absence de déformation plastique sur les huit premiers pourcentages de déformation de cet alliage. On observe le comportement très contrasté du CP-Ti avec une déformation recouvrable très limitée (0.3%), maintenue constante avec l'augmentation de la déformation imposée. La déformation résiduelle mesurée à la décharge prédomine pour le CP-Ti dès 1% de déformation imposée et reste toujours bien supérieure à celles mesurées dans les trois alliages de l'étude.

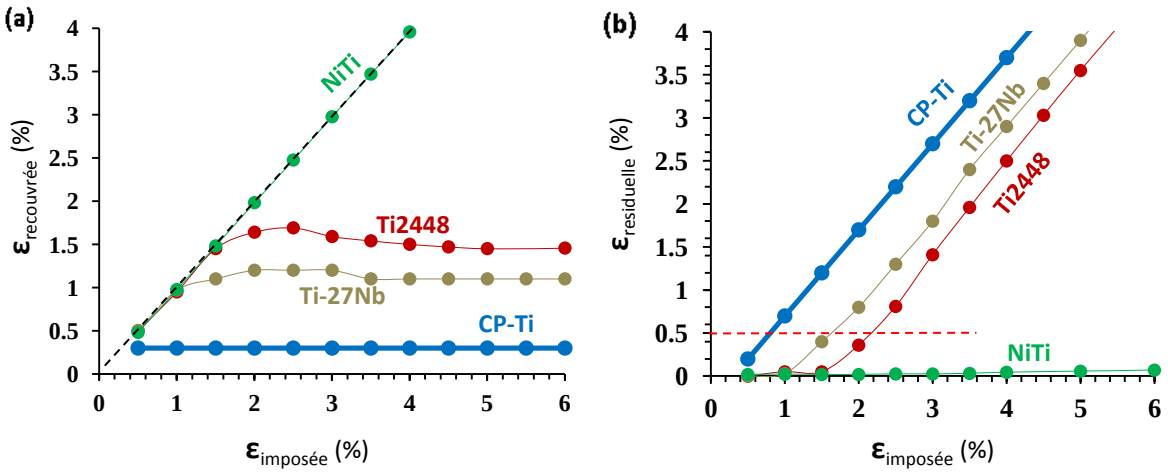


Figure 5 : Evolutions de la déformation recouvrable (a) et de la déformation résiduelle (b) en fonction de la déformation imposée.

Les alliages β-métastable montrent un comportement intermédiaire entre celui du NiTi parfaitement superélastique et le comportement élasto-plastique du CP-Ti. La déformation recouvrable mesurée dans l'alliage Ti2448 reste supérieure à celle du Ti-27Nb avec une valeur maximale mesurée de 1.7% et de 1.3%, respectivement pour le Ti2448 et pour le Ti-27Nb, atteintes à 2.5% de déformation imposée. Les valeurs se stabilisent ensuite autour de 1.5% et 1.1% aux plus fortes déformations maximales imposées. Tout comme on se définit une contrainte critique σ_y correspondant à la limite élastique (ou seuil plastique) des matériaux conventionnels qui présentent une déformation élastique linéaire, on peut définir une contrainte critique de plasticité pour les matériaux superélastiques à partir de laquelle la déformation résiduelle devient supérieure à 0.5%. Au-delà de cette contrainte critique les mécanismes de déformation plastique empêchent le matériau de revenir à sa forme initiale. La déformation associée à cette contrainte critique de plasticité peut être assimilée à une limite pseudo-élastique du matériau. Les valeurs de limite pseudo-élastique ainsi évaluées sont de 2.2%, 1.6% respectivement pour le Ti2448 et le Ti-27Nb (la limite pseudo-élastique définie n'étant jamais atteinte dans le cas du NiTi).

Cet effet est d'autant plus marqué sur la figure 6 présentant l'évolution du taux de recouvrance η_ε par rapport à la déformation maximale imposée à chaque cycle. Le NiTi, sans surprise, plafonne à 100% quelle que soit la déformation imposée. Le Ti2448 montre un taux de recouvrance important, supérieur à 70%, sur les quatre premiers cycles (jusqu'à 2.5% de déformation maximale imposée), puis atteint 50% pour une déformation maximale imposée de 3%. Au-delà, la capacité de recouvrance du Ti2448 continue de décroitre pour atteindre un taux de 25% à 6% de déformation imposée. Le Ti-27Nb passe d'un taux de recouvrance de 60% à 20% pour une déformation maximale appliquée respectivement de 2% et 6%.

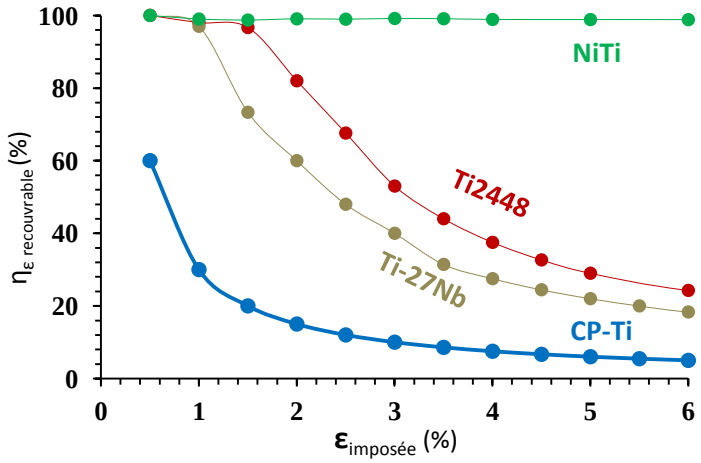


Figure 6 : Evolution du taux de déformation recouvrable $\eta_\varepsilon = \frac{\varepsilon_{recouvrée}}{\varepsilon_{imposée}} x100$ *en fonction de la déformation maximale imposée à chaque cycle.*

L'effet superélastique des deux alliages de laboratoire reste légèrement inférieur à celui reporté pour les mêmes compositions d'alliages dans certains travaux de la littérature (*Kim 2006a, Hao 2006*). Cette différence est liée à la préparation métallurgique des alliages et aux traitements thermomécaniques appliqués pour lesquels le changement d'un seul paramètre (T°C, durée de traitement,…) va engendrer des différences notables de microstructures et de comportement mécanique. Nous rappelons ici que nous avons choisi dans cette étude un taux de laminage

relativement faible (40%) par rapport à ceux (>90%) qui sont souvent employés dans les travaux de la littérature puisqu'ils permettent de développer une forte texture cristallographique et des tailles de grains β plus réduites, améliorant en général les performances superélastiques des alliages β.

Ces essais préliminaires ont permis de classer les alliages de l'étude selon leur performance superélastique. Le NiTi montre une réponse superélastique très importante. Les alliages β-métastable subissent également une transformation martensitique induite par la contrainte avec une réponse superélastique moins marquée et une déformation recouvrable inférieure à celle du NiTi. L'alliage quaternaire Ti2448 montre une superélasticité toujours supérieure à celle de l'alliage binaire Ti-27Nb. Le CP-Ti présente un comportement mécanique élasto-plastique conventionnel. On peut classer nos alliages de l'étude selon leur comportement superélastique à l'échelle macroscopique en trois catégories bien distinctes : i) le comportement superélastique parfait du NiTi ; ii) le comportement intermédiaire des alliages β-métastable avec un taux de recouvrance très intéressant mais plus limité ; iii) le comportement élasto-plastique classique du CP-Ti. Ce classement servira de repère pour discuter dans la suite de ce travail de notre stratégie de caractérisation des réponses mécaniques locales par l'essai de nanoindentation.

IV. Caractérisation mécanique à l'échelle locale

Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet superélastique (SE) à l'échelle locale. Les quatre matériaux de l'étude ont été sollicités localement lors des essais de nanoindentation menés sous différentes configurations (essais cycliques, essais simples, différentes géométries de pointes et différentes gammes de profondeurs indentées). L'amplitude de la réponse SE est évaluée en mesurant le taux de restauration du matériau sous la pointe à partir des courbes expérimentales de force-déplacement. Nous montrons que la superélasticité peut être activée et sondée à l'échelle locale et que différents niveaux de performance SE d'un alliage à un autre peuvent être appréciés en utilisant la nanoindentation, moyennant de définir préalablement pour chaque matériau les conditions de sollicitations adaptées au régime de déformation que l'on souhaite investiguer. Les propriétés mécaniques locales des quatre matériaux de l'étude sont évaluées à partir des essais de nanoindentation et sont mises en rapprochement avec les propriétés mécaniques macroscopiques précédemment déterminées à partir des essais de traction. Enfin, nous discutons l'importance de la géométrie de la pointe utilisée pour étudier les différents régimes de déformation lors des essais de nanoindentation : élastique, superélastique et plastique.

IV.1 Evaluation de la superélasticité par nanoindentation

Plusieurs travaux ont montré que les techniques de micro-indentation et de nanoindentation permettent de caractériser l'effet SE et/ou mémoire de forme des alliages de NiTi à l'échelle sub-micrométrique, voire nanométrique (*Gall 2001, Gan 2012, Ni 2004, Qian 2009, Frick 2006*). Nous souhaitons de la même manière étudier à l'échelle locale les propriétés SE des alliages β-métastable Ti2448 et Ti-27Nb, élaborés au laboratoire. L'amplitude de l'effet SE induit sous indentation est en général évalué par le taux de restauration (retour en forme) de la matière sous l'empreinte, à partir de la courbe force-pénétration, en calculant le taux de recouvrement en profondeur η_h :

$$\eta_h = \frac{h_m - h_p}{h_m} x\ 100$$

Avec h_m la profondeur de pénétration à charge maximale ; h_p la profondeur résiduelle après retrait total de l'indenteur et (h_m - h_p) la profondeur recouvrée après retrait total de l'indenteur.

Une autre façon d'évaluer le taux de restauration de la matière sous l'empreinte est de calculer le taux de recouvrement en travail η_{Wrec}:

$$\eta_{Wrec} = \frac{W_{rec}}{W_{tot}} x\ 100$$

Avec W_{rec} le travail élastique réversible au cours de la décharge, représenté par l'aire sous la courbe de décharge (Fig. 7) et W_{tot} le travail total nécessaire pour enfoncer la pointe dans la matière jusqu'à la profondeur maximale de pénétration h_m, et représenté par l'aire totale située sous la courbe de charge.

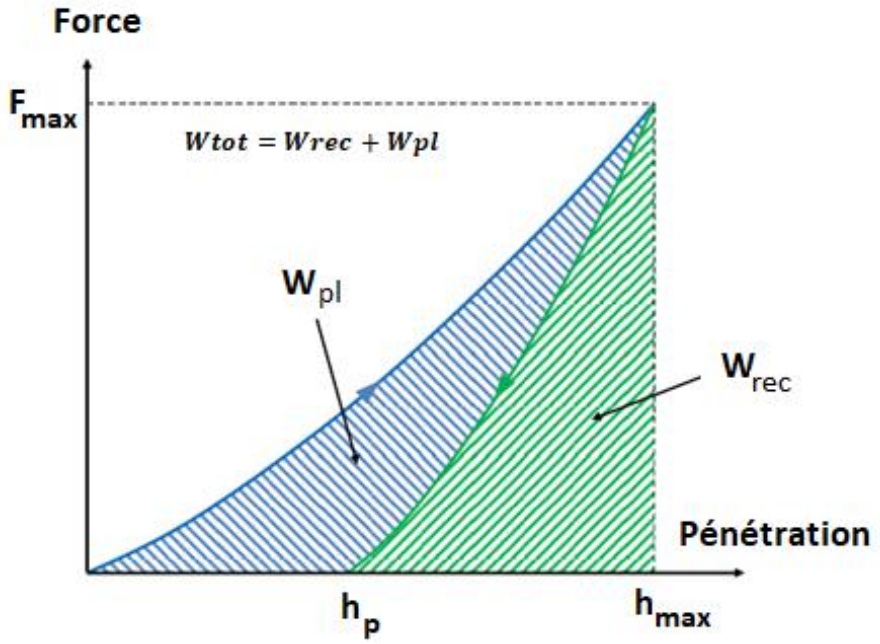


Figure 7 : Représentation schématique du travail élastique réversible W_{rec} et travail plastique W_{pl} à partir d'une courbe de nanoindentation.

Il a été montré que les forts taux de recouvrement mesurés et simulés sous pointe sphérique sur des alliages de NiTi sont révélateurs de la survenance de l'effet SE au cours de l'essai de nanoindentation (*Wood 2006*). Il est communément admis que plus le taux de recouvrement est élevé plus l'effet SE est important. En s'inspirant de la méthodologie utilisée pour exploiter les courbes de traction de matériaux superélastiques, il est possible d'imaginer des modèles permettant à partir de la courbe de nanoindentation de dissocier le taux de recouvrement en deux contributions complémentaires : un premier taux de recouvrement lié à la restauration purement élastique et un second taux de recouvrement (la partie complémentaire) associé à l'effet SE et donc à la transformation martensitique induite par la contrainte. Différentes approches ont été proposées (*Fizanne 2014, Achache 2016a*) mais restent discutées car les conditions de sollicitation sous nanoindentation sont particulièrement complexes (essai de compression multidirectionnel, évolution de la surface de contact au cours de l'essai, distribution des champs de contraintes sous l'empreinte, développement croissant du volume plastique).

IV.2 Essais cycliques de nanoindentation

Des essais cycliques de nanoindentation ont été réalisés sur les quatre matériaux de l'étude à l'aide d'une pointe sphérique de rayon 50 µm, et en incrémentant la force appliquée à chaque nouveau cycle jusqu'à atteindre une force maximale de 300 mN pour le dernier cycle. Les courbes force-déplacement correspondantes sont présentées pour chaque alliage de l'étude sur la figure 8**.**

On constate que la profondeur de pénétration maximale à 300 mN diffère d'un matériau à l'autre. On relève les valeurs suivantes 1120 nm, 1120 nm, 1280 nm et 1510 nm respectivement pour le NiTi, le Ti2448, le CP-Ti et le Ti-27Nb classant ainsi les matériaux de l'étude par ordre croissant selon leur résistance à la déformation sous indentation.

Souhaitant discuter par la suite du taux de restauration mesuré sous indentation dans ces matériaux pour des déformations appliquées équivalentes, un essai cyclique limité à une profondeur maximale h_m avoisinant les 1200 nm a été inséré sur la figure 8 pour le Ti-27Nb et le CP-Ti qui présentent des profondeurs de pénétration maximales à 300mN, bien supérieures à celles obtenues pour le NiTi et le Ti2448. Les courbes cycliques de force-pénétration font apparaitre d'importantes disparités dans le comportement mécanique des quatre matériaux de l'étude sous nanoindentation. La profondeur maximale de pénétration h_m et le taux de recouvrement η_h du dernier cycle sont reportés dans le tableau 4.

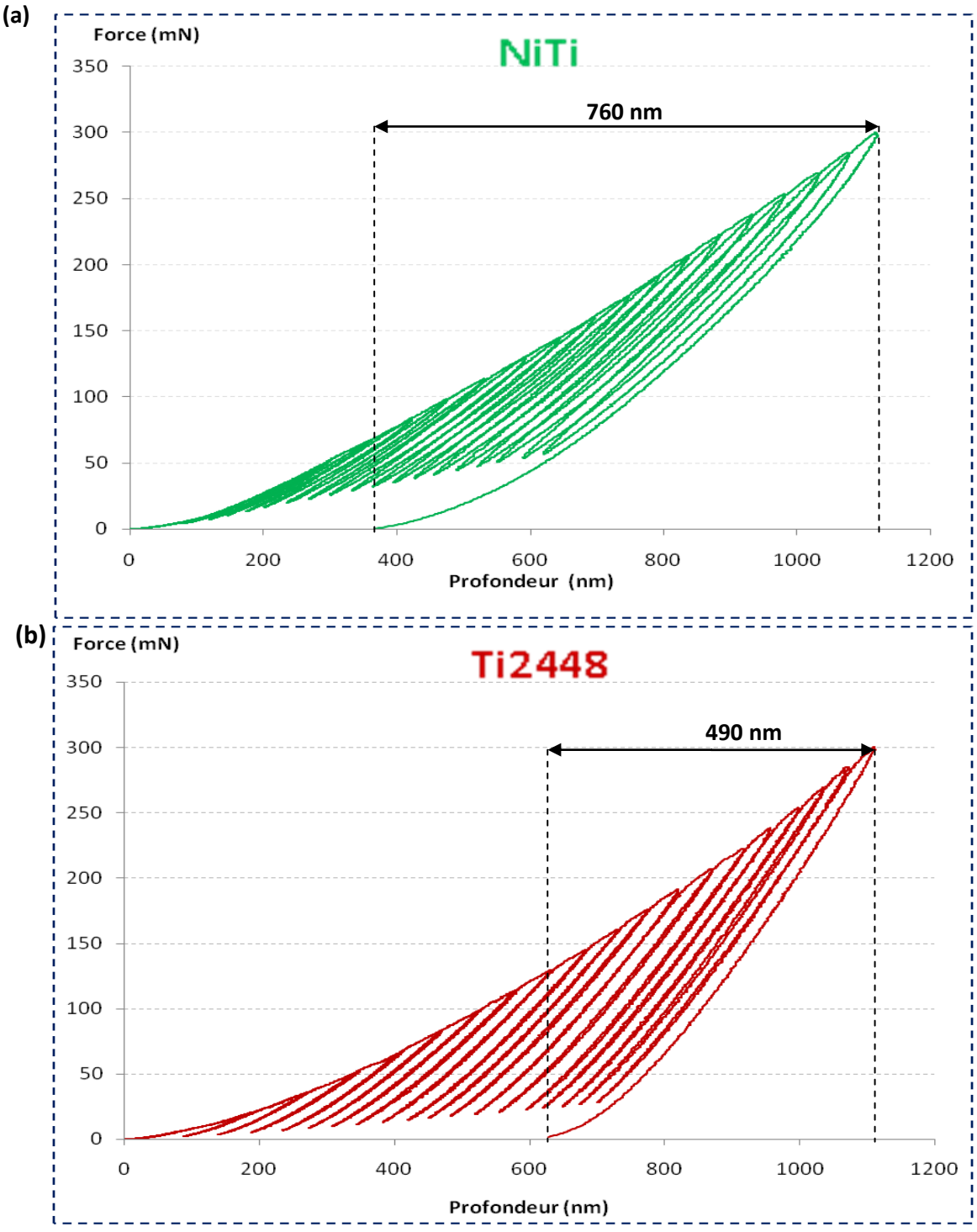
Tableau 4 : Profondeur maximale de pénétration h_m et taux de recouvrement η_h correspondant mesurés au cours d'un essai cyclique de nanoindentation pour les quatre matériaux de l'étude.

	NiTi	Ti2448	Ti-27Nb	CP-Ti
h_m (nm)	1120	1120	1200	1200
η_h(%)	**70 %**	**44%**	**34%**	16%

La courbe cyclique force-pénétration du NiTi montre un grand retour à la décharge. Un taux de recouvrement η_h très important de 70% est mesuré dans le cas du NiTi pour une profondeur maximale d'indentation d'environ 1120 nm. La restauration du NiTi est remarquable et bien supérieure à celle observée avec les alliages β-métastable et le CP-Ti pour les mêmes gammes de profondeurs sondées, qui présentent des courbes à la décharge bien plus pentues. Le CP-Ti montre le plus faible taux de recouvrement en profondeur, 16% relevé pour une profondeur maximale de 1200 nm, associé à une profondeur résiduelle h_p très importante de 1000 nm. Les alliages β-métastable présentent un taux η_h intermédiaire de 44% pour le Ti2448 et de 34% pour le Ti-27Nb respectivement mesurés pour des profondeurs maximales de 1120 nm et 1200 nm. Ces taux de restauration restent tout de même très importants pour ces fortes profondeurs d'indentation (>1000 nm) et pour des matériaux métalliques ; et ne peuvent se justifier que par la survenance de l'effet SE au cours de l'essai de nanoindentation avec la transformation martensitique induite par la contrainte qui accommode une partie de la déformation imposée à la charge et la transformation inverse à la décharge qui contribue à la restauration de la matière sous l'empreinte.

Ces premières observations montrent que la réponse SE des trois alliages de l'étude peut être mise en évidence à l'échelle locale et sous des conditions de chargements complexes liées à l'essai de nanoindentation. Les réponses mécaniques des quatre matériaux de l'étude sont en accord avec les

résultats issus des essais de traction : on retrouve le comportement très superélastique du NiTi, le comportement intermédiaire des alliages β-métastable avec un effet superélastique notable mais plus modéré que dans le cas du NiTi, et le comportement plus conventionnel (faiblement élastique et très plastique) du CP-Ti. Les conditions de sollicitation (géométrie de pointe, gamme de profondeurs) utilisées dans cette étude préliminaire nous ont permis de différencier les réponses mécaniques des deux alliages β-métastable qui présentent des performances superélastiques proches : le Ti2448 présente un taux de restauration supérieur à celui du Ti-27Nb, ce qui est cohérent avec les taux de déformation recouvrable mesurés lors des essais de traction qui montrent des valeurs toujours légèrement supérieures dans le cas du Ti2448 (Fig. 6).



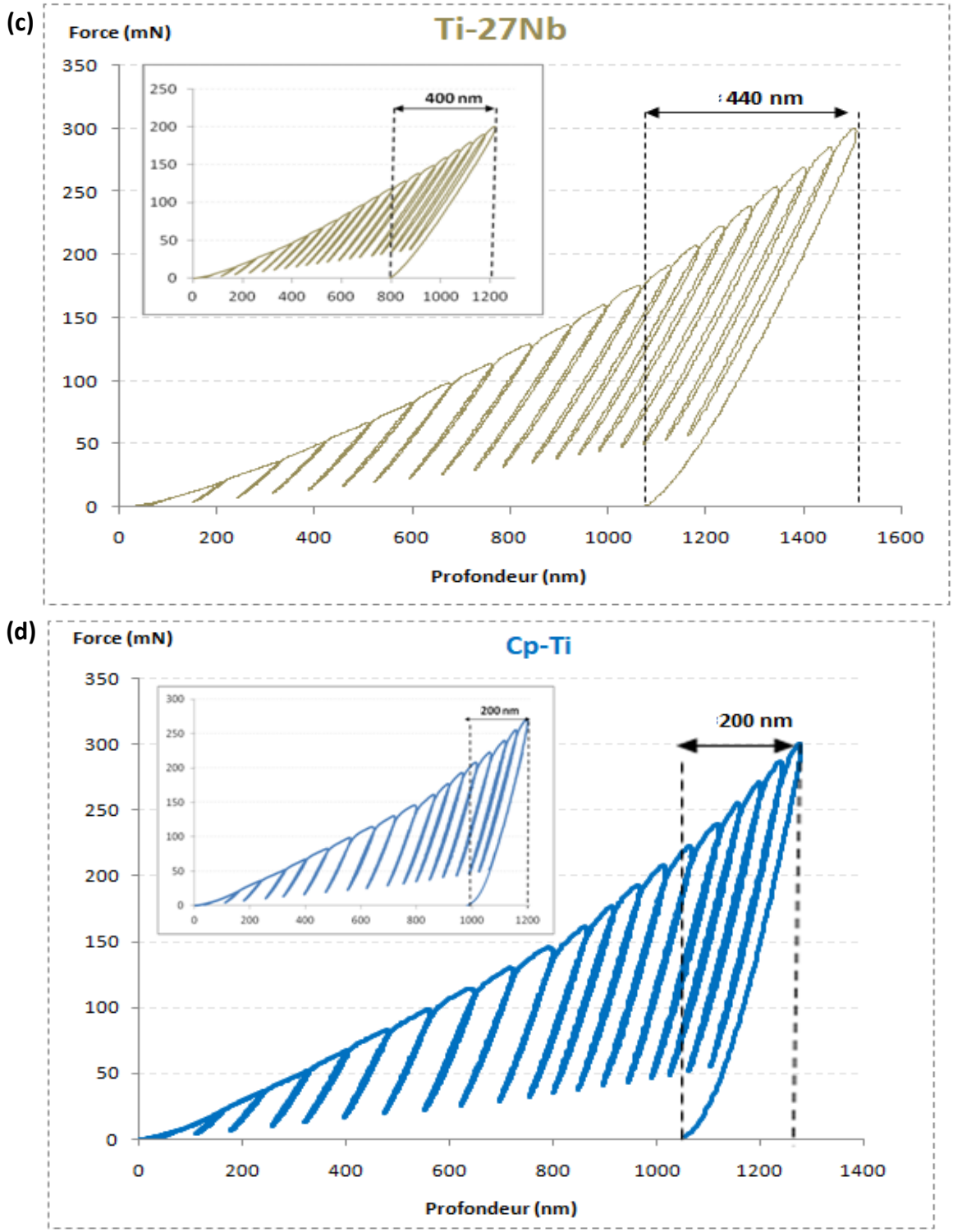


Figure8 : Courbes force-pénétration obtenues lors des essais cycliques de nanoindentation avec la pointe sphérique (r=50µm) sur une large gamme de charges 5-300mN pour le NiTi (a), le Ti2448 (b), le Ti-27Nb (c) et le CP-Ti (d).

On retrouve sur les courbes cycliques du NiTi la non-superposition de la courbe de décharge lors de la charge suivante, donnant lieu à la formation d'une hystérésis à chaque nouveau cycle, tout comme cela a été observé précédemment sur les courbes cycliques de traction. Ce phénomène d'hystérésis est caractéristique de l'effet superélastique. Il reflète l'énergie mécanique mise en jeu au

cours de la transformation de phase induite par la contrainte à la charge puis de sa transformation inverse lors du relâchement de la contrainte. Le phénomène d'hystérésis est également observé sur la courbe cyclique du Ti-27Nb mais dans une moindre mesure et il n'est pas observable sur la courbe cyclique du Ti2448. Il est également très facilement observé sur les courbes de traction cyclique dans le cas du NiTi, beaucoup moins marqué sur les courbes du Ti-27Nb et encore moins marqué sur les courbes du Ti2448 (Fig. 4). Le phénomène d'hystérésis dépend de l'énergie de formation de la martensite et de l'énergie d'interface entre la phase mère et la phase fille et il va être plus ou moins marqué selon les valeurs d'énergie mises en jeu et donc selon la nature des alliages.

Des essais cycliques réalisés à plus faibles charges (5 à 30 mN) confirment le classement des matériaux précédemment discuté selon leurs performances SE (Fig. 9). Le NiTi présente un comportement SE quasi-parfait avec absence d'empreinte résiduelle après la décharge totale de l'indenteur supposant que la martensite formée à la charge, se transforme totalement en austénite à la décharge, permettant une restauration complète de la matière sous pointe. Les alliages β-métastable présentent également une meilleure restauration dans cette gamme de charges avec un taux de recouvrement en profondeur de 70% et de 53% respectivement pour le Ti2448 et le Ti-27Nb.

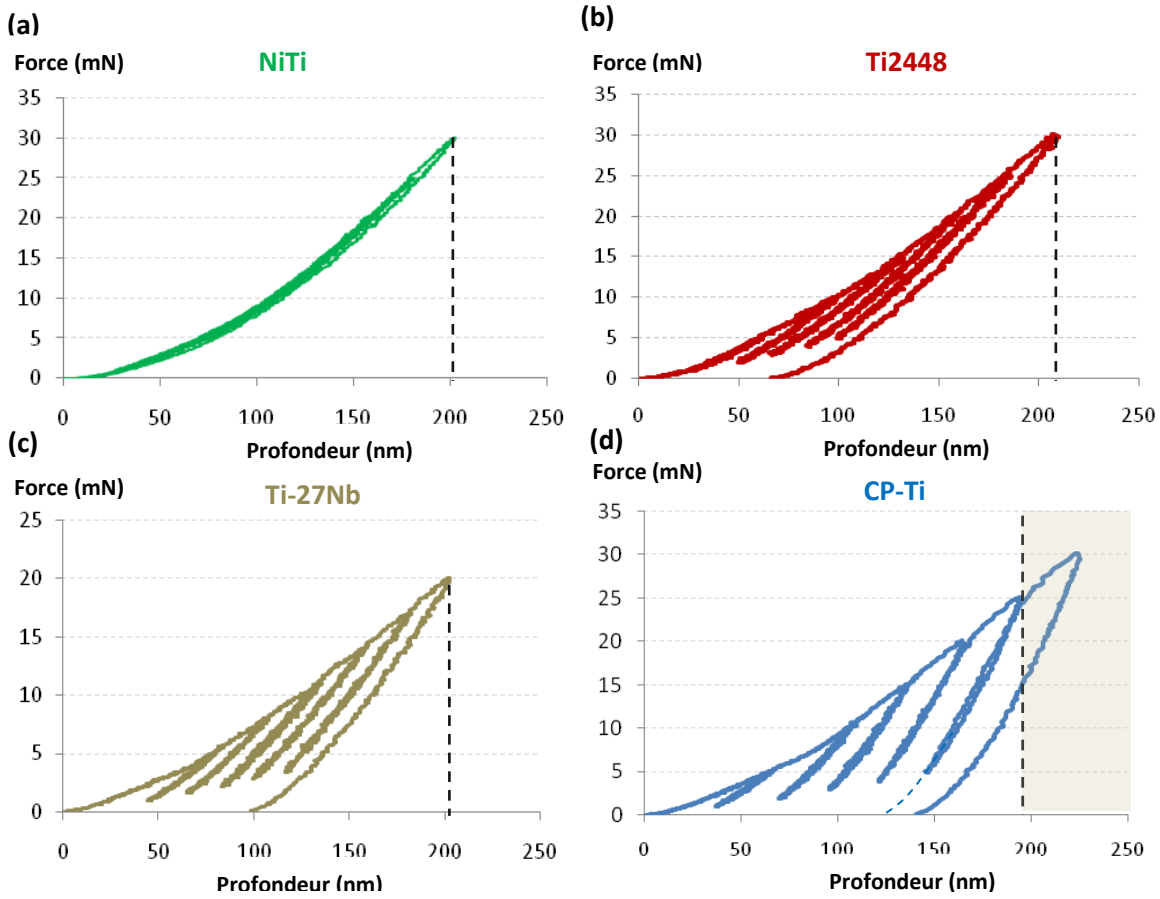


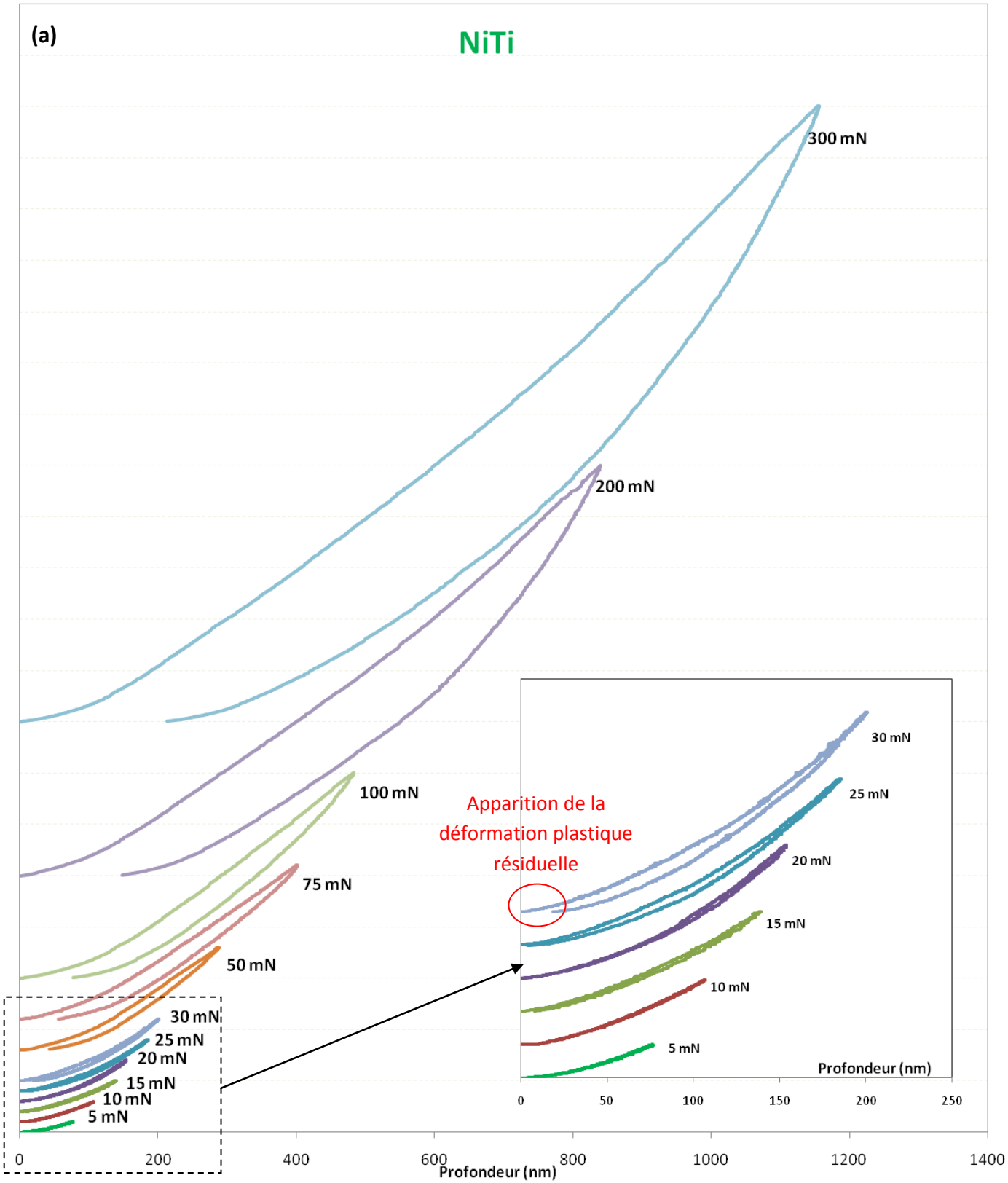
Figure 9 : Courbes force-pénétration obtenues lors des essais cycliques de nanoindentation avec la pointe sphérique (r=50µm) sur la gamme de faibles charges 5-30mN pour le NiTi (a), le Ti2448 (b), le Ti-27Nb (c) et le CP-Ti (d).

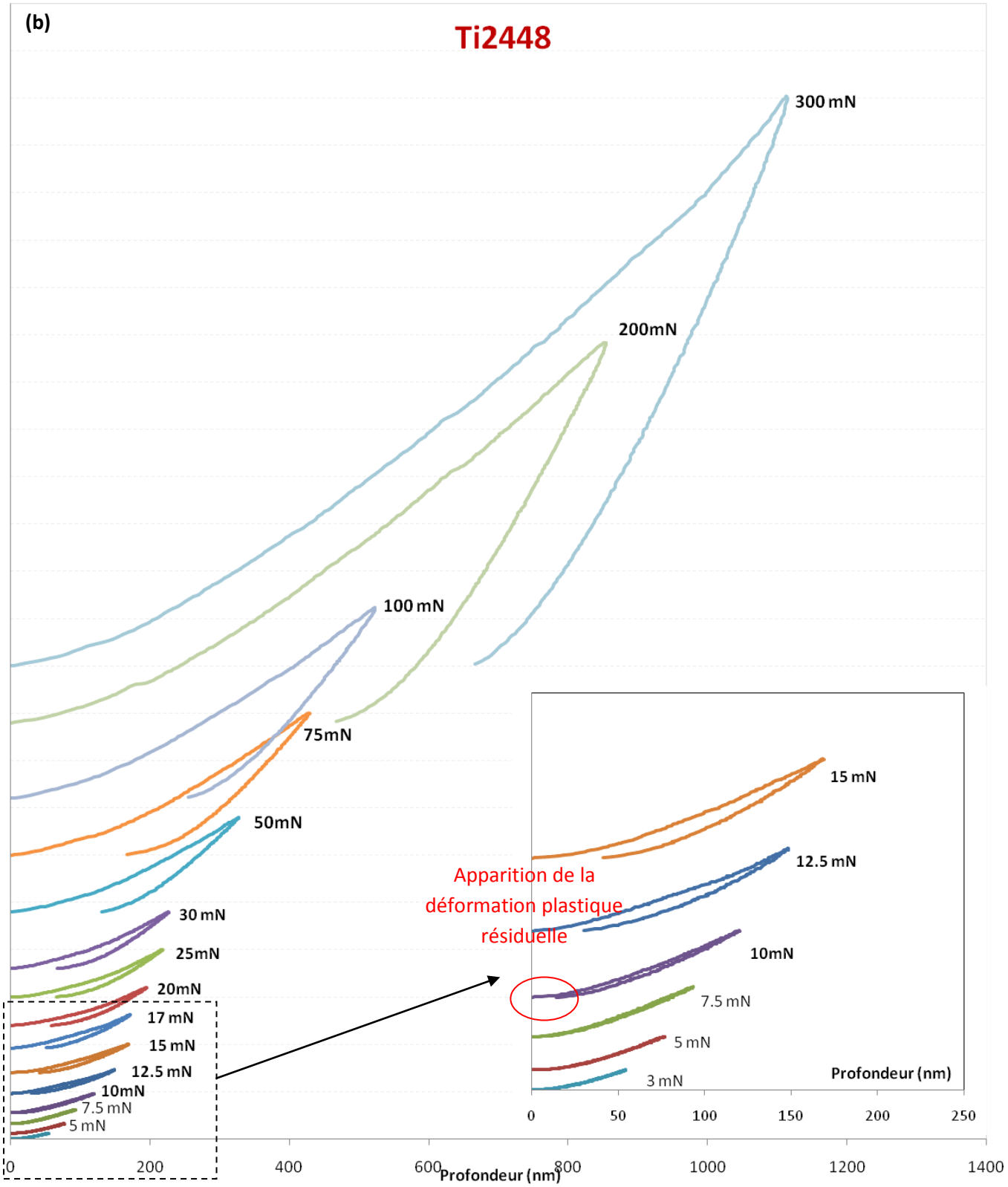
La réponse mécanique obtenue lors des essais cycliques de nanoindentation offre une réponse globale de l'ensemble des déformations accumulées au cours des cycles et complexifie l'interprétation des courbes. L'accumulation de la déformation résiduelle au cours des cycles

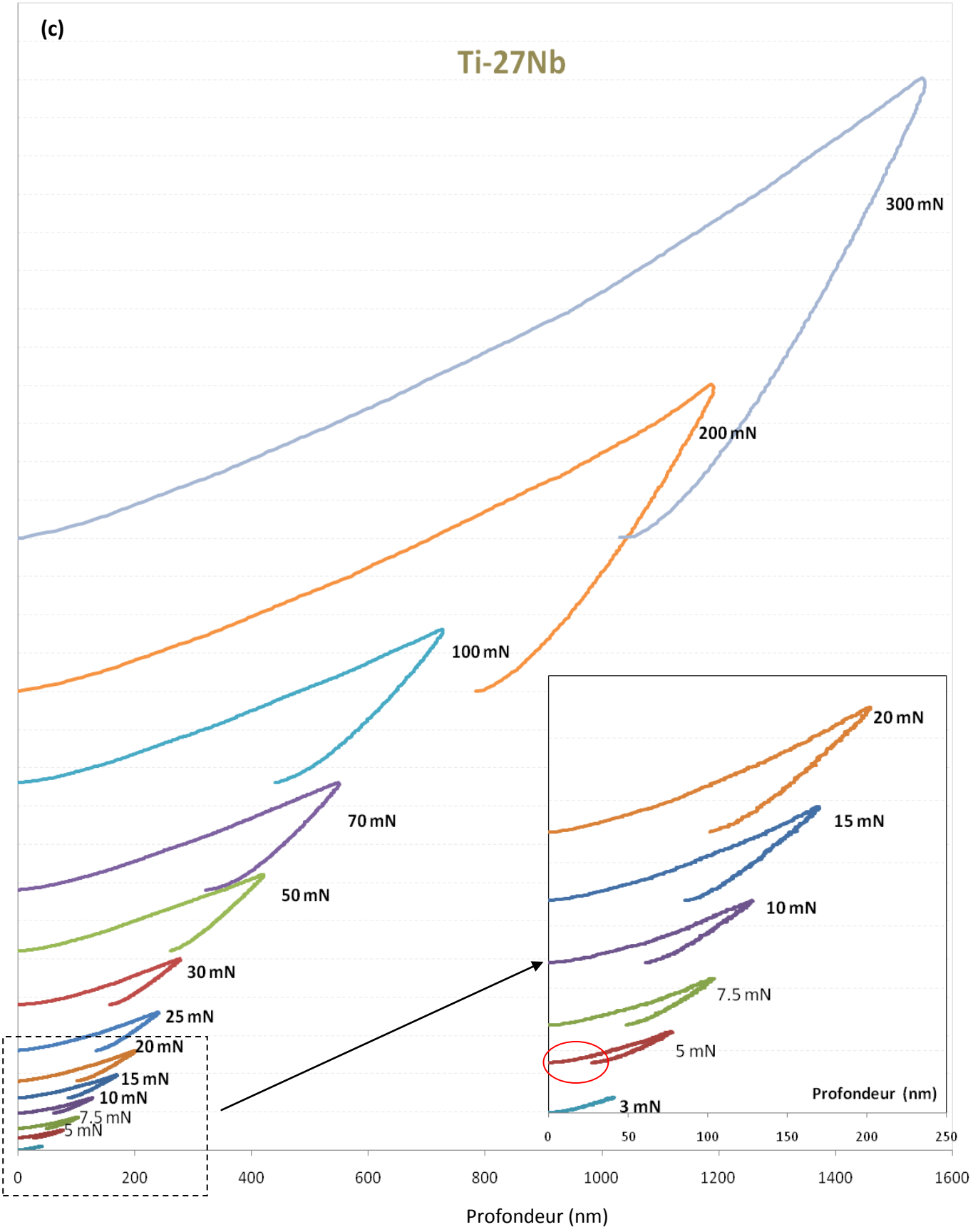
successifs modifie la réponse mécanique des matériaux et leurs performances superélastiques. Les défauts créés au cours des cycles sont à l'origine de contraintes internes qui peuvent modifier la contrainte critique nécessaire à induire la transformation martensitique dans le cycle suivant, ou encore inhiber la transformation de phase inverse à la décharge, ou entrainer des relaxations plastiques dans le matériau.

IV.3 Essais simples de nanoindentation

Des matrices de plusieurs dizaines d'indentation simples ont été programmées pour chaque matériau sur des aires de plusieurs mm², à différentes forces F_m comprises entre 3 mN et 300 mN, en suivant pour chaque essai le modèle d'un chemin de chargement unique et continu jusqu'à F_m suivi d'une décharge unique et complète. Pour ces essais, la pointe sphérique de rayon 50 µm a été utilisée et les courbes de nanoindentation obtenues sur une large gamme de F_m, et donc une large gamme de h_m sont présentées sur la figure 10 pour les quatre matériaux de l'étude. Un agrandissement des courbes de nanoindentation obtenues aux plus faibles h_m (40 à 200 nm) est inséré pour chaque matériau et montre un très fort recouvrement en profondeur pour les alliages NiTi et Ti2448 dans cette gamme de pénétration avec des courbes charge-décharge qui sont clairement davantage fermées que celles obtenues pour l'alliage Ti-27Nb et pour le CP-Ti. Une profondeur résiduelle apparait aux faibles charges appliquées, 5 mN pour le Ti-27Nb et le CP-Ti, tandis qu'un recouvrement quasi-parfait des profondeurs est observé pour les deux autres alliages jusqu'à ce que la force maximale appliquée F_m atteigne 10 mN et 25 mN respectivement pour le Ti2448 et le NiTi, à partir desquelles apparait une profondeur résiduelle. Afin de discuter de l'initiation de la déformation plastique et de son évolution avec les forces appliquées F_m croissantes pour les quatre matériaux de l'étude, la profondeur résiduelle h_p et le travail plastique dissipé W_{pl} ont été reportés en fonction la profondeur maximale d'indentation h_m sur la figure 11.


(a)
NiTi
300 mN
200 mN
100 mN
75 mN
50 mN
30 mN
25 mN
20 mN
15 mN
10 mN
5 mN
Apparition de la déformation plastique résiduelle
Profondeur (nm)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
0
50
100
150
200
250


(b)
Ti2448
300 mN
200mN
100 mN
75mN
50mN
30 mN
25mN
20mN
17 mN
15 mN
12.5 mN
10mN
7.5 mN
5 mN
Apparition de la déformation plastique résiduelle
15 mN
12.5 mN
10mN
7.5 mN
5 mN
3 mN
Profondeur (nm)
0
50
100
150
200
250
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
Profondeur (nm)


(c)
Ti-27Nb
300 mN
200 mN
100 mN
70 mN
50 mN
30 mN
25 mN
20 mN
15 mN
10 mN
7.5 mN
5 mN
3 mN
Profondeur (nm)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
0
50
100
150
200
250
Profondeur (nm)

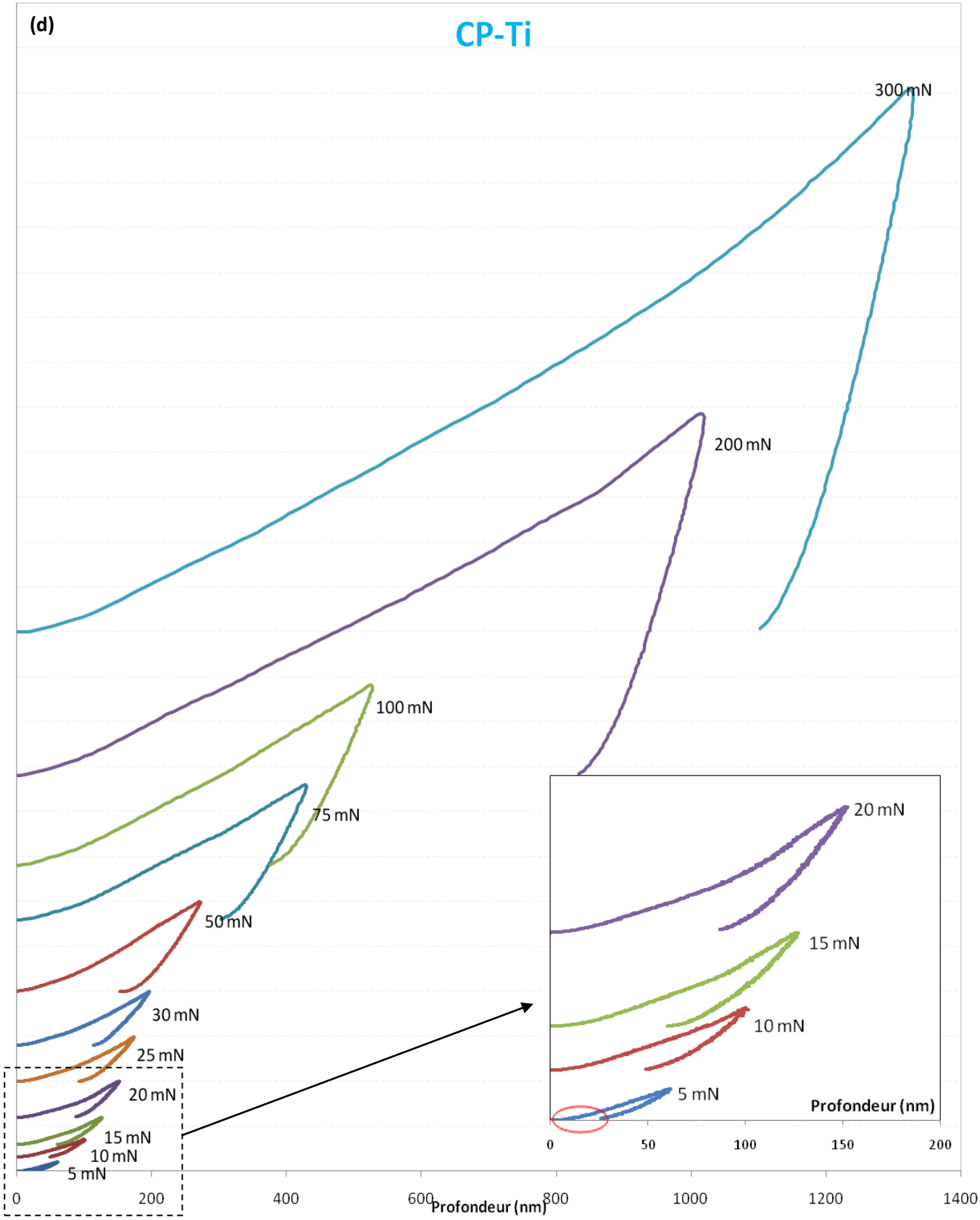
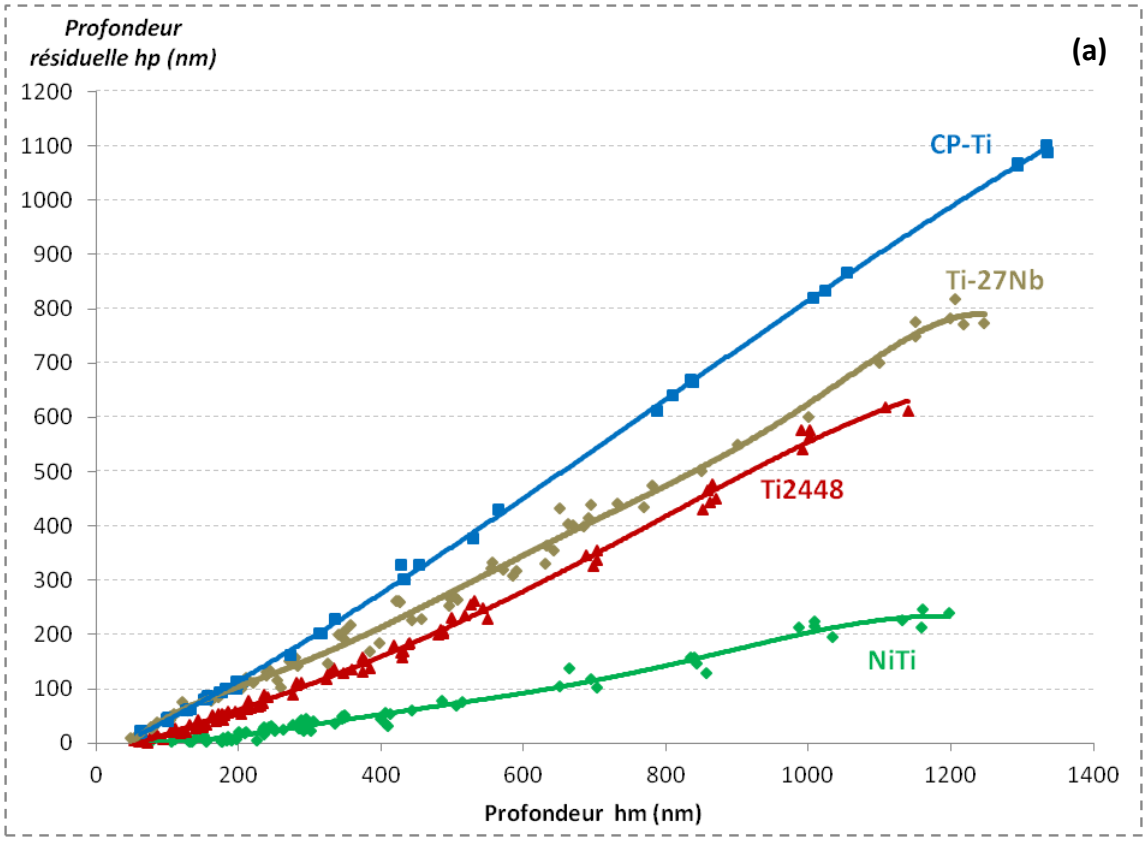


Figure 10 : Essais simples de nanoindentation (charge unique – décharge unique) réalisés sur les quatre matériaux de l'étude à différentes F_m comprises entre 3 mN et 300 mN: (a) NiTi, (b) Ti2448, (c) Ti-27Nb et (d) CP-Ti.

Le comportement du NiTi se détache de celui des trois autres matériaux avec des profondeurs résiduelles h_p mesurées particulièrement faibles sur toute la gamme de forces appliquées F_m (Fig. 11a). On note une profondeur résiduelle h_p quasi-inexistante jusqu'à une profondeur maximale indentée h_m de 200 nm à partir de laquelle la déformation plastique est initiée et à partir de laquelle h_p croit linéairement avec h_m. Le CP-Ti montre sans surprise les profondeurs résiduelles h_p les plus importantes avec une évolution linéaire la plus abrupte sur toute la gamme de profondeurs indentées h_m. Les alliages β-métastable, Ti2448 et Ti-27Nb, montrent un comportement intermédiaire entre le NiTi et le CP-Ti. L'évolution du travail plastique W_{pl} en fonction la profondeur maximale d'indentation h_m (Fig. 11b) est cohérente avec l'analyse précédente sur l'évolution de h_p. L'énergie emmagasinée par le matériau (aire entre les courbes de charge et de décharge) lors des essais de nanoindentation pour une même profondeur d'indentation h_m est toujours plus importante pour le matériau élasto-plastique, le CP-Ti, que pour les alliages superélastiques. Cela nous permet d'affirmer d'un premier abord que la déformation plastique dissipe davantage d'énergie que la transformation martensitique.



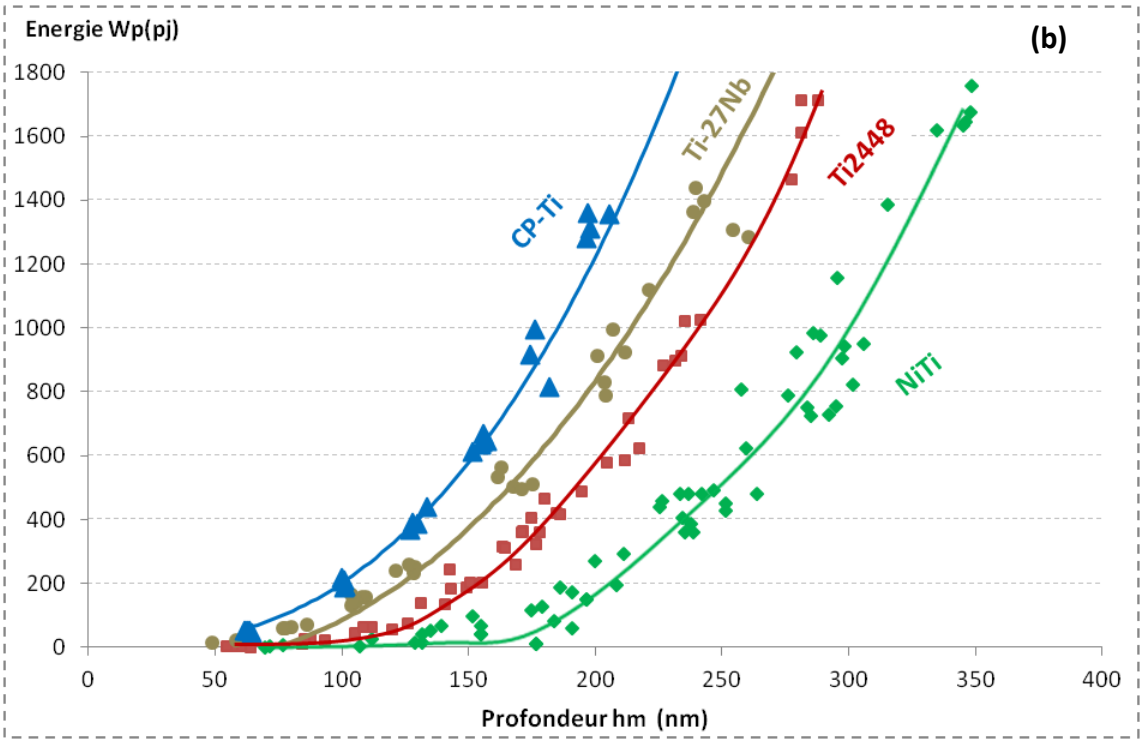


Figure 11 : Evolutions de la profondeur résiduelle d'indentation h_p (a) et du travail plastique W_{pl} (b) en fonction de la profondeur maximale d'indentation h_m.

Afin de discuter de l'effet SE et de son évolution avec les forces appliquées F_m croissantes pour les quatre matériaux de l'étude, le taux de recouvrement en profondeur η_h et en travail η_{Wrec} ont été reportés en fonction de la profondeur d'indentation h_m sur la figure 12. Les évolutions des taux de recouvrement en profondeur η_h et en travail réversible η_{Wrec} traduisent la capacité du matériau à restaurer la matière sous l'empreinte après un déchargement complet. Les évolutions η_h et η_{Wrec} présentent les mêmes tendances pour les quatre matériaux de l'étude. Le NiTi montre des taux de recouvrement très importants, toujours supérieurs à 80% pour η_h et à 65% pour η_{Wrec} sur toute la gamme de profondeurs indentées (40-1200 nm) qui mettent en évidence la forte contribution de la transformation martensitique réversible dans les mécanismes responsables de la restauration de la matière sous l'empreinte. Le CP-Ti présente les taux de recouvrement les plus faibles qui évoluent de 66% à 15%. Les alliages β-métastable présentent un comportement intermédiaire entre celui du NiTi et du CP-Ti, avec deux courbes bien distinctes puisque les valeurs de recouvrement du Ti2448 restent toujours supérieures à celles du Ti-27Nb sur toute la gamme de profondeurs indentées. L'analyse des taux de recouvrement η_h et η_{Wrec} permet de classer les matériaux selon leurs performances SE même lorsque celles-ci sont assez proches comme c'est le cas pour le Ti2448 et le Ti-27Nb.

Aux faibles profondeurs d'indentation (h_m<150nm), les courbes du CP-Ti et du Ti-27Nb sont très proches l'une de l'autre : un écart de 5% entre les valeurs des taux de recouvrement distingue les deux matériaux. Dans cette gamme de profondeurs, les taux de recouvrement mesurés pour le CP-Ti sont supérieurs à 50%, ce qui signifie que l'on se trouve dans un régime de déformation où la réponse élastique du matériau l'emporte sur sa déformation plastique. Pour les profondeurs d'indentation h_m supérieures à 150 nm, les taux de recouvrement du CP-Ti chutent rapidement avec la contribution grandissante de la déformation plastique et se détachent de ceux du Ti-27Nb. Un écart de 20% et de 18% dans les valeurs des taux de recouvrement respectivement pour η_h et η_{Wrec} distingue le Ti-27Nb du CP-Ti à la profondeur d'indentation h_m de 600 nm.

Ce résultat met en évidence le taux de recouvrement très réduit des matériaux élasto-plastiques conventionnels qui se limite à la contribution de la relaxation purement élastique du matériau tandis que les alliages β-métastable montrent un taux de recouvrement bien supérieur, dû à la contribution de l'effet SE qui s'ajoute au recouvrement élastique conventionnel.

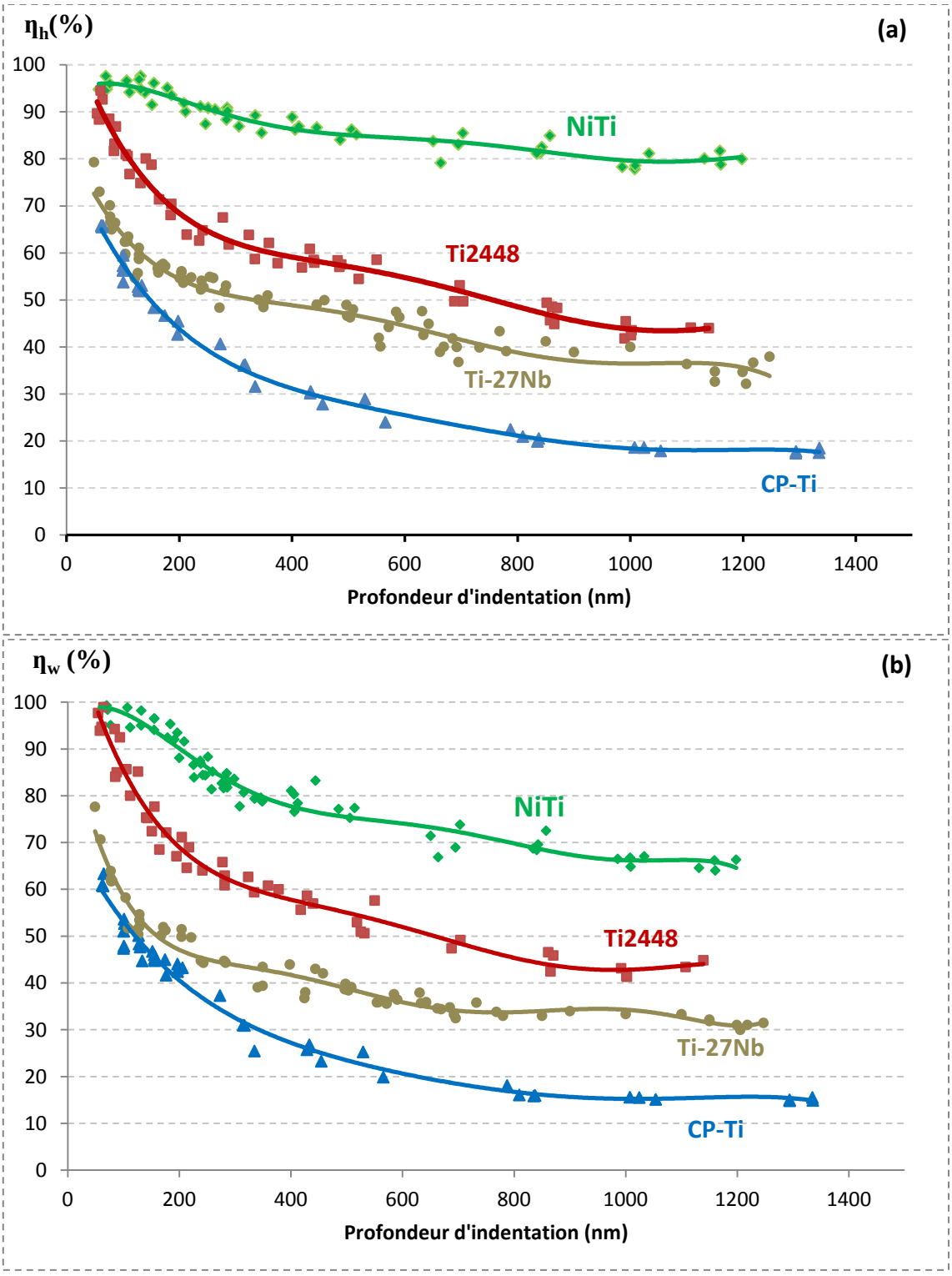


Figure 12: Evolutions du taux de recouvrement en profondeur η_h (a) et en travail réversible η_{Wrec} (b) en fonction de la profondeur maximale d'indentation h_m.

L'évolution du degré de recouvrement des alliages superélastiques montre que la contribution de cet effet SE diminue avec l'augmentation de la profondeur d'indentation. En effet, il a été rapporté dans plusieurs études sur les alliages β-métastable que la déformation plastique réduit la mobilité des interfaces entre la phase martensitique et la phase austénitique, allant jusqu'à empêcher la transformation de phase inverse lors de la décharge ce qui se traduit par une perte de la réversibilité de la transformation martensitique (*Ramarolahy 2012b, Laheurte 2010*). Selon le niveau de déformation plastique induit dans le matériau et sa capacité SE, la transformation martensitique inverse sera réduite. On prend l'exemple du NiTi qui détient un taux recouvrement supérieur à 90% en profondeur η_h et en travail $\eta_{W\text{rec}}$ pour des profondeurs inférieures à 200 nm. Ce taux diminue légèrement avec l'apparition de la déformation plastique pour atteindre une valeur de 80% pour η_h et 65% pour $\eta_{W\text{rec}}$. L'inhibition de la transformation martensitique inverse se fait davantage ressentir dans les alliages β-métastable qui présentent un effet SE moins développé et surtout qui sont plus sujets à la déformation plastique : les taux de recouvrement (η_h et $\eta_{W\text{rec}}$) passent de 95% et 75% respectivement pour le Ti2448 et Ti-27Nb pour les faibles profondeurs d'indentation à des taux proches de 45% et 30% pour les fortes profondeurs d'indentation 1000 à 1200 nm.

Nous souhaitons préciser que cette compétition entre la déformation plastique et la transformation martensitique intervient à la fois lors du chemin de chargement pour accommoder la déformation imposée par l'indenteur et lors du chemin de déchargement. Cette compétition sera discutée dans la section suivante en se plaçant sous différents régimes de déformation grâce à l'utilisation de différentes géométries de pointes.

IV.4 Effet de la géométrie de l'indenteur sur la réponse superélastique

Il a été montré que la forme de l'indenteur agit sur la distribution et l'amplitude du champ de contraintes dans le volume de matière sollicité sous l'indenteur (*Wood 2006, Ni 2004*). Il a été mis en évidence que les indenteurs pointus, dont fait partie la pointe Berkovich, engendrent un niveau de déformation très élevé sous la pointe avec un fort gradient de contrainte (*Pan 2014*). La déformation très importante générée immédiatement sous un indenteur pointu favorise l'apparition et le développement d'un volume plastique immédiatement sous la pointe, même aux plus faibles charges appliquées. A l'inverse, le niveau de déformation activé sous un indenteur sphérique reste davantage modéré et implique une déformation moyenne et progressivement croissante avec la charge appliquée. Afin d'étudier différents niveaux d'interactions entre la déformation plastique et l'effet SE (la transformation martensitique) dans le volume de matière sollicité sous l'indenteur, quatre pointes de géométries différentes ont été employées pour explorer les différents régimes de déformation : la pointe Berkovich favorisant la déformation plastique et les trois pointes sphériques de différents rayons (10 µm, 50 µm et 200 µm) limitant d'autant plus la déformation plastique au cours de l'essai d'indentation que le rayon de pointe augmente.

Des essais cycliques de nanoindentation, à force imposée F_m croissante, ont été réalisés avec les quatre types de pointes et sont présentés sur la figure 13 pour chacun des quatre matériaux de l'étude.

Les courbes montrent pour chaque matériau un très fort effet de la géométrie de l'indenteur sur la charge à appliquer pour atteindre une même profondeur d'indentation. L'application d'une force F_m de 500 mN avec la pointe sphérique la plus large (r = 200 µm) permet d'atteindre une profondeur d'indentation h_m de l'ordre de 600 nm dans le NiTi et le Ti2448 tandis que l'application d'une force beaucoup plus faible de 130 mN avec la pointe sphérique la plus fine (r = 10 µm) dans ces deux mêmes alliages permet d'atteindre des profondeurs h_m presque deux fois supérieures, de l'ordre de 1000 nm. Le niveau de déformation généré sous une pointe sphérique et pour une profondeur d'indentation équivalente dépend fortement du rayon de la pointe et augmente avec la diminution de ce dernier. Plus la pointe est saillante et exiguë plus le niveau de déformation généré sous la pointe est fort et plus la pointe pénètre profondément dans la matière pour des charges appliquées équivalentes. Ainsi avec la pointe Berkovich, de grandes profondeurs d'indentation (1000-1200 nm) sont atteintes dès les faibles charges appliquées (F_m < 100 nm) tandis qu'avec la pointe sphérique la plus large (r = 200 µm) il est difficile d'atteindre ces grandes profondeurs d'indentation même avec des charges appliquées bien plus grandes (Fig. 13). Ces observations vont dans le sens des commentaires précédents affirmant que sous une pointe Berkovich les niveaux de déformation générés immédiatement sous l'indenteur sont bien supérieurs à ceux générés sous une pointe sphérique.

Un deuxième constat qui peut être établi à partir de l'observation de ces essais cycliques, concerne l'effet de la géométrie de l'indenteur sur la profondeur résiduelle h_p. Dans le cas du CP-Ti, lorsque l'on travaille à une profondeur d'indentation h_m équivalente, la géométrie de l'indenteur modifie assez peu la profondeur résiduelle h_p mesurée (Fig. 13d). Le titane pur présente un comportement élasto-plastique conventionnel et subit lors de l'essai de nanoindentation une déformation plastique très importante avec une relaxation purement élastique et donc très restreinte à la décharge, conduisant à un recouvrement du même ordre de grandeur quel que soit le type d'indenteur employé. Ceci n'est pas le cas des matériaux SE, qui pour une pénétration h_m équivalente, montrent une forte variation de la profondeur résiduelle h_p selon la géométrie de l'indenteur utilisé (Fig. 13 a, b, c). La profondeur résiduelle h_p est d'autant plus élevée que la géométrie de la pointe est exigüe, ceci s'expliquant par l'augmentation du niveau de déformation généré sous la pointe qui au-delà d'un certain seuil ne peut plus être accommodé par l'effet SE, réduisant le volume de matière dans lequel a lieu la transformation martensitique réversible, et diminuant donc le recouvrement (h_m - h_p).

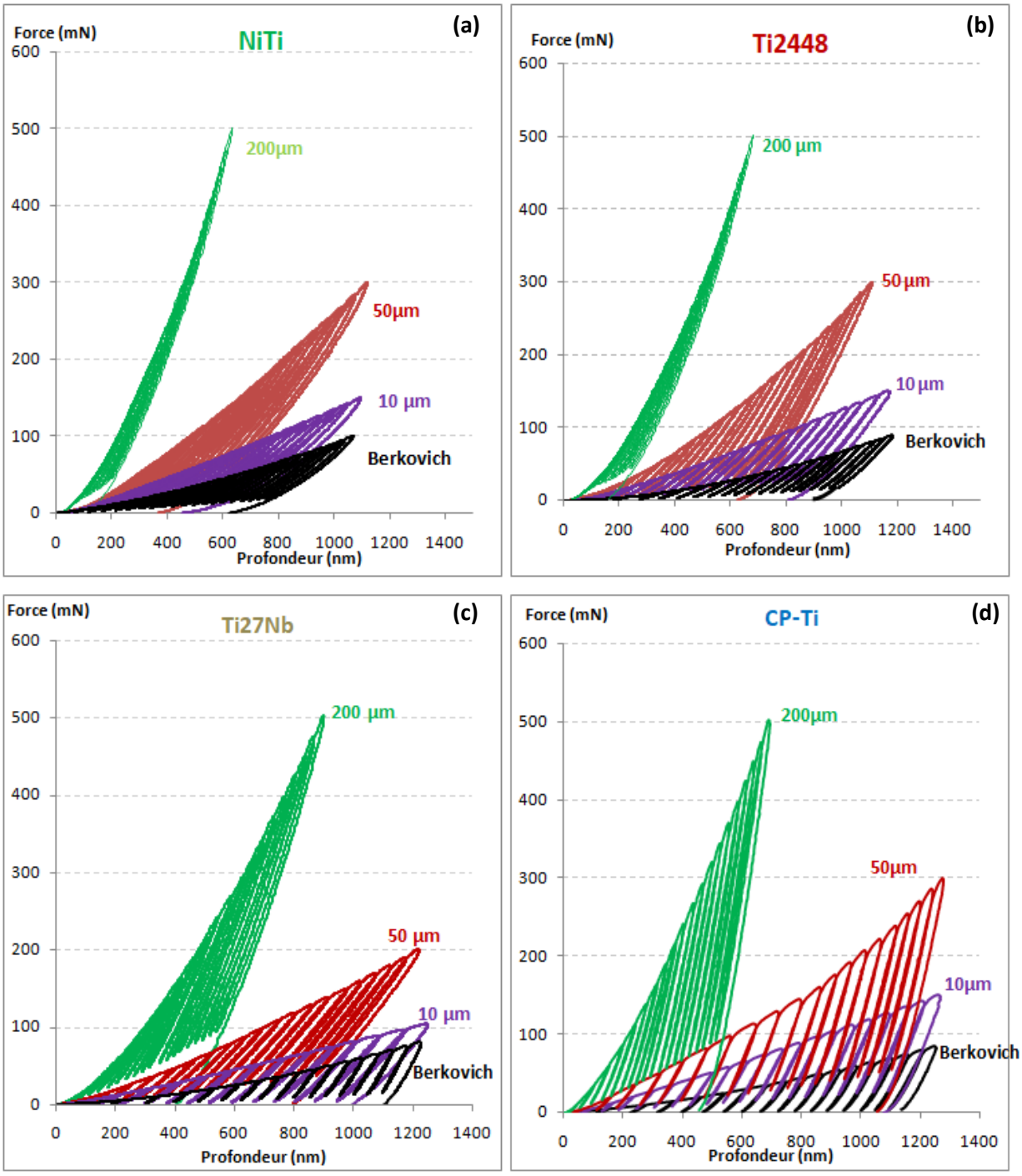
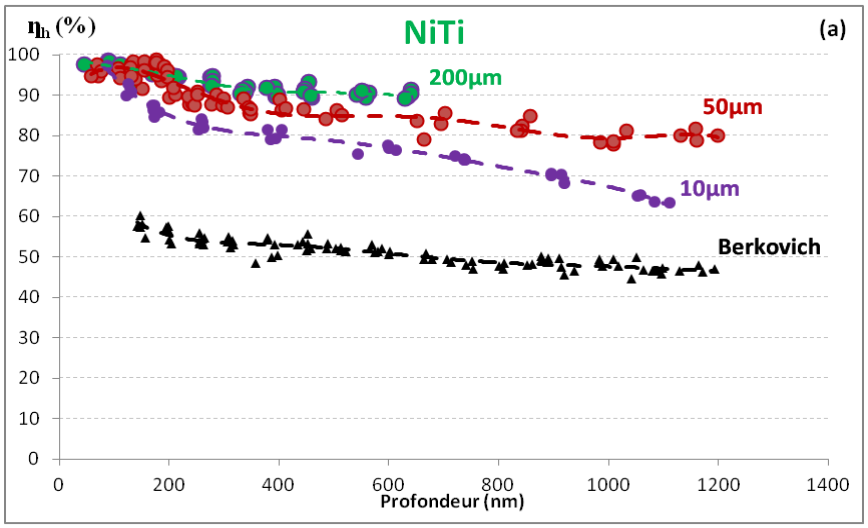


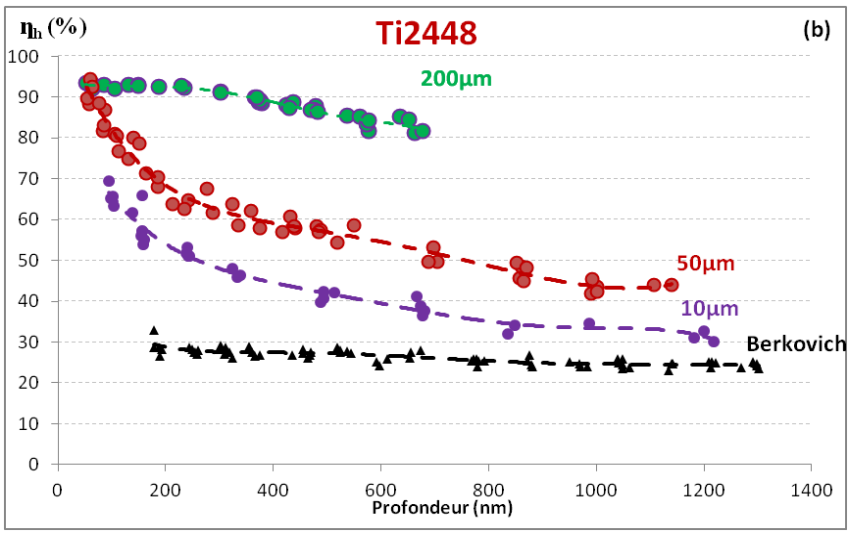
Figure 13 : Essais cycliques de nanoindentation réalisés avec différents indenteurs (pointe Berkovich, pointes sphériques de rayons 10 µm, 50 µm et 200µm) sur les quatre matériaux de l'étude : (a) NiTi, (b) Ti2448, (c) Ti-27Nb et (d) CP-Ti.

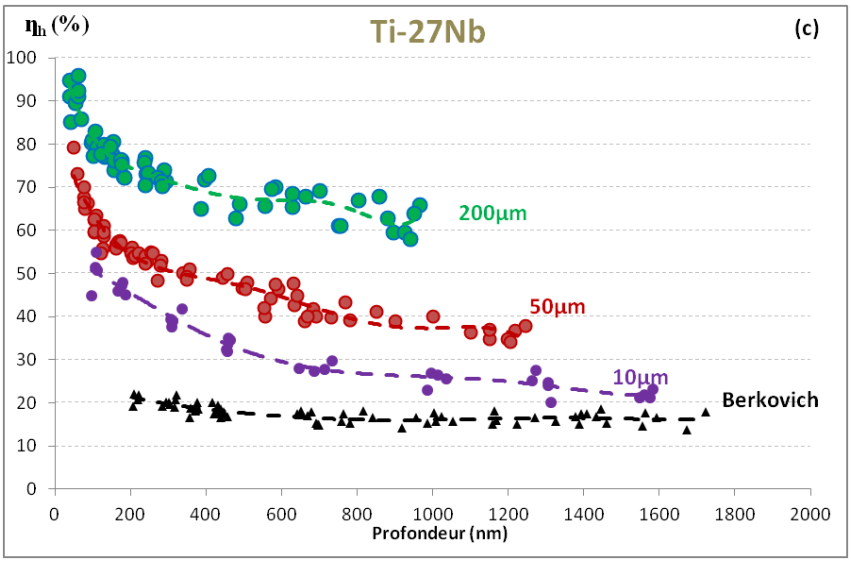
Pour discuter de l'évolution de la réponse SE selon la géométrie de l'indenteur et donc de la compétition entre l'effet SE et la déformation plastique, nous avons effectué des matrices d'indents simples avec les différents indenteurs sur chaque matériau. Le taux de recouvrement en profondeur η_h est reporté en fonction de la profondeur d'indentation h_m sur la figure 14 pour les quatre matériaux de l'étude. L'évolution du recouvrement η_h est trouvée dépendante de la profondeur d'indentation h_m avec les pointes sphériques et indépendante de la profondeur avec la pointe Berkovich. On constate également une différence significative des taux de recouvrement η_h mesurés avec les différentes pointes, notamment pour les alliages SE.

Les taux de recouvrement η_h les plus importants sont retrouvés avec la pointe 200 µm (Fig. 14). Le niveau de déformation généré sous celle-ci devient moins important que celui induit sous la pointe 50 µm. La déformation imposée sous la pointe 200 µm est majoritairement accommodée par les mécanismes de déformation élastique et par la transformation martensitique réversible dans le cas des alliages SE. La restauration de la matière sollicitée est par conséquent plus importante. Bien que le niveau de contrainte augmente progressivement avec la charge appliquée, le Ti2448 montre sous cette pointe un comportement très proche de celui du NiTi sur toute la gamme de profondeurs indentées. L'effet SE du Ti2448 est plus prononcé dans ces conditions de déformation liées à la pointe 200 µm. Nous observons plus généralement que les alliages SE présentent un taux de recouvrement bien supérieur à celui du matériau élasto-plastique (CP-Ti) : un important écart $\Delta\eta_h$ dans les valeurs de recouvrement mesurées par rapport à celles du CP-Ti de $\Delta\eta_h$ = 50% et de $\Delta\eta_h$ = 33% est relevé respectivement pour le Ti2448 et le Ti-27Nb à la profondeur de pénétration 600 nm (Fig. 14). Les matériaux SE montrent une relativement faible décroissance du recouvrement avec h_m, alors qu'une décroissance beaucoup plus abrupte est observée pour le CP-Ti. Ces observations mettent en évidence la forte contribution de la transformation martensitique réversible dans les alliages SE dans ces conditions de déformation imposées sous la pointe 200 µm, favorisant un recouvrement η_h élevé et une très faible déformation plastique.

Le niveau de déformation induit sous la pointe 10 µm est plus élevé que celui induit sous les pointes 50 µm et 200 µm (Fig. 14). On observe des taux de recouvrement moins importants sous la pointe 10 µm que sous les autres pointes sphériques de rayon plus large. L'écart $\Delta\eta_h$ dans les valeurs de recouvrement entre les alliages β-métastable et le CP-Ti est également plus faible : $\Delta\eta_h$ = 20% et $\Delta\eta_h$ = 10%, respectivement pour le Ti2448 et le Ti27Nb à la profondeur de pénétration 600 nm (Fig. 14). Le taux de recouvrement η_h diminue considérablement sous cette pointe pour les alliages β-métastable et le CP-Ti, comparativement aux taux de recouvrement mesurés sous les autres pointes sphériques 50 µm et 200 µm, traduisant une plus faible interaction de l'effet SE dans ces conditions de sollicitation. La pointe 10 µm engendre une plus forte densité de défauts plastiques immédiatement sous cette pointe qui empêche l'initiation de la transformation martensitique dans les zones les plus déformées lors du chargement et qui inhibe la transformation de phase inverse au déchargement dans les zones moyennement déformées, réduisant le volume de matière dans lequel a lieu l'effet SE (transformation réversible). Cette chute du taux de recouvrement η_h est plus sensible dans les alliages β-métastable qui présentent une superélasticité moyenne que dans le NiTi très SE. Les valeurs du taux de recouvrement obtenues avec la pointe 10 µm aux fortes profondeurs de pénétration tendent vers celles obtenues avec la pointe Berkovich aux faibles charges. Cela signifie que le niveau de déformation plastique induit sous la pointe 10 µm aux fortes profondeurs se rapproche de celui induit sous la pointe Berkovich pour laquelle la déformation plastique est le mécanisme prédominant au cours de l'indentation.


NiTi
(a)
η_h (%)
200µm
50µm
10µm
Berkovich
Profondeur (nm)


Ti2448
(b)
η_h (%)
200µm
50µm
10µm
Berkovich
Profondeur (nm)


Ti-27Nb
(c)
η_h (%)
200µm
50µm
10µm
Berkovich
Profondeur (nm)

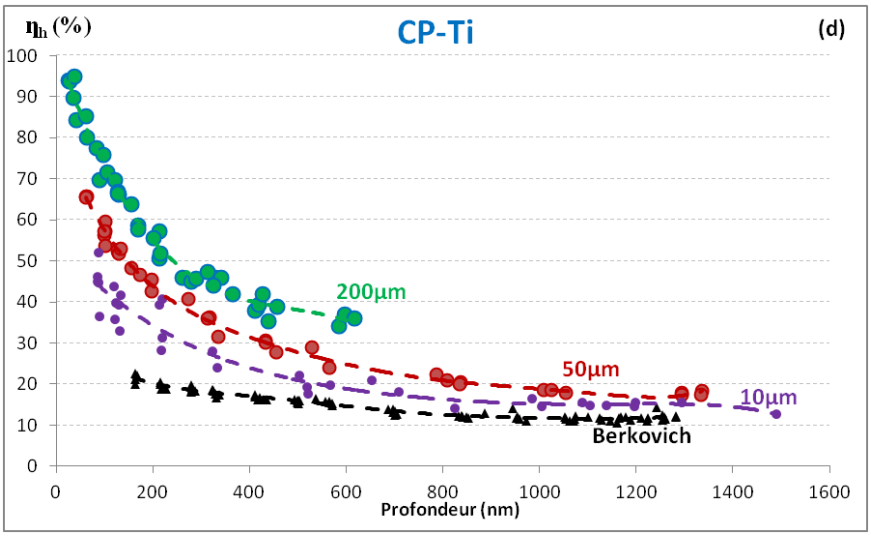


Figure 14 : Evolutions du taux de recouvrement en profondeur η_h mesuré avec différents indenteurs en fonction de la profondeur maximale d'indentation h_m pour les quatre matériaux de l'étude: (a) NiTi, (b) Ti2448, (c) Ti27Nb et (d) CP-Ti

Contrairement à ce qui a pu être observé lors des indentations sphériques, le taux de recouvrement η_h mesuré sous pointe Berkovich montre très peu de dépendance à la profondeur de pénétration h_m (Fig. 14). Le NiTi présente le taux de restauration le plus important avec une valeur moyenne de 50% sur la gamme de profondeurs indentées, puis vient l'alliage Ti2448 avec un taux de restauration intermédiaire de l'ordre de 25% et enfin le Ti-27Nb et le CP-Ti respectivement avec un taux de restauration de 18% et 15%. Pour les alliages β-métastable, le taux de recouvrement est devenu très faible et l'écart $\Delta\eta_h$ de recouvrement entre les alliages β-métastable et le CP-Ti est beaucoup moins marqué et apparait même négligeable dans le cas du Ti27Nb. On constate que l'effet SE est moins prononcé pour cette série d'indentations sous la pointe Berkovich. Le régime de déformation favorisé sous la pointe Berkovich inhibe la réponse SE des matériaux β-métastable. Les taux de recouvrement mesurés sous la pointe Berkovich étant peu sensibles à la profondeur d'indentation, ils indiquent la prédominance des mécanismes de déformation plastique avec l'emploi de cette pointe quelle que soit la charge appliquée. En effet, sous une pointe Berkovich, un haut niveau de déformation tend à être généré immédiatement sous la pointe, même à faible charge appliquée, si bien que les mécanismes de déformation plastique sont favorisés dès la mise en contact de l'indenteur avec la surface du matériau et ce sont eux qui accommodent la majeure partie de la déformation imposée par l'indenteur. La forte densité de dislocations résultante limite la formation de martensite au cours du chargement et inhibe sa transformation inverse au cours du déchargement. Le haut niveau de déformation induit sous la pointe Berkovich inhibe la réponse SE des alliages SE. On comprend ainsi la faible aptitude de la pointe Berkovich à sonder de la superélasticité, et à différencier un comportement élastique conventionnel (CP-Ti) d'un comportement SE modéré (alliages β-métastable).

V. Conclusion

Les propriétés structurales et mécaniques de trois alliages SE, à savoir l'alliage intermétallique NiTi et les deux alliages β-métastable de laboratoire Ti24Nb-4Zr-8Sn (mass. %) et Ti-27Nb (at. %), ont été étudiées et comparées à celles du matériau élasto-plastique conventionnel, le titane de pureté commerciale CP-Ti. L'étude de leur état métallurgique et de leurs propriétés mécaniques lors des essais de traction a permis de constater les particularités de chaque famille de matériaux et de les classer selon leurs performances SE.

L'alliage NiTi présente une microstructure initiale austénitique de type B2 (cubique centrée ordonnée). Les essais de traction ont mis en évidence l'existence d'un long plateau de déformation à contrainte constante qui est complètement recouvré à la décharge. Le mécanisme de déformation responsable de ce plateau de contrainte est la transformation martensitique entre l'austénite B2 et la martensite B19' (monoclinique). Le NiTi possède un effet SE remarquable avec une réversibilité totale de la transformation martensitique à la décharge conduisant à une déformation totalement recouvrée jusqu'à 8% de déformation maximale imposée.

Les alliages β-métastable Ti2448 et Ti-27Nb montrent une microstructure initiale composée uniquement de la phase β (cubique centrée). Lors des essais mécaniques de traction, ces alliages subissent une transformation martensitique réversible entre la phase β et la martensite α'' (orthorhombique) qui permet d'obtenir une déformation recouvrable intéressante à la décharge, jusqu'à 1.7% et 1.3% de déformation recouvrée respectivement pour le Ti2448 et le Ti-27Nb, mais dont les valeurs restent bien inférieures à celles observées dans le cas du NiTi. Un module d'élasticité relativement faible, approchant celui de l'os a été mesuré, 58 GPa et 52 GPa respectivement pour le Ti2448 et le Ti-27Nb.

Le CP-Ti présente une structure hexagonale α et montre un comportement mécanique conventionnel, avec un premier domaine de déformation élastique linéaire jusqu'à 0.3% de déformation imposée, suivie d'un très large domaine de déformation plastique jusqu'à la rupture à 48% de déformation imposée.

Les propriétés mécaniques locales à l'échelle sub-micrométrique ont été étudiées lors des essais de nanoindentation pour les quatre matériaux de l'étude. Nous avons évalué l'amplitude du recouvrement en profondeur et en travail sur une large gamme de profondeurs d'indentation pour chaque alliage et nous avons montré que l'effet SE existe bien sous des conditions de chargement complexes, imposées par l'essai de nanoindentation. L'alliage superélastique NiTi présente les taux de recouvrement les plus importants quel que soit le type d'indenteur utilisé, puis viennent les alliages β-métastable Ti2448 et Ti-27Nb qui présentent les taux de restaurations élevés mais toujours inférieurs à ceux du NiTi, et enfin le CP-Ti qui montre les taux de recouvrement les plus bas. La réponse SE locale des quatre matériaux à l'échelle sub-micrométrique est en bon accord avec leur comportement observé à l'échelle macroscopique lors des essais de traction.

Différentes géométries d'indenteurs ont été utilisées, à savoir la pointe Berkovich et trois pointes sphériques de différents rayons (10 µm, 50 µm et 200 µm). Elles ont permis de faire varier le niveau de déformation induit sous la pointe et donc de travailler sous différents régimes de déformation pour lesquels on a fait varier l'interaction entre la déformation élastique, la déformation SE et la déformation plastique. Le taux de recouvrement en profondeur a été trouvé indépendant de la profondeur d'indentation lorsqu'on utilise la pointe Berkovich, ce qui n'est pas le cas avec les pointes sphériques.

Le haut niveau de déformation induit immédiatement sous la pointe Berkovich, qui représente la pointe la plus saillante de cette étude, est majoritairement accommodée par les mécanismes de déformation plastique et ceci dès les plus faibles charges appliquées, conduisant à de très faibles taux de recouvrement, indépendants de la profondeur d'indentation. La pointe Berkovich favorise un régime de déformation où les mécanismes plastiques sont immédiatement activés et prédominent pendant l'essai de nanoindentation, inhibant l'effet SE, et ne permet pas de différencier un matériau au comportement élastique conventionnel d'un matériau au comportement SE modéré ou élevé.

Les taux de recouvrement en profondeur mesurés sous les trois pointes sphériques montrent une forte dépendance à la profondeur de pénétration dont l'évolution est plus ou moins marquée selon le rayon de la pointe utilisée. Différents comportements peuvent être étudiés en fonction du rayon de la pointe employée et de la profondeur sondée. Le relativement faible niveau de déformation induit sous la pointe sphérique la plus grande (r = 200 µm) est majoritairement accommodé par la déformation élastique et par la transformation martensitique réversible qui sont donc les mécanismes prédominants sous cette pointe. La déformation croissante induite sous la pointe sphérique moyenne (r = 50 µm) met en évidence la compétition entre la contribution SE et la déformation plastique. Le niveau de déformation induit sous la pointe 50 µm permet de différencier les alliages de l'étude selon leurs performances SE. Avec la pointe plus fine (r = 10 µm), la déformation plastique est davantage favorisée conduisant à des restaurations moins importantes qui tendent vers les valeurs obtenues sous la pointe Berkovich aux faibles charges.

Chapitre IV : Caractérisation des propriétés superélastiques et mécaniques à l'échelle du grain

I. INTRODUCTION.....113

II. METHODOLOGIE ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL 114

III. EFFET DE L'ORIENTATION CRISTALLOGRAPHIQUE SUR LA REPONSE SUPERELASTIQUE .116

III.1 Courbes de nanoindentation proches des trois directions cristallographiques principales <001>, <101> et <111> 116

III.2 Anisotropie du taux de recouvrement en profondeur η_h 120

III.3 calcul théorique et anisotropie de la déformation associée à la transformation martensitique $\varepsilon_{\beta\rightarrow\alpha''}$..... 121

IV. ANISOTROPIE DU MODULE ELASTIQUE 126

V. DURETE.....129

VI. CONCLUSION 130

I. Introduction

Les propriétés mécaniques des alliages de titane sont étroitement liées à leur texture et à leur microstructure (phases présentes, taille de grains, distribution et taille des phases secondaires…), et les propriétés superélastiques (SE) ne font pas exception. La relation entre la texture et les propriétés mécaniques et SE des alliages de titane a été largement étudiée à l'échelle macroscopique à partir d'alliages polycristallins et également à partir de monocristaux au cours des essais de traction ou de compression sur des éprouvettes (*Tane 2008, Yang 2015b, Zhang 2011b*).

Plus récemment, les caractérisations mécaniques à l'échelle micro- et submicro-métrique, incluant les essais de compression sur « micro-piliers» et la nanoindentation, se sont largement développés et suscitent un vif intérêt de la communauté scientifique pour étudier et comprendre les propriétés mécaniques locales des matériaux (*Fizanne 2014b, Frick 2007, Pfetzing-Micklich 2012, Laplanche 2014)*. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l'effet SE existe sous les conditions de chargement complexes liées à l'essai de nanoindentation. Des travaux se sont intéressés au comportement mécanique de grains individuels, de différentes orientations cristallographiques, lors des essais de nanoindentation dans des alliages polycristallins de NiTi et ont révélé une anisotropie de la réponse mécanique qui a été essentiellement attribuée à l'anisotropie de la transformation martensitique induite par la contrainte (*Pfetzing-Micklich 2012, Laplanche 2014)*.

Nous avons souhaité à notre tour exploiter la structure polycristalline de l'alliage Ti2448 pour relier les propriétés SE et mécaniques de chaque grain à l'orientation cristallographique en utilisant la nanoindentation. Nous rappelons ici que la transformation martensitique fait intervenir dans les alliages β-métastable une phase mère austénitique (la phase β) et une phase fille martensitique (la phase α") qui sont différentes de celles qui interviennent dans la transformation martensitique des alliages de NiTi. La présente étude se concentre sur l'alliage Ti2448 mais la tendance générale des résultats peut être étendue à tout autre alliage de titane β-métastable SE. Il n'existe pas à notre connaissance d'étude sur la dépendance de l'effet SE des alliages de titane β-métastable avec l'orientation cristallographique menée de cette façon-ci, à partir de grains individuels d'un alliage polycristallin β-métastable. Ce chapitre présente et discute l'influence de l'orientation cristallographique sur la réponse superélastique, élastique (module élastique) et plastique (dureté) de l'alliage Ti2448. Une bonne connaissance de l'anisotropie des propriétés SE et mécaniques d'un matériau est d'un grand intérêt puisqu'elle permet d'identifier la texture optimale qui permettra d'atteindre les propriétés mécaniques désirées en vue de répondre aux exigences d'une application ciblée.

Pour relier les propriétés mécaniques de chaque grain individuel à son orientation cristallographique, la nanoindentation a été corrélée à la diffraction des électrons rétro-diffusés (EBSD). Ainsi, à partir d'un unique échantillon polycristallin de Ti2448, nous présentons une étude expérimentale complète de l'évolution des propriétés SE et mécaniques avec l'orientation cristallographique en couvrant toutes les orientations possibles. Les résultats issus des essais de nanoindentation et de l'EBSD ont été croisés et présentés de manière très visuelle, sous forme d'une figure inverse de pôles (IPF) permettant d'accéder simultanément à la grandeur mécanique mesurée et à l'orientation cristallographique. Ainsi, les valeurs de taux de recouvrement en profondeur η_h

(effet SE), de module élastique *E* et de la dureté *H* ont été reportées à tour de rôle dans le triangle stéréographique fondamental indiquant l'orientation cristallographique de chaque grain sondé selon la direction normale à la surface, c'est-à-dire selon la direction de sollicitation.

II. Méthodologie et protocole expérimental

L'étude est menée sur l'alliage de titane polycristallin Ti2448 qui a subi un taux de laminage relativement faible (40%) pour favoriser après le traitement de recristallisation (Chap.II section I.2) une texture faiblement prononcée avec une large distribution des orientations cristallographiques et une taille de grain moyenne (80 µm) suffisamment importante pour réaliser les essais de nanoindentation dans la zone centrale des grains et éviter la proximité des joints de grain. L'analyse EBSD nécessite une préparation méticuleuse de la surface de l'échantillon, incluant la répétition successive de polissages de finition à l'OPS et d'attaques chimiques jusqu'à supprimer totalement la couche d'écrouissage superficielle (Chap.II section I.3).

La cartographie EBSD réalisée dans le plan de laminage de l'alliage Ti2448 sur une large zone d'intérêt montre la microstructure polycristalline complètement recristallisée avec plusieurs centaines de grains équiaxes qui ont tous été indexés en phase β cubique centrée (Fig. 1a). La large distribution d'orientation des grains présents dans la zone d'intérêt permet de couvrir l'ensemble de la figure inverse de pôles de la structure β (Fig. 1b), offrant ainsi une représentation complète des différentes orientations selon la normale à la surface. Cette bonne statistique permet d'évaluer par la suite la réponse mécanique locale du Ti2448 par nanoindentation selon toutes les directions cristallographiques possibles.

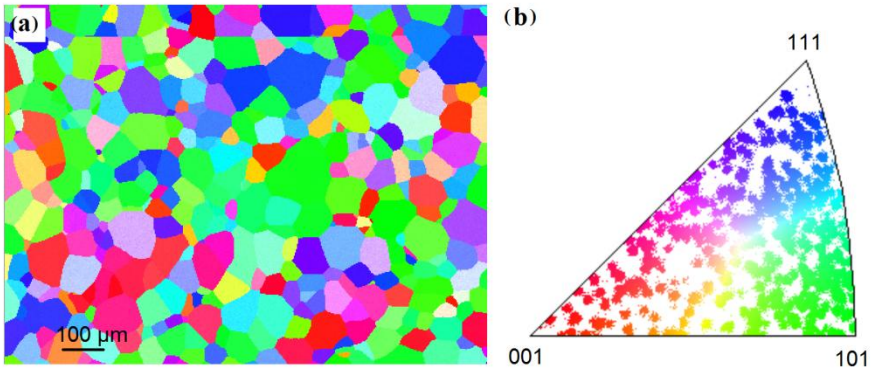


Figure 1 : a) Cartographie EBSD d'orientation des grains β de l'alliage polycristallin Ti2448 b) Figure inverse de pôles correspondante présentant l'orientation des grains β selon la normale à la surface.

Des essais de nanoindentation avec la pointe sphérique de rayon 50 µm et avec la pointe Berkovich ont ensuite été réalisés dans la zone centrale de chaque grain qui a été préalablement repérée à l'aide du microscope optique couplé au nanoindenteur par un déplacement motorisé. Les forces maximales F_m imposées par la pointe sphérique et la pointe Berkovich ont été respectivement fixées à 30 mN et 10 mN. Les indentations sphériques ont été effectuées dans des grains dont le diamètre excède 80 µm et les indentations Berkovich dans des grains dont le diamètre excède 40 µm. Les essais de nanoindentation se limitent volontairement à la partie centrale de grains suffisamment larges pour s'affranchir de l'influence des joints de grains et de l'influence des indentations précédentes dans les grains avoisinants, et se rapprocher ainsi des conditions de sollicitation d'un

monocristal dans une direction cristallographique pré-définie. Plusieurs essais ont été réalisés dans des grains d'orientations similaires pour vérifier la reproductibilité des mesures. La pointe sphérique a été choisie pour étudier la déformation recouvrable à partir de l'évaluation du taux de recouvrement en profondeur η_h et nous a ainsi permis de sonder la dépendance de l'effet SE à l'orientation cristallographique. La pointe Berkovich a été préférée pour étudier l'évolution du module d'élasticité *E* et de la dureté *H* avec l'orientation.

Les résultats des essais de nanoindentation ont été croisés avec la cartographie EBSD permettant de reporter successivement chaque grandeur mesurée η_h, *E* et *H* sur une figure inverse de pôles (IPF) en utilisant une échelle de couleur qui informe sur la valeur mesurée. Les figures inverses de pôles ainsi obtenues en taux de recouvrement η_h-IPF, en module élastique *E*-IPF et en dureté *H*-IPF permettent de relier rapidement et de manière très visuelle une grandeur mécanique à une direction cristallographique. La figure 2 illustre la méthodologie avec le couplage EBSD – nanoindentation, et la mise en forme des résultats.

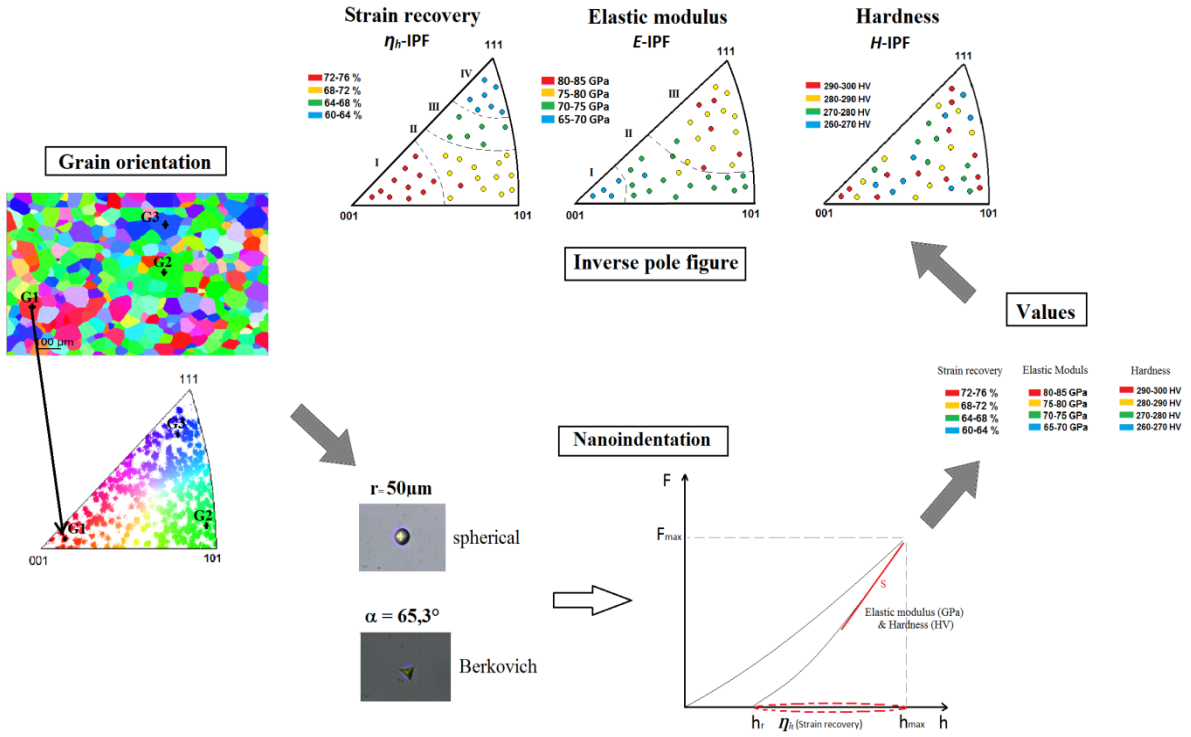


Figure 2 : Méthodologie de construction des figures expérimentales inverses de pôles en taux de recouvrement η_h -IPF, en module élastique E-IPF et en dureté H-IPF à partir du couplage de l'analyse EBSD d'un alliage polycristallins avec les courbes de nanoindentation en pointes sphérique (η_h) et Berkovich (E et H).

III. Effet de l'orientation cristallographique sur la réponse superélastique

III.1 Courbes de nanoindentation proches des trois directions cristallographiques principales <001>, <101> et <111>

Les courbes force-pénétration obtenues avec la pointe sphérique et avec la pointe Berkovich dans les grains pour lesquels l'orientation cristallographique est proche de l'une des trois directions cristallographiques principales <001>, <101> ou <111> sont présentées sur la figure 3. Une désorientation maximale du grain par rapport à la direction principale a été fixée à 15°. Les profondeurs de pénétration maximales h_m sont comprises entre 230 et 250 nm pour les indentations sphériques et entre 350 et 380 nm pour les indentations Berkovich quelle que soit l'orientation principale des grains.

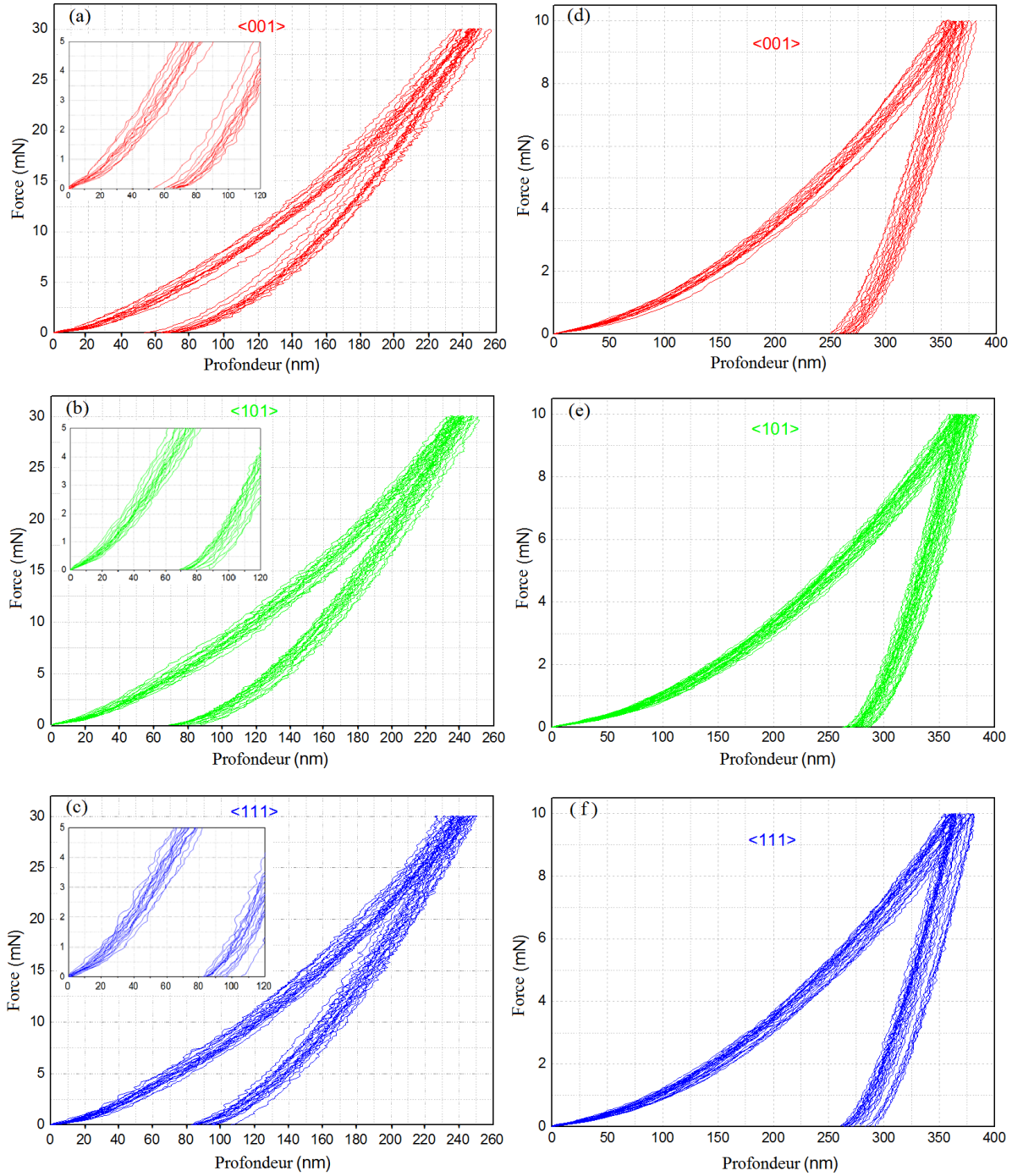


Figure 3 : Courbes force-pénétration avec la pointe sphérique à la force maximale F_m de 30 mN pour des grains d'orientation proche de la direction cristallographique principale a) <001> ; b) <101> ; c) <111> ; et avec la pointe Berkovich à la force maximale F_m de 10 mN pour les orientations proches de la direction cristallographique principale d) <001> ; e) <101> ; f) <111>.

Pour la suite de la discussion nous avons travaillé à partir des courbes force-pénétration normalisées par rapport à la force maximale appliquée F_m (pour l'axe des ordonnées) et par rapport à la profondeur maximale h_m (pour l'axe des abscisses). Les courbes normalisées sont présentées sur la figure 4 pour chaque direction cristallographique principale, d'un côté pour les essais réalisés avec la pointe sphérique et de l'autre côté pour les essais avec la pointe Berkovich. Les valeurs moyennes du

taux de recouvrement en profondeur <η_h> et du taux de travail irréversible <η_{wpl}> sont renseignées pour chaque type de pointe et pour chaque direction principale.

Trois points de divergence peuvent être relevés entre le comportement de l'alliage sous la pointe Berkovich et celui sous la pointe sphérique. Le premier point concerne la forme globale des courbes de nanoindentation qui montre un retour de la courbe à la décharge beaucoup plus faible lorsque la pointe Berkovich est utilisée. Ce phénomène se traduit très nettement par des profondeurs résiduelles normalisées (h_p/h_m) très élevées, comprises entre 0.70 et 0.76 pour les indentations Berkovich et particulièrement faibles, 0.24-0.40 pour les indentations sphériques qui conduisent à des restaurations remarquablement importantes. Le deuxième point porte sur l'énergie dissipée lors des essais d'indentation: le travail plastique W_{pl} associé à la pointe Berkovich est considérablement plus élevé que celui associé à la pointe sphérique. Ceci se traduit par des valeurs moyennes du taux de recouvrement en travail plastique <η_{wpl}> très élevées (70-72%) avec la pointe de Berkovich, et remarquablement faibles (32-41%) avec la pointe sphérique. Les indentations Berkovich génèrent immédiatement une forte déformation plastique dès la mise en contact de l'indenteur avec la surface du matériau conduisant à des courbes de décharge particulièrement pentues et à une forte énergie dissipée. La déformation plastique est le mécanisme de déformation prédominant au cours de l'indentation Berkovich qui ne présente donc pas les conditions idéales pour rendre compte de la grande réversibilité de la déformation dans les alliages SE (Chap.3 section IV.4). Les valeurs élevées des taux <η_{wpl}> obtenues sous la pointe Berkovich sont essentiellement liées à la déformation plastique du matériau. A l'inverse, les indentations sphériques montrent des courbes à la décharge avec des pentes très douces et une faible énergie dissipée mettant en évidence l'aptitude de la pointe sphérique à favoriser l'accommodation de la déformation imposée par le mécanisme réversible de transformation martensitique. La pointe sphérique offre des conditions plus appropriées pour sonder la superélasticité et pour étudier les petites variations de taux de déformation recouvrable avec l'orientation.

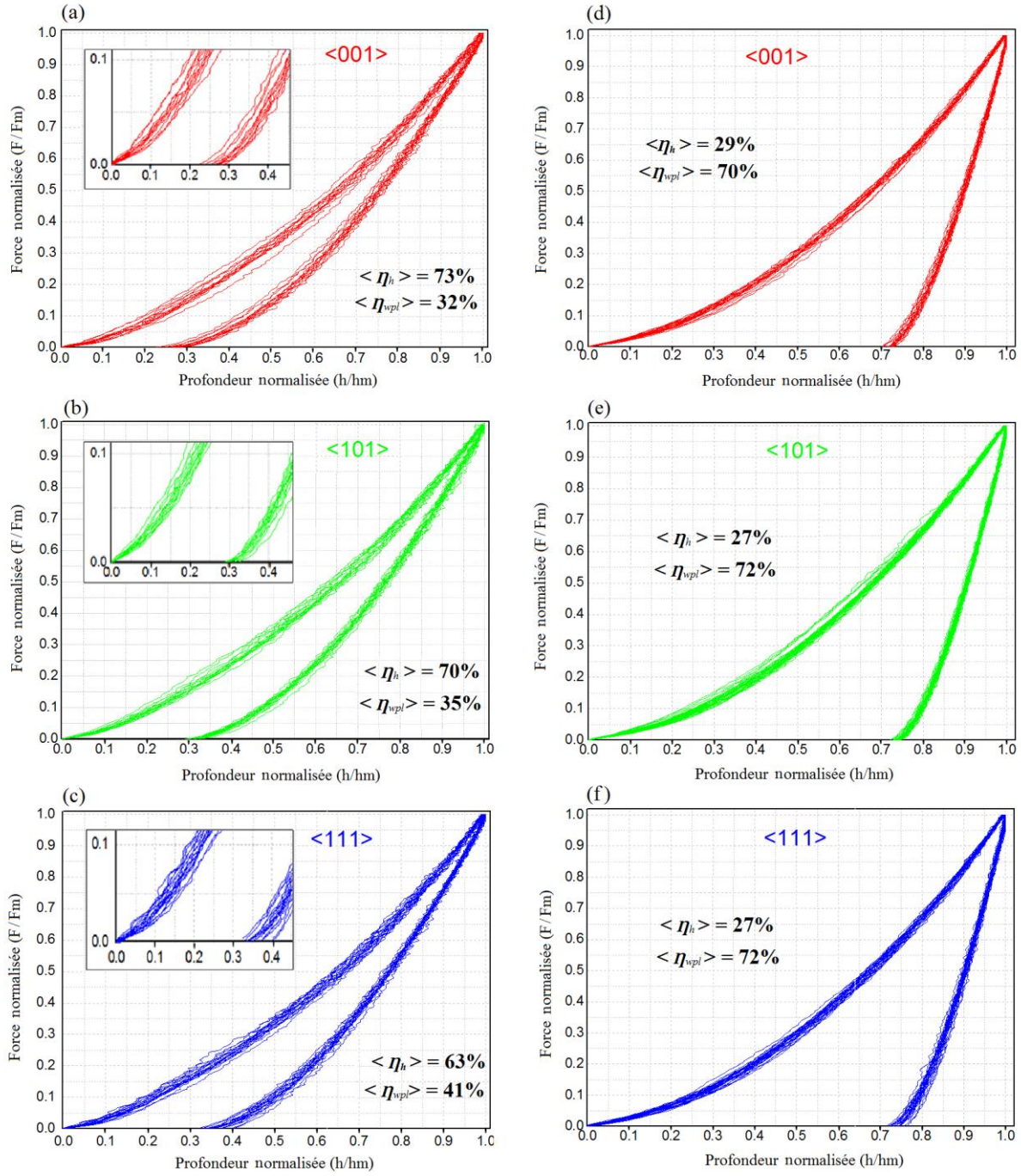


Figure 4: Courbes normalisées de force-pénétration présentées pour la pointe sphérique à la force maximale F_m de 30 mN pour des grains d'orientation proche de la direction cristallographique principale a) <100> ; b) <101> ; c) <111> ; et pour la pointe Berkovich à la force maximale F_m de 10 mN pour les orientations proches de la direction cristallographique principale d) <100> ; e) <101> ; f) <111>.

Le troisième point porte sur l'influence de l'orientation cristallographique sur les courbes de nanoindentation. Les courbes normalisées obtenues avec la pointe Berkovich ne montrent pas de changement perceptible lié à la direction cristallographique. Les profondeurs résiduelles normalisées h_p/h_m montrent très peu de dispersion et semblent indépendantes de la direction de sollicitation. Les valeurs moyennes des taux de recouvrement $<\eta_h>$ pour les trois directions principales sont très proches et se situent dans un domaine très étroit de valeurs 27% à 29%. Par contre, les indentations sphériques font ressortir une disparité notable des valeurs centrales des taux de recouvrement $<\eta_h>$

entre les trois directions principales : 73%, 70% et 63% sont mesurées respectivement pour les directions <001>, <101> et <111>. Cet écart entre les taux de recouvrement η_h mesurés dans les trois directions principales est directement observable en comparant les inserts a, b et c de la figure 4 qui montrent que l'ensemble des profondeurs résiduelles normalisées h_p/h_m mesurées pour chaque direction cristallographique occupent un intervalle de valeurs différent et bien distinct. Cette constatation est appuyée par la bonne reproductibilité des courbes de nanoindentation pour chaque direction principale : les écarts-types 1.2%, 0.8% et 1.6% calculés sur η_h respectivement pour les directions <001>, <101> et <111> montrent une très faible dispersion des mesures η_h pour chaque direction. Les écarts à la valeur moyenne $<\eta_h>$ entre les trois directions principales s'étendent au-delà des écarts-types, mettant en évidence le fait que le comportement mécanique du Ti2448 sous la pointe sphérique dépend de la direction de sollicitation. Le même constat peut être fait à partir des valeurs moyennes du taux de travail dissipé $<\eta_{Wpl}>$: 32%, 35% et 41% respectivement mesurées dans les directions <001>, <101> and <111>. Les indentations sphériques réalisées sur l'alliage Ti2448 révèlent donc des différences de comportement mécanique avec l'orientation cristallographique.

III.2 Anisotropie du taux de recouvrement en profondeur η_h

Le taux de recouvrement η_h mesuré dans chaque grain individuel a été reporté dans le triangle stéréographique fondamental couvrant ainsi toutes les orientations cristallographiques. Les figures inverses de pôles η_h-IPF présentant la distribution du taux de recouvrement η_h en fonction de l'orientation cristallographique sont présentées sur la figure 5 pour la pointe sphérique (a) et pour la pointe Berkovich (b). La position dans le triangle fondamental indique l'orientation cristallographique du grain indenté et la couleur renseigne sur la valeur de η_h selon l'échelle de couleurs fournie sur la figure 5. Les taux de recouvrement η_h les plus élevés sont obtenus autour de la direction <001> pour les deux types de pointes. Néanmoins et sans surprise, on observe que la pointe sphérique présente la plus grande dispersion des valeurs de recouvrement η_h de 60% à 76% comparativement aux valeurs mesurées avec la pointe Berkovich qui restent dans un intervalle très réduit de 24% à 30% quelle que soit l'orientation cristallographique sondée.

La figure inverse de pôles η_h-IPF obtenue avec la pointe Berkovich (Fig. 5b) est divisée en deux régions distinctes : la première région (I) se concentre autour de l'orientation <001> et présente les valeurs maximales de recouvrement η_h (27-30%) ; la deuxième région (II) autour des directions <101> et <111> présente des valeurs de recouvrement η_h légèrement plus faibles (24%-27%). La dispersion des valeurs de recouvrement avec la pointe Berkovich reste très limitée et ne montre pas de signe probant d'une forte dépendance à l'orientation cristallographique. Il parait difficile de discuter de l'effet de l'orientation sur le taux de restauration à partir des indentations Berkovich au cours desquelles la déformation plastique prédomine.

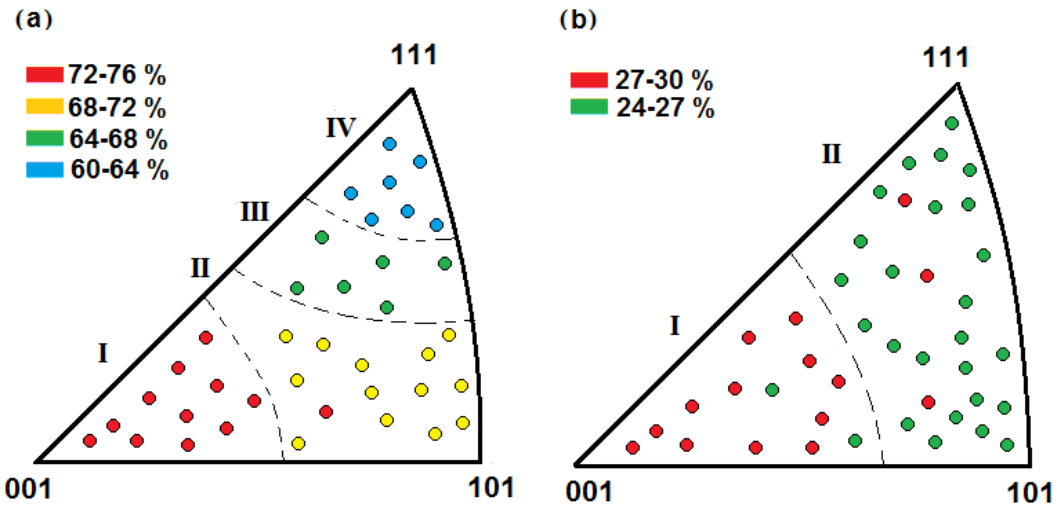


Figure 5 : Figures inverses de pôles η_h-IPF présentant la distribution du taux de recouvrement en profondeur η_h en fonction de la direction de sollicitation a) avec la pointe sphérique et b) avec la pointe Berkovich.

La figure inverse de pôles η_h-IPF obtenue avec la pointe sphérique montre une plus grande dispersion des valeurs de recouvrement avec l'orientation cristallographique et s'organise en quatre régions bien distinctes selon l'amplitude du taux de restauration (Fig. 5a). Les valeurs de recouvrement maximales (72% à 76%) et minimales (60% à 64%) se répartissent respectivement autour des orientations <001> (région I) et <111> (région IV). Les regions II et III présentent des valeurs de recouvrement η_h intermédiaires respectivement comprises entre 64% et 68% pour la région II centrée autour de la direction principale <101> et entre 68% et 72% pour la région III. Le point intéressant qui ressort de cette étude est qu'il est possible d'étudier assez finement l'anisotropie du taux de restauration de l'alliage Ti2448 à partir des essais de nanoindentation sous pointe sphérique. Ce taux de restauration est généralement lié à la déformation élastique dans les matériaux conventionnels tandis que dans les matériaux SE est attendue une contribution additionnelle, celle de la transformation matensitique réversible dont nous allons prédire les effets sur le taux de restauration en fonction de l'orientation cristallographique dans la section suivante.

III.3 Calcul théorique et anisotropie de la déformation associée à la transformation martensitique $\varepsilon_{\beta\rightarrow\alpha''}$

La remarquable déformation recouvrable observée dans l'alliage polycristallin Ti2448 a été attribuée à la transformation martensitique réversible (*Yang 2015a*). Plus généralement, la déformation recouvrable des alliages présentant un effet SE peut être décomposée en deux contributions : la déformation élastique conventionnelle et la déformation superélastique (*Grosdidier 2000*). La déformation SE se définit comme la déformation associée à la transformation martensitique et est régie par les considérations de compatibilités géométriques entre une phase mère β austénitique et une phase fille α'' martensitique (*Kim 2006a*). Il existe six façons différentes de former la martensite (orthorhombique) à partir du réseau austénitique β (cubique centré) qui découlent de la relation d'orientation entre ces deux réseaux :

$$[100]_{\alpha''} - <100>_{\beta} \quad [010]_{\alpha''} - <011>_{\beta} \quad [001]_{\alpha''} - <0\bar{1}1>_{\beta}$$

Les six variantes *Vi* sont obtenues par permutation cyclique de la maille orthorhombique de la martensite dans le réseau cubique centré de la phase β, chacune conduisant à une cristallite de martensite d'orientation différente dans le système de coordonnées β. Les six variantes *Vi* ont été répertoriées dans le tableau 4 du Chapitre 1. A titre d'exemple, la figure 6 illustre la correspondance entre le réseau orthorhombique et le réseau cubique centré pour la variante de martensite appelée V5.

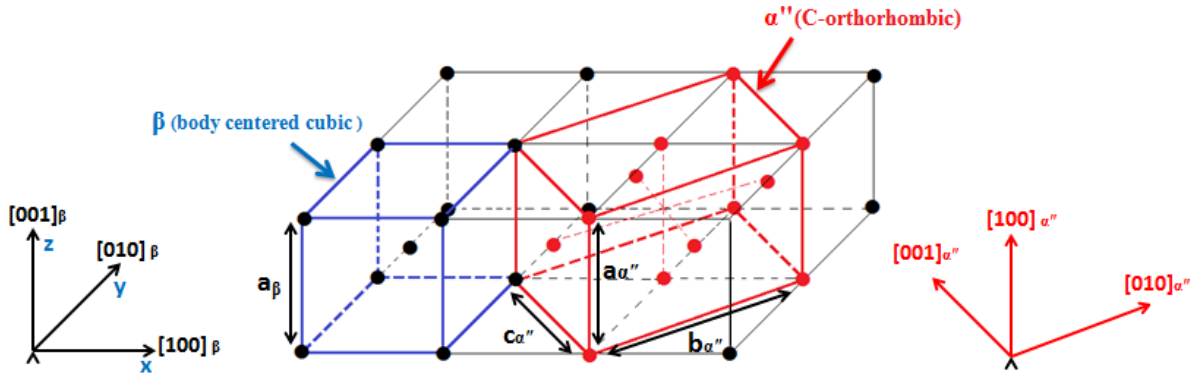


Figure 6 : Représentation schématique de la correspondance entre le réseau orthorhombique de la martensite α'' et le réseau cubique centré de la phase β pour la variante V5.

Les distorsions de réseaux induites lors de la transformation de phase β → α'' peuvent être exprimées en utilisant la relation d'orientation précédente et les paramètres de maille de la phase mère et de la phase fille. Les paramètres de maille de l'alliage polycristallin Ti2448 ont été déterminés lors d'une précédente étude au cours des essais de traction in situ sous rayonnement synchrotron (*Yang 2015a*) : a_β = 0.3298 nm pour la phase β ; et $a_{\alpha''}$ = 0.3195 nm, $b_{\alpha''}$ = 0.4814 nm, $c_{\alpha''}$ = 0.4730 nm pour la martensite α''. Les distorsions de réseaux ont été exprimées le long des trois axes principaux définissant la maille de la martensite, puis ont été calculées pour l'alliage Ti2448 :

$$\eta_1 = \frac{a_{\alpha''}}{a_\beta} = 0.969 \quad ; \quad \eta_2 = \frac{b_{\alpha''}}{a_\beta\sqrt{2}} = 1.031 \quad ; \quad \eta_3 = \frac{c_{\alpha''}}{a_\beta\sqrt{2}} = 1.014$$

La matrice de distorsions des réseaux $T^{(Vi)}$ peut être exprimée dans le système de coordonnées du réseau β et pour chaque variant *Vi* (*Kim 2006a, Tahara 2011*). A titre d'exemple, la matrice de distorsions $T^{(V5)}$ correspondant à la variante de martensite V5 (Fig. 6) est définie de la façon suivante :

$$T^{(V5)} = \begin{pmatrix} \frac{\eta 2+\eta 3}{2} & \frac{\eta 2-\eta 3}{2} & 0 \\ \frac{\eta 2-\eta 3}{2} & \frac{\eta 2+\eta 3}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \eta 1 \end{pmatrix}$$

Les matrices de distorsions $T^{(Vi)}$ propres à chaque variante et exprimées dans le système de coordonnées du réseau β sont données dans le tableau 1.

Tableau 1 : Matrices de distorsions associées à la transformation martensitique et exprimées pour chaque variante de martensite Vi dans le système de coordonnées du réseau β.

V_1	V_2	V_3
$\mathbf{T^{(V1)}}=\begin{pmatrix} \eta\mathbf{1} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \frac{\eta 2+\eta 3}{2} & \frac{\eta 2-\eta 3}{2} \\ \mathbf{0} & \frac{\eta 2-\eta 3}{2} & \frac{\eta 2+\eta 3}{2} \end{pmatrix}$	$T^{(V2)}=\begin{pmatrix} \eta 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\eta 2+\eta 3}{2} & \frac{\eta 3-\eta 2}{2} \\ 0 & \frac{\eta 3-\eta 2}{2} & \frac{\eta 2+\eta 3}{2} \end{pmatrix}$	$T^{(V3)}=\begin{pmatrix} \frac{\eta 2+\eta 3}{2} & 0 & \frac{\eta 2-\eta 3}{2} \\ 0 & \eta 1 & 0 \\ \frac{\eta 2-\eta 3}{2} & 0 & \frac{\eta 2+\eta 3}{2} \end{pmatrix}$
V_4	$\mathbf{V_5}$	$\mathbf{V_6}$
$\mathbf{T^{(V4)}}=\begin{pmatrix} \frac{\eta 2+\eta 3}{2} & \mathbf{0} & \frac{\eta 3-\eta 2}{2} \\ \mathbf{0} & \eta\mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \frac{\eta 3-\eta 2}{2} & \mathbf{0} & \frac{\eta 2+\eta 3}{2} \end{pmatrix}$	$T^{(V5)}=\begin{pmatrix} \frac{\eta 2+\eta 3}{2} & \frac{\eta 2-\eta 3}{2} & 0 \\ \frac{\eta 2-\eta 3}{2} & \frac{\eta 2+\eta 3}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \eta 1 \end{pmatrix}$	$T^{(V6)}=\begin{pmatrix} \frac{\eta 2+\eta 3}{2} & \frac{\eta 3-\eta 2}{2} & 0 \\ \frac{\eta 3-\eta 2}{2} & \frac{\eta 2+\eta 3}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \eta 1 \end{pmatrix}$

Les matrices de distorsions nous permettent d'écrire pour chaque variante *Vi* que tout vecteur *x* du réseau cubique centré β donnera lors de la transformation martensitique le vecteur $x'^{(Vi)}$ du réseau orthorhombique suivant la relation :

$$x'^{(Vi)} = T^{(Vi)}\, x$$

Ainsi, la déformation $\varepsilon^{(\boldsymbol{V}i)}_{\beta\to\alpha''}$ associée à la transformation martensitique s'exprime pour chaque variante de martensite *Vi* et pour toute direction définie par un vecteur *x* du réseau β, de la manière suivante (*Tahara 2011*):

$$\varepsilon^{(\boldsymbol{V}i)}_{\beta\to\alpha''} = \frac{|\boldsymbol{X}'^{(\boldsymbol{V}i)}| - |\boldsymbol{X}|}{|\boldsymbol{X}|}$$

Les valeurs de déformation $\varepsilon^{(\boldsymbol{V}i)}_{\beta\to\alpha''}$ ont été calculées pour différentes directions et sont présentées sur la figure 7 pour les six variantes de martensite *Vi* en fonction de l'angle θ, défini comme l'angle entre le vecteur *x* considéré dans le réseau β et la direction de référence $[001]_\beta$ (θ = 0° et 45° lorsque le vecteur *x* du réseau β prend respectivement les directions $[001]_\beta$ et $[011]_\beta$). Le signe et l'amplitude des déformations $\varepsilon^{(\boldsymbol{V}i)}_{\beta\to\alpha''}$ varient avec le type de variante *Vi* et la direction. La variante de martensite V1 donne les plus fortes déformations positives (expansion) tandis que les variantes V5 et V6 donnent les plus fortes déformations négatives (contraction). Il est généralement admis que la variante de martensite dont la déformation associée permettra d'accommoder au mieux la déformation imposée présentera la plus grande force motrice pour la transformation martensitique et se formera préférentiellement. Ainsi le calcul des déformations $\varepsilon^{(\boldsymbol{V}i)}_{\beta\to\alpha''}$ permet de prédire la variante de martensite qui sera la plus favorable pour un type de sollicitation (tension ou compression) et pour une direction de sollicitation ; et donc celle qui sera en mesure d'apporter la plus grande contribution superélastique pour accommoder la déformation imposée. La variante V1 est la plus favorable pour accommoder les fortes déformations en tension tandis que les variantes V5 et V6 sont les plus favorables lors d'une déformation en compression quelle que soit la direction de sollicitation (Fig. 7).

L'amplitude des déformations $\varepsilon^{(\boldsymbol{V}i)}_{\beta\to\alpha''}$ varie pour chaque variante de martensite avec la direction de sollicitation. Une déformation théorique maximale de 3.1% peut être accommodée par la variante V1 lorsque la direction de sollicitation en tension est appliquée le long de la direction $<011>_\beta$, ce qui signifie que la plus forte réponse SE en tension est attendue le long de la direction $<011>_\beta$. Les variantes V5 et V6 permettent d'accommoder d'après les calculs théoriques jusqu'à 3.1%

de la déformation imposée en compression lorsque la direction de sollicitation est appliquée le long de la direction <001>$_\beta$, c'est-à-dire que la plus forte réponse SE en compression est attendue le long de la direction <001>$_\beta$. Les déformations théoriques maximales qui peuvent être accommodées par la transformation martensitique en tension et en compression présentent la même amplitude.

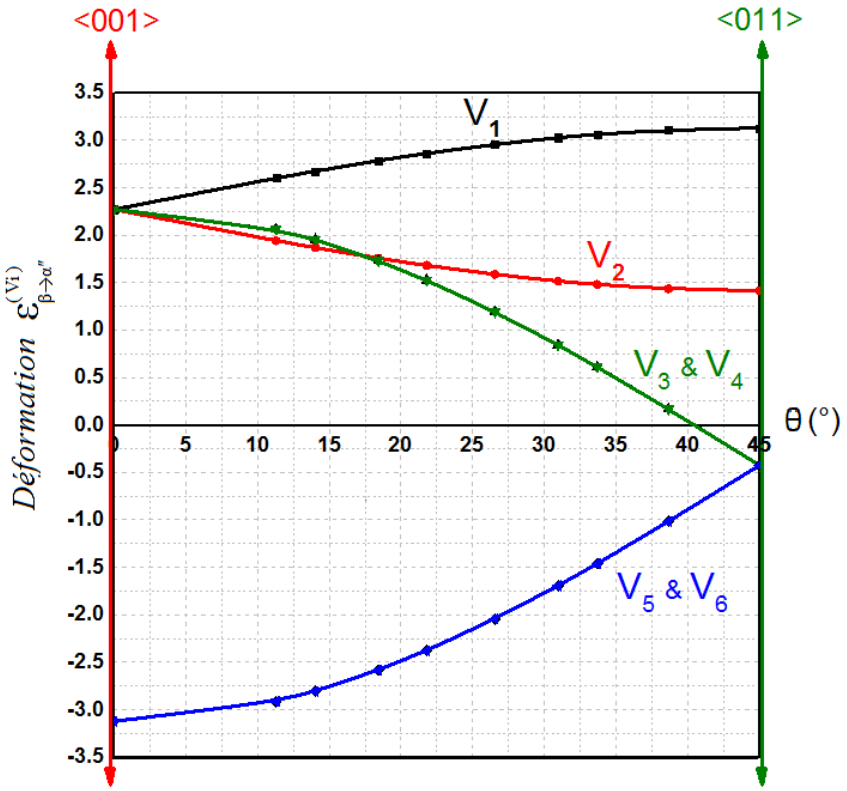


Figure 7 : Déformations $\varepsilon^{(Vi)}_{\beta\to\alpha''}$ associées à la transformation martensitique pour les six variantes Vi en fonction de l'angle θ que fait le vecteur x du réseau β avec la direction de référence <001>$_\beta$.

La figure 7 permet de rendre compte, pour une même direction cristallographique, de la forte asymétrie entre les déformations générant de la tension et celles générant de la compression. Dans le cas d'une sollicitation le long de la direction <011>$_\beta$, une très forte déformation ($\varepsilon^{(V1)}_{\beta\to\alpha''}$= 3.1%) pourra être accomodée en tension par la formation de la variante V1 tandis qu'une déformation très limitée ($\varepsilon^{(V5-V6)}_{\beta\to\alpha''}$= 0.5) sera accomodée en compression par la formation des variantes V5 et V6. Les déformations associées à la transformation martensitique montrent aussi une très forte dépendance à l'orientation cristallographique. Pour discuter plus en détails de la dépendance des déformations $\varepsilon^{(Vi)}_{\beta\to\alpha''}$ à la direction et à la nature de la sollicitation, les déformations maximales en tension $\varepsilon^{t}_{\beta\to\alpha''}$ et les déformations maximales en compression $\varepsilon^{c}_{\beta\to\alpha''}$ toutes variantes confondues ont été reportées à tour de rôle dans le triangle fondamental. Les figures inverses de pôles des déformations maximales en tension $\varepsilon^{t}_{\beta\to\alpha''}$-IPF et en compression $\varepsilon^{c}_{\beta\to\alpha''}$-IPF sont présentées respectivement sur la figure 8a et 8b. Une troisième figure de pôles présentant la comparaison des valeurs de déformations maximales entre la tension et la compression est montrée sur la figure 8c.

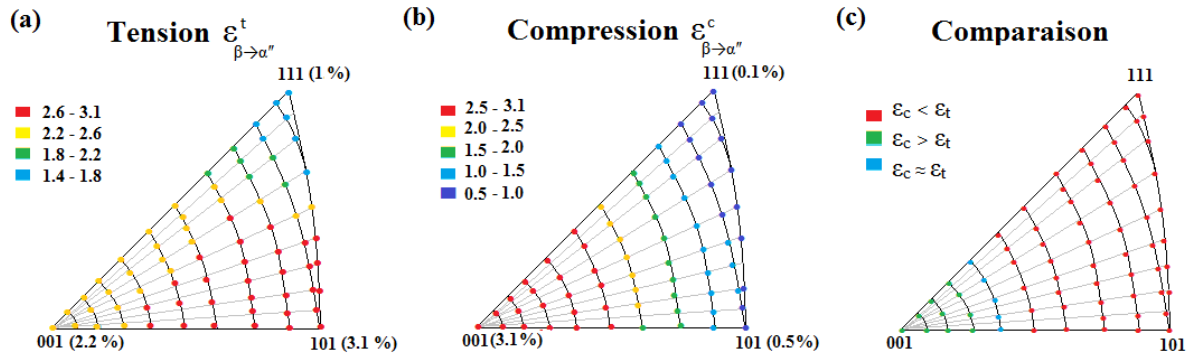


Figure 8 : Figures inverses de pôles représentant la distribution des déformations maximales associées à la transformation martensitique a) en tension $\varepsilon^t_{\beta\to\alpha''}$-IPF, b) en compression $\varepsilon^c_{\beta\to\alpha''}$-IPF et c) figure inverse de pôles illustrant la comparaison des valeurs de déformations maximales entre la tension et la compression.

Les déformations maximales varient grandement avec la direction de sollicitation. Les déformations en tension $\varepsilon^t_{\beta\to\alpha''}$ passent par un maximum 3.1% pour la direction <101>, puis par des valeurs intermédiaires 2.2% autour de la direction <001> et enfin par des valeurs minimales 1.0% autour de la direction <111> (Fig. 8a). Cette évolution est en bon accord qualitatif avec les déformations recouvrables mesurées lors des essais de traction sur des monocristaux de Ti2448 (*Zhang 2011b*) : une large déformation recouvrable 4% a été mesurée dans la direction <101>, une déformation recouvrable intermédiaire 2.5% a été observée dans la direction <001> et la plus faible déformation 1,0% a été obtenue le long de la direction <111>.

Les déformations maximales calculées en compression $\varepsilon^c_{\beta\to\alpha''}$ montrent une distribution différente en passant par des valeurs maximales 3.1% autour de la direction <001> jusqu'à des valeurs bien plus faibles 0.5% et 0.1% respectivement autour des directions <101> et <111> (Fig. 8b). La distribution des déformations maximales calculées en compression $\varepsilon^c_{\beta\to\alpha''}$-IPF peut être mise en rapprochement avec la distribution des taux de recouvrement en profondeur η_h-IPF (Fig. 5) mesurés à partir des essais de nanoindentation : il est attendu que la forte déformation calculée en compression $\varepsilon^c_{\beta\to\alpha''}$ dans la direction <001> explique la grande restauration de matière observée lors des essais de nanoindentation dans cette même direction. Bien que les conditions de chargement au cours d'un essai d'indentation ne sont pas exactement les mêmes que celles d'un essai de compression uniaxial, la distributon des taux de recouvrement mesurés sous nanoindentation η_h-IPF (Fig. 5) est en bon accord qualitatif avec la distribution des déformations maximales $\varepsilon^c_{\beta\to\alpha''}$-IPF calculées en compression (Fig. 8b). Les deux distributions η_h-IPF et $\varepsilon^c_{\beta\to\alpha''}$-IPF suivent la même tendance $\varepsilon_{[001]} > \varepsilon_{[101]} > \varepsilon_{[111]}$, ce qui atteste de la pertinence de la nanoindentation à sonder l'anisotropie de la réponse SE dans les alliages de titane β-métastable polycristallins et montre que l'anisotropie de la réponse SE est gouvernée par les considérations géométriques entre la phase mère β et les six variantes existantes de martensite α''. Il est intéressant de noter que la pointe sphérique est plus appropriée que la pointe Berkovich pour caractériser l'anisotropie de la réponse SE en compression en raison de la distribution du champ de contraintes sous la pointe sphérique qui se rapproche davantage de celle développée lors d'un essai de compression uniaxial.

La distribution des déformations $\varepsilon_{\beta\to\alpha''}$ associées à la transformation martensitique (Fig. 8) montrent que le Ti2448 présente un comportement SE anisotrope et asymétrique. L'anisotropie fait référence à la grande amplitude de variation des déformations $\varepsilon_{\beta\to\alpha''}$ avec la direction

cristallographique en tension et en compression, et l'asymétrie fait référence à la différence d'amplitude entre la déformation maximale en tension et celle en compression pour une même direction cristallographique. La figure 8.c présentant la comparaison des déformations $\varepsilon_{\beta\to\alpha''}$ entre la tension et la compression montre que $\varepsilon^{t}_{\beta\to\alpha''} > \varepsilon^{c}_{\beta\to\alpha''}$ pour la grande majorité des orientations. Cette asymétrie corrobore le fait qu'une déformation recouvrable plus importante (3.3%) a été observée en traction comparativement à la déformation recouvrable mesurée en compression (1.3%) à l'échelle macroscopique dans l'alliage Ti2448 polycristallin non texturé (*Zhang 2013b*).

Les déformations $\varepsilon_{\beta\to\alpha''}$ calculées et les taux de recouvrement mesurés à l'échelle sub-micrométrique dans ce travail pour l'alliage Ti2448 sont en accord avec les déformations recouvrables observées à l'échelle macroscopique et présentées dans la littérature (*Zhang 2012b*). Les déformations $\varepsilon_{\beta\to\alpha''}$ associées à la transformation martensitique ont été calculées pour l'alliage Ti2448 ; néanmoins la tendance des déformations calculées peut être étendue plus généralement aux alliages de titane β-métastable. Les déformations $\varepsilon_{\beta\to\alpha''}$ calculées ont permis de montrer que l'anisotropie du taux de recouvrement η_h mesuré lors des indentations sphériques dans le Ti2448 est liée à l'anisotropie de la transformation martensitique.

IV. Anisotropie du module élastique

Le module élastique *E* extrait des courbes de nanoindentation pour chaque grain individuel a été reporté dans le triangle stéréographique fondamental. Les figures inverses de pôles *E*-IPF présentant la distribution du module élastique en fonction de l'orientation cristallographique sont présentées sur la figure 9 pour la pointe sphérique (a) et pour la pointe Berkovich (b). Le module élastique évalué par nanoindentation dépend fortement de la direction cristallographique et une même tendance est observée pour les deux types de pointes : les valeurs les plus faibles (65-70 GPa) se concentrent autour de la direction <001> et les valeurs les plus fortes (75-80 GPa) autour de la direction <111>. L'anisotropie du module élastique est confortée par la bonne représentativité des orientations et par la répartition continue des valeurs de module dans le triangle fondamental.

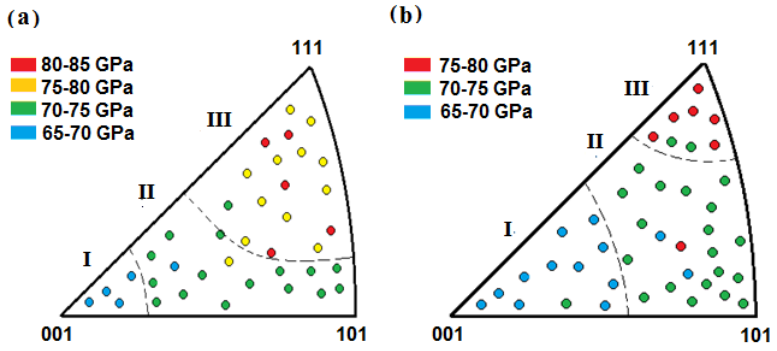


Figure 9 : Figures inverses de pôles E-IPF présentant la distribution du module élastique en fonction de la direction de sollicitation a) avec la pointe sphérique et b) avec la pointe Berkovich.

L'arrangement atomique dans un cristal est anisotrope et le module élastique est en toute rigueur également anisotrope. Pour un cristal cubique, le facteur d'anisotropie A se définit à partir de trois constantes élastiques indépendantes $A = 2C_{44} / (C_{11}-C_{12})$. Tout écart dans la valeur du facteur d'anisotropie A par rapport à l'unité renseigne sur le degré d'anisotropie élastique du cristal cubique.

Le tableau 2 présente les constantes élastiques et le facteur d'anisotropie de la structure β cubique centrée d'un monocristal de Ti2448 ainsi que celles de trois autres monocristaux β à base de titane (Ti-29Nb-Ta-Zr (*Tane 2008)*, Ti-30Nb (*Hermann 2012*) et Ti-Ni (*Manchiraju 2010*)) pour comparaison. Le facteur d'anisotropie du Ti2448 est relativement élevé par rapport aux autres alliages de titane β. Il est attendu que l'anisotropie du module élastique soit davantage prononcée pour le Ti2448 que pour la majorité des autres alliages de titane β et représente en ce sens un échantillon idéal pour sonder l'anisotropie du module élastique par nanoindentation.

Tableau 2 : Constantes élastiques de rigidité (C_{11}, C_{12}, C_{44}) et facteur d'anisotropie (A) de la structure cubique de monocristaux d'alliages Ti2448, Ti-29Nb-Ta-Zr (TNTZ), Ti-30Nb and NiTi.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	A
Ti 2448 (*Zhang 2011b*)	57.2	36.1	35.9	3.4
Ti-29Nb-Ta-Zr (*Tane 2008)*	65.1	40.5	32.4	2.63
Ti-30Nb (*Hermann 2012*)	137	109.6	33.17	2.24
Ti-Ni (*Manchiraju 2010*)	130	98	34	2.12

Le module d'Young $E_{[hkl]}$ d'une structure cubique (CC ou CFC) le long d'une direction cristallographique [*hkl*] donnée s'exprime en fonction des trois constantes élastiques indépendantes C_{11}, C_{12} et C_{44} selon la relation suivante (*Cazzani 2003*):

$$E_{[hkl]} = \left\{ \frac{c_{11}+c_{12}}{(c_{11}-c_{12})(c_{11}+2c_{12})} + \left(\frac{1}{c_{44}} - \frac{2}{c_{11}-c_{12}}\right)(h^2k^2+k^2l^2+l^2h^2) \right\}^{-1}$$

Le module d'élastique $E_{[hkl]}$ a été calculé à partir des constantes d'élastiques (Tab. 2) du Ti2448 pour différentes directions [*hkl*]. Les valeurs ont été reportées dans le triangle fondamental. La figure inverse de pôles *E*-IPF calculée est présentée sur la figure 10 et montre une forte anisotropie des propriétés élastiques du Ti2448 : les modules élastiques calculés $E_{[hkl]}$ passent par un minimum de 26 GPa pour la direction <001>, puis par un maximum de 87 GPa pour la direction <111> et enfin par des valeurs intermédiaires pour les autres directions, notamment 55 GPa pour la direction principale <101>.

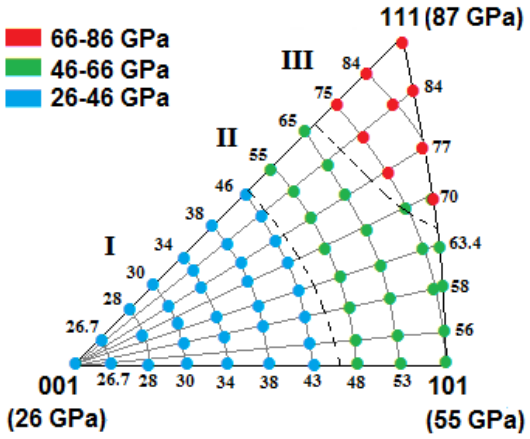


Figure 10 : Figure inverse de pôles E-IPF présentant la distribution du module élastique calculé à partir des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} en fonction de la direction de sollicitation dans le Ti2448.

La distribution des modules élastiques *E*-IPF mesurés à partir des courbes de nanoindentation dans des grains individuels de l'alliage polycristallins Ti2448 suit la même évolution que celle prédite par le calcul des modules élastiques : $E_{[001]}<E_{[101]}<E_{[111]}$, avec la direction <001> représentant la direction la plus compliante et la direction <111> la direction la plus rigide. Pour faciliter la discussion des résultats, les figures inverses de poles *E*-IPF ont été divisées en trois régions selon les valeurs de modules élastiques.

Les régions I et II montrent une différence importante entre les valeurs mesurées à l'échelle locale par nanoindentation, comprises entre 65 et 75 GPa (Fig. 9) par rapport aux valeurs calculées (Fig. 10) et aux valeurs mesurées par les méthodes de résonnances acoustiques (*Zhang 2011b*) dont les valeurs évoluent de 26 à 60 GPa. La surestimation des modules élastiques évalués par nanoindentation a été reportée et discutée dans la littérature et peut s'expliquer par une sous-estimation de la surface de contact réelle entre l'indenteur et le matériau qui, dans le modèle d'Oliver and Pharr, ne prend pas en compte l'accumulation potentielle de matière sur les bords de l'empreinte (phénomène de bourrelets ou de « pile-up ») (*Bolshakov 1998, Mirshams 2006*).

On observe que la région I représentant les faibles valeurs de modules élastiques est plus réduite sur la figure inverse de pôles obtenue à partir des indentations sphériques. Ceci peut s'expliquer par le fait que le champ de déformation créé sous la pointe sphérique favorise la formation de la martensite α'' qui présente un module élastique supérieur à celui de la phase mère β (*Bertrand 2010*). Dans le modèle d'Oliver et Pharr, le module élastique est évalué à partir du début de la courbe de décharge qui correspond au moment où la martensite α" n'a pas encore été réversée en austénite β. Ainsi, les deux phases α'' et β sont susceptibles de contribuer ensemble à la détermination du module élastique lors des indentations sphériques. La distribution spatiale des trois régions sur la figure inverse de pôles des modules élastiques obtenus sous la pointe Berkovich (Fig.9b) montre une répartition similaire à celle présentée à partir des calculs de modules élastiques (Fig.10). Nous avons précédemment montré dans le chapitre 3 que la pointe Berkovich engendre essentiellement des déformations plastiques et que le haut niveau de déformation directement imposé à la mise en contact de la pointe Berkovich avec le matériau ne peut être accommodé par la transformation martensitique. Par conséquent, la figure inverse de pôles des modules élastiques extraits des courbes d'indentations Berkovich reflète uniquement l'anisotropie du module élastique de l'alliage déformé plastiquement.

Les constantes élastiques effectives d'un polycristal isotrope de structure cubique sont déduites des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} du monocristal en effectuant une moyenne sur l'ensemble des orientations. La moyenne de Voigt repose sur l'hypothèse d'une continuité du champ des déformations et la moyenne de Reuss sur la continuité du champ de contraintes. Le module élastique effectif du polycristal isotrope est calculé en utilisant l'approximation de Hill qui est la moyenne arithmétique de l'approximation de Voigt et de Reuss (*Hill 1952*) :

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

avec $C' = \frac{C_{11}-C_{12}}{2}$ et $B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3}$.

Un module élastique effectif E_H de 56 GPa a été ainsi calculé pour l'alliage Ti2448 polycristallin à partir des constantes élastiques du monocristal (Tab. 2). Dans le chapitre précédent, nous avons mesuré dans notre alliage Ti2448 pollycristallin en l'absence de toute texture prononcée un module élastique de 58 GPa lors des essais de traction. De ce fait, nous démontrons la bonne cohérence entre le module élastique effectif calculé et le module réel mesuré.

L'anisotropie du module élastique est souvent discutée dans la littérature à partir de l'évolution du module élastique pour des orientations limitées à un côté du triangle fondamental. Ainsi, dans ce travail nous avons présenté une étude expérimentale de l'anisotropie du module élastique de l'alliage Ti2448 de structure β (cubique centrée) sur toutes les orientations cristallographiques possibles. Nous mettons en évidence ici que l'étude de la distribution du module élastique en fonction de l'orientation cristallographique dans les alliages de titane β permet de prédire pour une texture donnée le module élastique de cet alliage.

V. Dureté

La dureté *H* obtenue par nanoindentation pour chaque grain individuel de l'alliage Ti2448 a été reporté dans le triangle stéréographique fondamental. Les figures inverses de pôles *H*-IPF présentant la distribution de la dureté en fonction de l'orientation cristallographique sont présentées sur la figure 11 pour la pointe sphérique (a) et pour la pointe Berkovich (b). On n'observe pas d'évolution significative de la dureté avec l'orientation cristallographique. Cela signifie que les valeurs de dureté sont indépendantes de l'orientation et restent dans le domaine de dispersion des mesures.

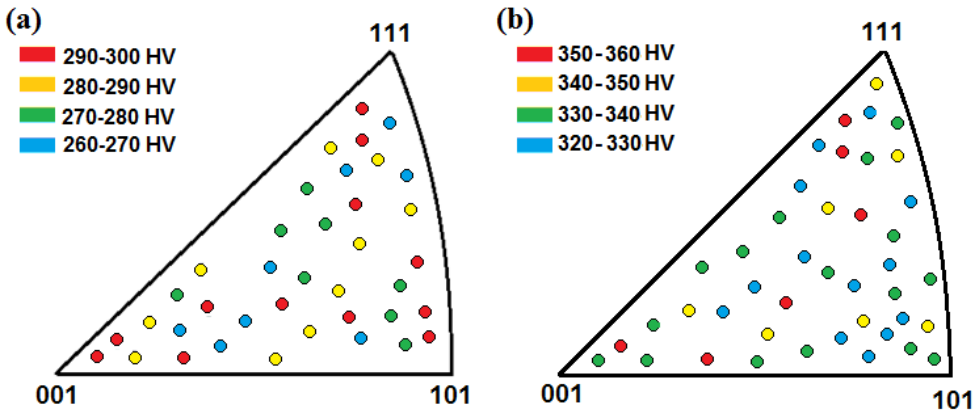


Figure 11 : Figures inverses de pôles H-IPF présentant la distribution de la dureté en fonction de la direction de sollicitation a) avec la pointe sphérique et b) avec la pointe Berkovich.

Récemment, Lei et al. ont également reporté l'absence de variation significative des valeurs de dureté mesurées par nanoindentaion dans les grains β d'un alliage de titane Ti–6Al–1.5Cr–2.5Mo–0.5Fe–0.3Si biphasé α+β (*Lei 2017*). Par contre, plusieurs travaux ont reporté une forte anisotropie des valeurs de dureté mesurées par nanoindentation dans les grains α de structure hexagonale (*Lei 2017, Fizanne 2014b*) qui a été expliquée par la forte anisotropie des systèmes de glissement de la structure hexagonale. Les orientations proches de la direction [0001] présentent les valeurs de dureté les plus élevées. La structure hexagonale de symétrie plus faible que la structure cubique

centrée présente un nombre de systèmes de glissement plus limité : 15 systèmes de glissement ont été répertoriés dans le réseau hexagonal contre 48 systèmes dans le réseau cubique centré. Le glissement principal dans la structure hexagonale se produit essentiellement par les trois systèmes de glissement prismatique. Les directions $[10\bar{1}1]$ et $[2\bar{1}\bar{1}0]$ favorise la génération et le déplacement des systèmes de glissement prismatiques tandis que la direction [0001] n'est pas favorable à ces systèmes de glissement conduisant à des valeurs de dureté élevées pour la direction [0001]. Contrairement à la structure hexagonale, la structure cubique centrée possède des systèmes de glissement qui peuvent être facilement activés quelle que soit la direction cristallographique. Cela est dû à la combinaison du haut degré de symétrie de la structure cubique supérieur à celui de la structure hexagonale, et au nombre plus élevé de systèmes de glissement actifs. En effet, pour la plupart des alliages possédant une structure cubique centrée, le glissement des dislocations est facilement activé à la fois dans les plans de type {110} et dans les plans de type {112} (*Christian 1983*). De plus, des systèmes de glissement ont été observés dans les plans {123} des alliages de titane β pour des directions de sollicitation moins favorables aux systèmes de glissement {110} et {112} (*Castany 2011, 2012, 2016*) et donc conforte le fait que le glissement des dislocations est facilement activé quelle que soit l'orientation cristallographique et conduit à une distribution isotrope des valeurs de dureté dans les alliages de structure cubique.

VI. Conclusion

L'effet de l'orientation cristallographique sur les propriétés superélastiques et sur les propriétés mécaniques de l'alliage Ti2448 β-métastable a été étudié en utilisant la nanoindentation. La réponse SE, le module élastique et la dureté ont été évalués à partir des courbes de nanoindentation obtenues dans les grains individuels de l'alliage Ti2448 polycristallin en utilisant deux types d'indenteurs : la pointe sphérique (rayon 50 μm) et la pointe Berkovich.

L'effet SE, caractérisé à partir du taux de recouvrement en profondeur, est fortement affecté par la direction cristallographique : la déformation recouvrable la plus élevée est obtenue le long de la direction <001> tandis que la déformation recouvrable la plus faible est observée le long de la direction <111>. La figure inverse de pôles présentant la distribution du taux de recouvrement en fonction de l'orientation est en bon accord avec la figure inverse de pôles présentant les déformations compressives maximales associées à la transformation martensitique en fonction de l'orientation. Ces distributions de la déformation recouvrable obtenue lors d'une sollicitation en compression diffèrent de la distribution des déformations associées à la transformation martensitique lors d'une sollicitation en tension. Ce constat corrobore la forte anisotropie et l'asymétrie tension-compression de l'effet SE dans l'alliage Ti2448 β-métastable. L'anisotropie de la superélasticité peut être sondée par la nanoindentation.

L'anisotropie du module élastique évaluée à l'échelle locale par nanoindentation est en accord avec celle observée à l'échelle macroscopique lors des essais de traction sur des monocristaux de Ti2448: $E_{[001]} < E_{[101]} < E_{[111]}$. La figure inverse de pôles présentant la distribution du module élastique mesuré en nanoindentation avec l'orientation est en accord avec la distribution calculée à partir des constantes élastiques du monocristal β.

En revanche, une absence de dépendance à l'orientation cristallographique a été observée pour les valeurs de dureté des grains individuels de structure β cubique centré, du fait que les systèmes de glissement sont susceptibles d'être activés dans toutes les directions. L'anisotropie des essais de nanoindentation est régie par l'anisotropie des réponses élastiques et SE de l'alliage Ti2448. Par contre, la dépendance à l'orientation se perd à partir du moment où les mécanismes de plasticité sont activés en raison des multiples directions prédisposées à générer des systèmes de glissement dans la structure cubique centrée.

Chapitre V : Caractérisation des revêtements superélastiques en alliages de titane β-métastable

I. Introduction 135

II. Caractéristiques structurales des revêtements 135

II. 1 Compositions chimiques 135

II. 2 Morphologie 136

II.3 Structure cristallographique 138

III. Propriétés mécaniques des revêtements 141

IV. Etude de la réponse superélastique des revêtements 144

IV.1 Caractérisation de l'effet superélastique par nanoindentation sphérique 144

IV.2 Effet de la géométrie de l'indenteur sur la réponse superélastique 148

V. Conclusion 155

I. Introduction

Le développement de couches minces en NiTi superélastique (SE) ou mémoire de forme a suscité beaucoup d'intérêt en raison du fort potentiel qu'offrent ces couches aux propriétés fonctionnelles et adaptatives en tant que micro- et nano-systèmes dits intelligents pour les multiples applications de haute technologie. La majeure partie de la bibliographie sur les couches SE est consacrée aux couches de NiTi, et ceci malgré la grande sensibilité de leurs performances SE à la stœchiométrie et malgré les nombreuses controverses au sujet de la potentielle toxicité liée à la forte teneur en nickel. C'est dans ce contexte que les couches SE en alliages de titane β-métastable se présentent comme une alternative très intéressante et beaucoup plus flexible en terme de compositions chimiques. Dans la continuité des chapitres précédents et en vue de participer à cet axe de recherche prometteur, une étude des propriétés SE et mécaniques de nouveaux revêtements en alliages de titane β-métastable est présentée dans ce chapitre.

Des travaux ont récemment été menés sur des revêtements en alliages de titane β élaborés par pulvérisation magnétron. Parmi les compositions investiguées, on peut citer les couches en alliages à base Ti–Nb (*Achache 2015, Photiou 2016, Gonzalez 2017*), Ti–Mo (*Liu 2017),* Ti–Ta (*Bahrami 2018*), Ti–Nb–Zr (Frutos 2018, *Yang 2018*) ou encore Ti-Nb-Ta-Zr (*Achache 2016b, Alhussein 2017*). La plupart des études sur les couches en alliages de titane β présentent les propriétés microstructurales, morphologiques et mécaniques (module élastique et dureté) des films. De rares travaux se sont attachés à l'étude du comportement SE de ces revêtements (Achache 2015, *Meng 2017*). C'est pour cela que notre choix d'étude s'est porté sur des films d'alliages Ti-27Nb (at.%) et Ti-24Nb-4Zr-8Sn (mass.%) qui dans leur forme massive présentent un effet SE à température ambiante. Dans le même esprit que l'étude présentée dans le chapitre 3, des films de titane pur ont également été investigués dans ce travail, représentant le film métallique de référence au comportement élasto-plastique conventionnel.

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première partie présente les caractéristiques morphologiques et cristallographiques des films élaborés par pulvérisation magnétron. La deuxième partie est consacrée aux propriétés mécaniques et à la réponse SE de ces revêtements.

II. Caractéristiques structurales des revêtements

II. 1 Compositions chimiques

Les conditions de dépôt (puissance appliquée sur la cible de titane fixée à 300 W, pression de travail à 0.26 Pa) utilisées pour l'élaboration des films de titane pur ont été conservées pour l'élaboration des films en alliages de titane SE. Les revêtements binaires Ti-27Nb ont été élaborés par la co-pulvérisation simultanée de deux cibles de métal pur, celle de titane et celle de niobium. Le rapport de puissance appliquée entre les deux cibles a été ajusté en faisant varier la puissance appliquée sur la cible de niobium pour obtenir la composition chimique souhaitée (27.5 at.% Nb mesuré par EDS). Les revêtements quaternaires Ti-24Nb-4Zr-8Sn (Ti2448) ont été élaborés à partir d'une cible alliée Ti2448 préalablement réalisée dans notre laboratoire par fusion suivie d'un recuit d'homogénéisation et d'une mise en forme par laminage à froid, découpe et surfaçage. Le détail sur

les conditions de dépôt est donné dans la section II.2 du chapitre 2. Une épaisseur de revêtement de 2.3 µm a été déposée pour chaque type de films sur des substrats de Si monocristallin (100). La composition chimique des films Ti2448 a été mesurée lors des analyses EDS et est trouvée identique à celle mesurée à partir du matériau source (la cible) (Tab. 1). Il a été rapporté que la pression de travail ainsi que la tension de polarisation du substrat n'ont pas d'influence significative sur la composition chimique des films quaternaires TNTZ déposés par pulvérisation magnétron à partir d'une cible alliée (*Achache 2016a*).

Tableau 1 : Mesures EDS de la composition chimique de la cible Ti2448 et des films Ti2448

% wt. $^{\pm 0.5}$	**Ti**	**Nb**	**Zr**	**Sn**
Cible	Bal.	24.1	4.0	8.4
Film	**Bal.**	**23.4**	**3.9**	**8.2**

II. 2 Morphologie

La morphologie de la surface et des sections transverses des films déposés sur substrat de Si monocristallin a été observée par MEB et la rugosité de surface a été évaluée par AFM (Fig. 1). Les films de titane pur montrent une morphologie colonnaire bien visible avec une surface rugueuse. La croissance s'effectue sous forme de colonnes verticales en suivant la direction d'incidence du flux d'atomes sur le substrat. La taille des colonnes évolue avec l'épaisseur du dépôt. On observe le phénomène de compétition entre les colonnes voisines de faible diamètre créées lors des premiers stades de la croissance, qui au cours de la croissance tendent à s'élargir. On observe une morphologie typique des films élaborés par pulvérisation, caractérisée par des colonnes facettées en forme de V, définie dans la zone T (transition) comme rapporté par Mahieu et *al.* (*Mahieu 2006*). Les morphologies des couches sont généralement classées en fonction de la pression de travail et du rapport des températures T/T_f, avec T la température de substrat et T_f la température de fusion du matériau déposé (*Thornton 1974*). La température de fusion du titane est élevée : T_f = 1941 K. L'élaboration des films a été réalisée sans apport thermique. Néanmoins, le flux incident transfert une partie de son énergie quand il percute la surface du substrat et on peut s'attendre à une élévation de la température de l'échantillon au cours du dépôt de l'ordre de quelques dizaines de degrés. Il a été rapporté qu'un dépôt de Ti-Cr par pulvérisation magnétron assistée par une tension de polarisation sur le substrat (70 V) pendant 2 heures sous un plasma d'argon (0.2-0.3 Pa) et pour une distance cible-substrat de 11 cm provoque une élévation de la température d'environ 50°C (*Zhang 2017*). On constate que la morphologie des films de titane élaborés dans ce travail est située à la frontière entre les structures colonnaires fines de la zone 1 et les structures colonnaires denses soumises à une compétition de croissance de la zone T du modèle classique de zones de Thornton (Fig. 2) (*Thornton 1974*). Les images MEB et AFM de la surface des films de titane pur (Fig. 1a) montrent des grains facettés conduisant à une importante rugosité évaluée à Rms = 21nm à partir de l'image AFM.

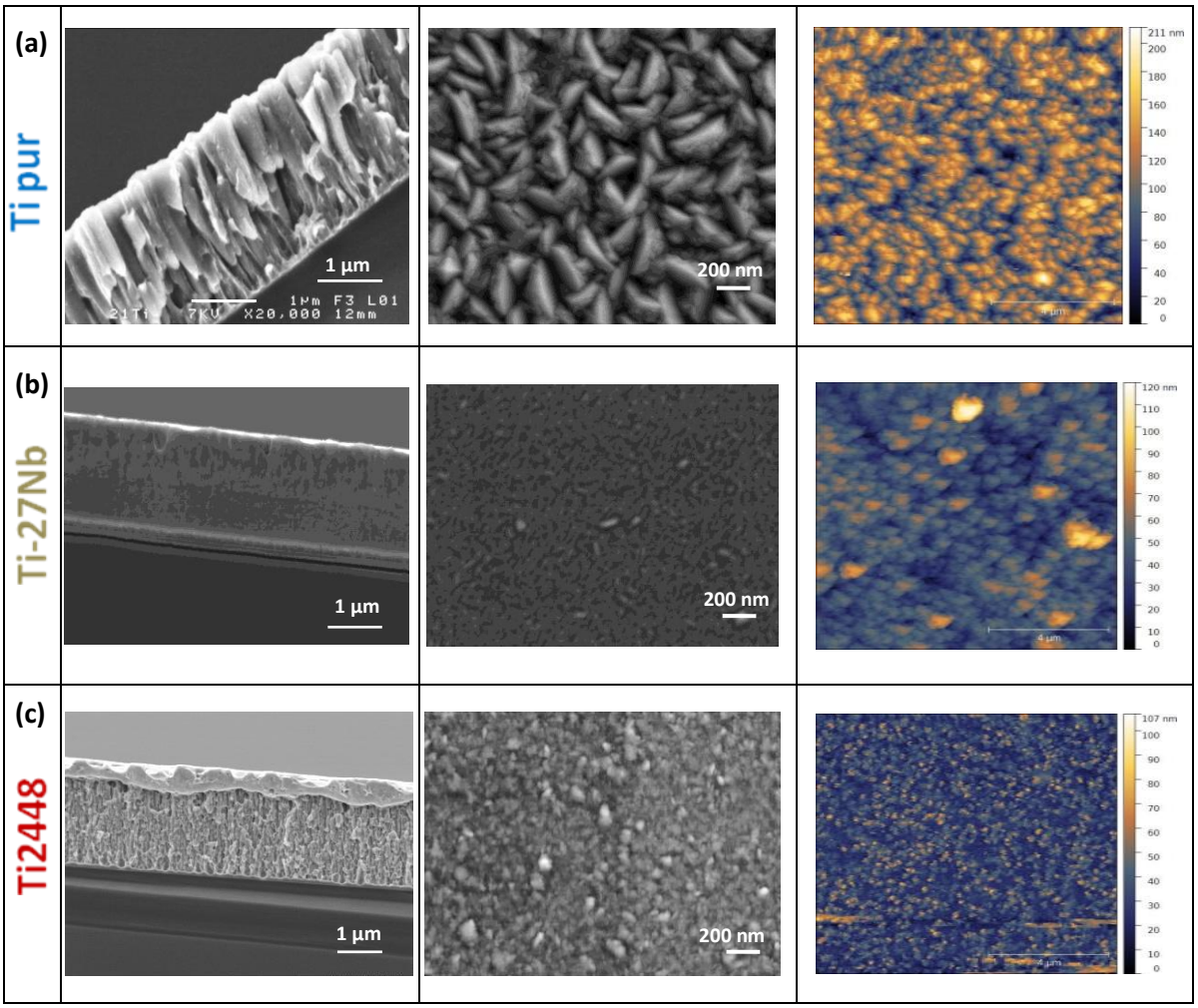


Figure 1 : Images MEB de la section transverse et de la surface des revêtements et images AFM de la surface des revêtements déposés par pulvérisation magnétron à température ambiante et à une pression de travail 0.26 Pa : a) film de Ti pur ; b) film en alliage Ti-27Nb ; c) film en alliage Ti2448.

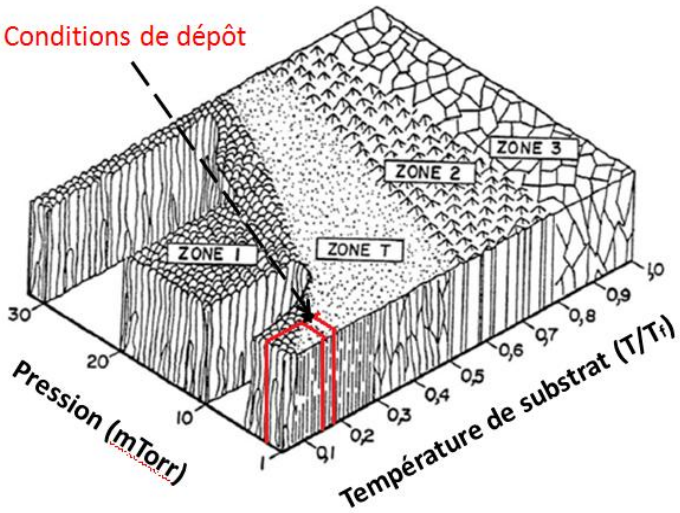
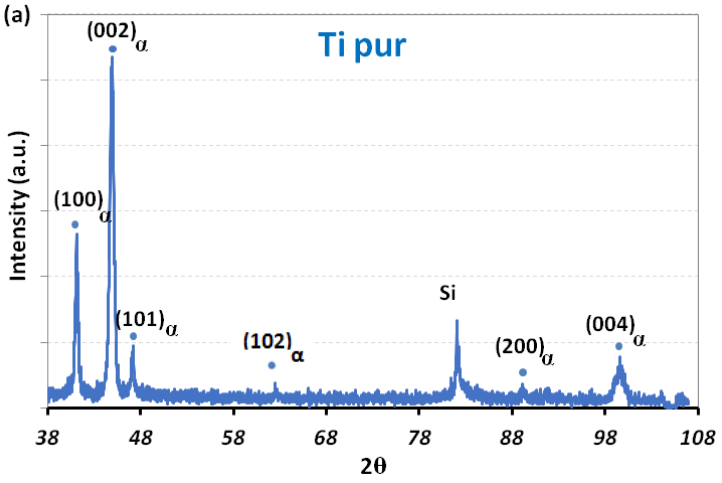


Figure 2 : Morphologie des films de titane élaborés à température ambiante et 0.26 Pa selon le diagramme de Thornto . Dans ce diagramme, la zone 1 correspond à une structure colonnaire fine, la zone T est une zone de transition où la croissance est soumise à une compétition de croissance entre les grains, la zone 2 est formée de colonnes épaisses alors que la troisième zone est constituée de gros grains équiaxes (Thornton 1974).

La morphologie des films en alliages de titane est différente de celle des films de titane pur. Les conditions de dépôt restant similaires, on en déduit que les différences de morphologie sont liées à la composition chimique et à la structure cristalline de chaque type de films. Les films de Ti-27Nb (Fig. 1b) montrent une structure colonnaire plus dense et donc plus difficile à distinguer, et une surface peu rugueuse. On retrouve la morphologie des structures de la zone T, avec un phénomène de diffusion entre les grains remplissant davantage les espaces vides entre les colonnes. La même morphologie a été observée dans des films binaires Ti-24Nb, déposés à partir d'une cible alliée, à une pression de travail de 0.2 Pa et pour une distance cible-substrat de 6 cm (*Achache 2016a*). Les films de Ti2448 (Fig. 1c) ont une structure colonnaire fine avec une surface peu rugueuse. A l'inverse de la surface des films de titane pur, les revêtements en alliages Ti27Nb et Ti2448 présentent une surface plus lisse avec des petits sommets ronds en forme de dômes conduisant à de plus faibles valeurs de rugosité Rms, respectivement de 4.3 nm et 6.7 nm pour les mêmes épaisseurs de films déposés. Des observations sur des films Ti-Nb ont montré que la morphologie de la surface des films s'arrondit et que la taille des dômes diminue significativement avec la teneur en niobium (*Photiou 2016*). Nous pensons que l'importante rugosité de surface des films de Ti pur est probablement liée à la structure cristallographique hexagonale qui dans certaines conditions de dépôt favorise une direction préférentielle de croissance hors du plan bien particulière conduisant à la formation de colonnes pointues.

II.3 Structure cristallographique

Les diffractogrammes de rayons X obtenus en géométrie symétrique θ-2θ sont présentés sur la figure 3 pour les trois types de films déposés à température ambiante. Le diffractogramme du film de Ti pur (a) présente de nombreux pics de diffraction attribués aux réflexions sur les plans (100), (002), (101), (102), (200) et (004) de la structure hexagonale de la phase α. La présence de ces nombreux pics révèle la nature polycristalline du revêtement avec une orientation préférentielle de croissance des grains le long de la direction [002]. Ce résultat est en accord avec les études reportées dans la littérature sur la croissance de films de Ti pur (*Behera 2015, Photiou 2016, Zhang 2017, Bahrami 2018*).



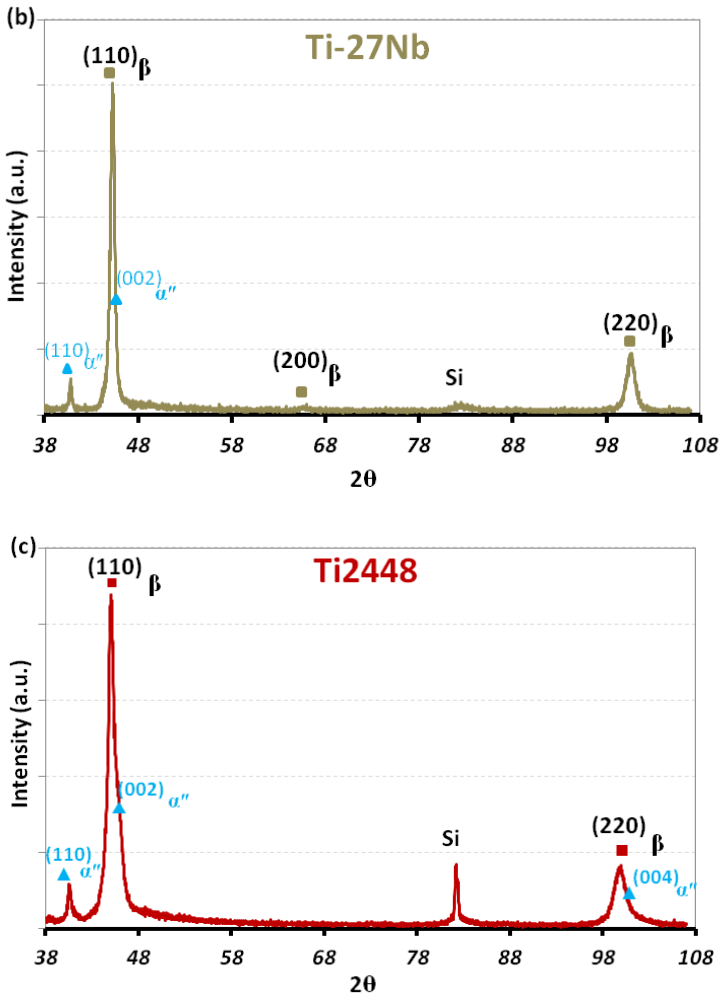


Figure 3 : Diffractogrammes de rayons X des films de a) Ti pur, b) Ti-27Nb et c) Ti2448 déposés par pulvérisation magnétron à température ambiante.

Les diffractogrammes de rayons X des films d'alliages Ti-27Nb (b) et Ti2448 (c) montrent la présence de deux pics de diffraction intenses correspondant aux réflexions sur les plans (110) et (220) de la structure cubique centrée de la phase β. Les films d'alliages présentent donc une orientation préférentielle de croissance (110), correspondant à l'empilement des plans denses ayant l'énergie de surface la plus faible. On remarque la présence des pics de diffraction correspondant à la structure orthorhombique de la martensite α". La présence de la martensite α" n'est pas surprenante étant donnée la nature métastable de la phase β à température ambiante pour ces compositions d'alliages. Cette phase hors équilibre peut également se former lors d'une trempe dans des alliages massifs de ce type. La martensite α" stabilisée dans nos films au cours du dépôt, non observée dans les massifs Ti-27Nb et Ti2448, résulte des conditions de refroidissement sévères imposées par le procédé de dépôt par pulvérisation magnétron, qui fait intervenir la condensation d'une vapeur sursaturée à la surface du substrat et favorise donc des conditions de croissance plus éloignées encore de l'équilibre (*Motemani 2014*).

Des études menées sur des films d'alliages binaires Ti-Ta (*Bahrami 2018*) et Ti-Mo (*Liu 2017*) déposés par pulvérisation magnétron ont montré que la fraction volumique de martensite α" diminue avec la teneur en éléments bétagènes (Ta ou Mo). Plus la phase β est concentrée en

éléments bétagènes (ici le Nb), plus elle devient stable et donc plus la probabilité de former de la martensite à température ambiante devient faible. Par ailleurs, la présence de fortes contraintes de compression au cours de la croissance des films élaborés par le procédé de pulvérisation magnétron peut contribuer à la stabilisation de la martensite α" qui est aussi induite sous contrainte. Il a été rapporté que la fraction volumique de martensite α" formée à température ambiante pendant le dépôt dans des films ternaires Ti-Nb-Zr augmente avec l'application d'une tension de polarisation sur le substrat et contribue à réduire les contraintes résiduelles de compression (*Frutos 2018*). Plus la tension de polarisation appliquée au substrat (0, −63, −98, −125, et −148 V) est importante, plus la fraction volumique de martensite mesurée dans le film devient grande et plus les contraintes résiduelles en compression sont faibles grâce à l'accommodation des contraintes de compression intrinsèques à la croissance par la transformation martensitique.

Les paramètres de maille des phases identifiées dans les trois types de films ont été évalués à partir des diffractogrammes de rayons X et reportés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Paramètres de maille des phases présentes dans les trois types de films

	Ti	**Ti-27Nb**		**Ti2448**	
Epaisseur	**2,3µm**	**2,3µm**		**2,3µm**	
phase	**α** *(hex)*	**β *(CC)***	*α''(ortho)*	**β *(CC)***	*α''(ortho)*
Paramètres de maille (A)	*a=2.945* *c=4.691* *c/a=1.59*	***a=3.290***	*a= 3.011* *b= 4.900* *c = 4.674*	***a=3.314***	*a= 3.102* *b= 4.671* *c = 4.587*

Des observations complémentaires ont été effectuées au MET à partir de vues planes en déposant directement les films minces (≈ 40 nm) d'alliages Ti-27Nb et Ti2448 sur une fine membrane de SiO_2 supportée par une grille de cuivre (Fig. 4). Les observations apportent confirmation de la structure granulaire des films d'alliages dès les premiers stades de croissance. On observe des tailles de grains nanométriques de l'ordre de 20 nm pour le film de Ti-27Nb et 30 nm pour le film de Ti2448.

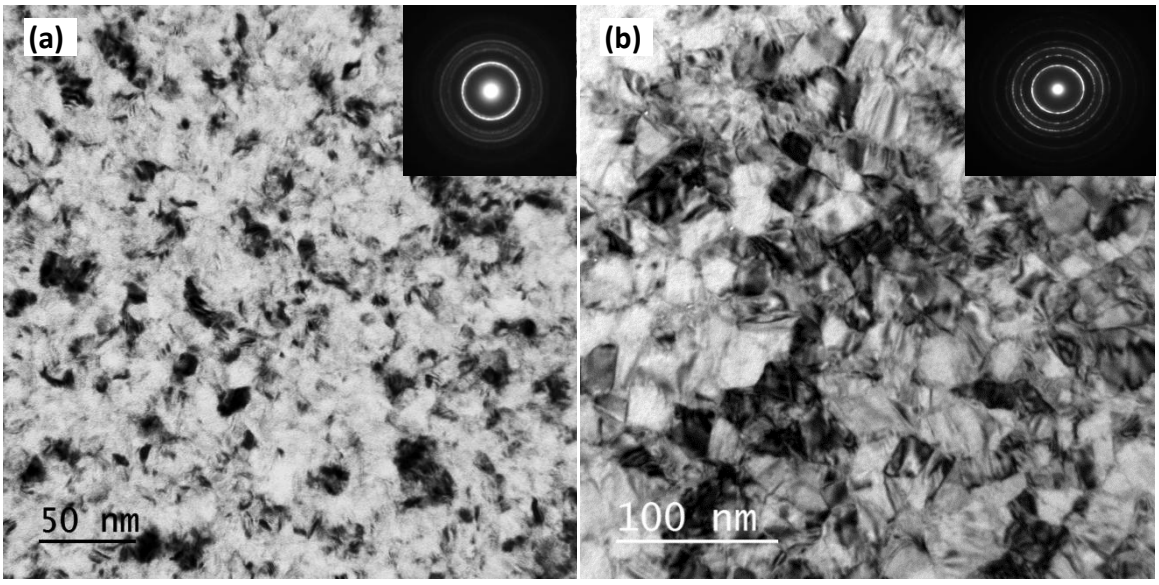


Figure 4 : Micrographies MET en vue plane et clichés de diffraction électronique associés pour les films d'alliages (a) Ti27Nb, (b) Ti2448.

Les clichés de diffraction associés attestent de la structure polycristalline de ces films d'alliages avec la présence de plusieurs anneaux de diffraction quasi-continus et intenses correspondant à la structure polycristalline cubique centrée de la phase β et la présence d'anneaux additionnels plus discrets correspondants à la structure orthorhombique de la phase α'' (Fig. 5).

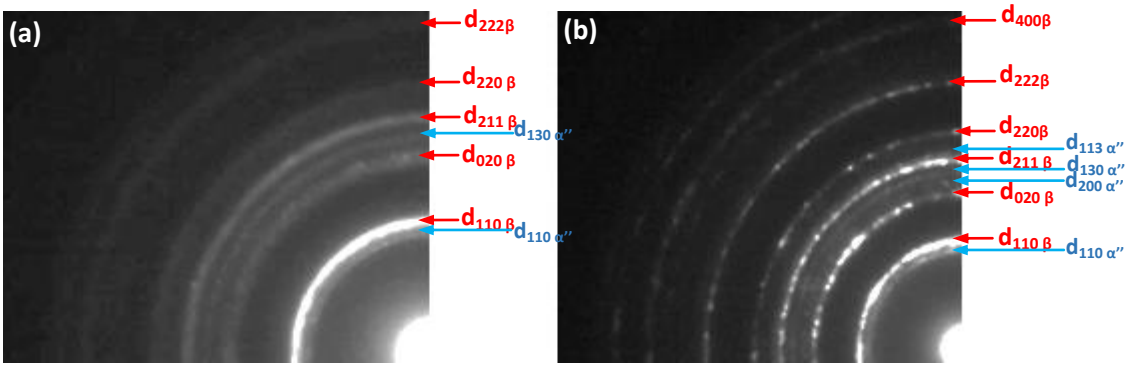


Figure 5: Indexation des clichés de diffraction électronique (présentés en insert dans la figure 3) pour les films d'alliages (a) Ti27Nb et (b) Ti2448.

III. Propriétés mécaniques des revêtements

La caractérisation mécanique des revêtements a été réalisée par nanoindentation en utilisant la pointe Berkovich dans un premier temps. Les valeurs moyennes de dureté et de module élastique, extraites des courbes de nanoindentation sous une charge appliquée de 5mN, sont reportées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Module élastique E et dureté H extraits des courbes de nanoindentation Berkovich pour les trois revêtements.

	Ti2448	Ti-27Nb	Ti
E (GPa)	102 ± 3	92 ± 5	120 ± 5
H (GPa)	4.2 ± 0.2	3.8 ± 0.1	3.0 ± 0.3

Les modules élastiques mesurés pour les revêtements en alliages β, Ti2448 (102 GPa) et Ti-27Nb (92 GPa), sont inférieurs à celui mesuré pour le film de Ti pur α (120 GPa). Ces résultats sont donc en accord avec le fait que pour les alliages de titane, le module élastique des alliages β est inférieur à celui des alliages α. Le revêtement Ti-27Nb présente dans cette étude le plus faible module élastique, qui est du même ordre de grandeur (80-95 GPa) que ceux mesurés dans des films d'alliages Ti-Nb de compositions proches de celle du Ti-27Nb (*Achache 2015*, *Photiou 2016, Gonzalez 2017*). Le revêtement quaternaire Ti2448 possède un module élastique proche de celui du revêtement quaternaire TNTZ (104 GPa) déposé à 0.2 Pa (*Achache 2016b*). Le revêtement de titane pur présente dans cette étude le module élastique le plus élevé qui reste du même ordre de grandeur (120-150 GPa) que ceux reportés dans la littérature à partir de films de Ti pur (*Park 2007, Shan 2003*).

Le film de Ti pur présente une dureté plus faible que celles mesurées dans les films d'alliages Ti2448 et Ti27Nb. La dureté obtenue pour le Ti pur (3.0 GPa) est proche de celle mesurée par Zhang et al. (2.7 GPa) dans un film de Ti pur de 1.5 µm d'épaisseur, déposé par pulvérisation magnétron à une pression de travail de 0.2–0.3 Pa (*Zhang 2017*). Néanmoins, la forte rugosité observée à la surface du film de Ti pur peut influencer les valeurs de dureté mesurées aux faibles charges. Des

essais ont été effectués à différentes charges (1 mN à 10 mN) et l'évolution de la dureté en fonction de la charge appliquée est reportée sur la figure 6 pour les trois types de films. Chaque point représente la valeur moyenne de la dureté calculée à partir de 5 essais de nanoindentation et est donné avec l'écart-type correspondant.

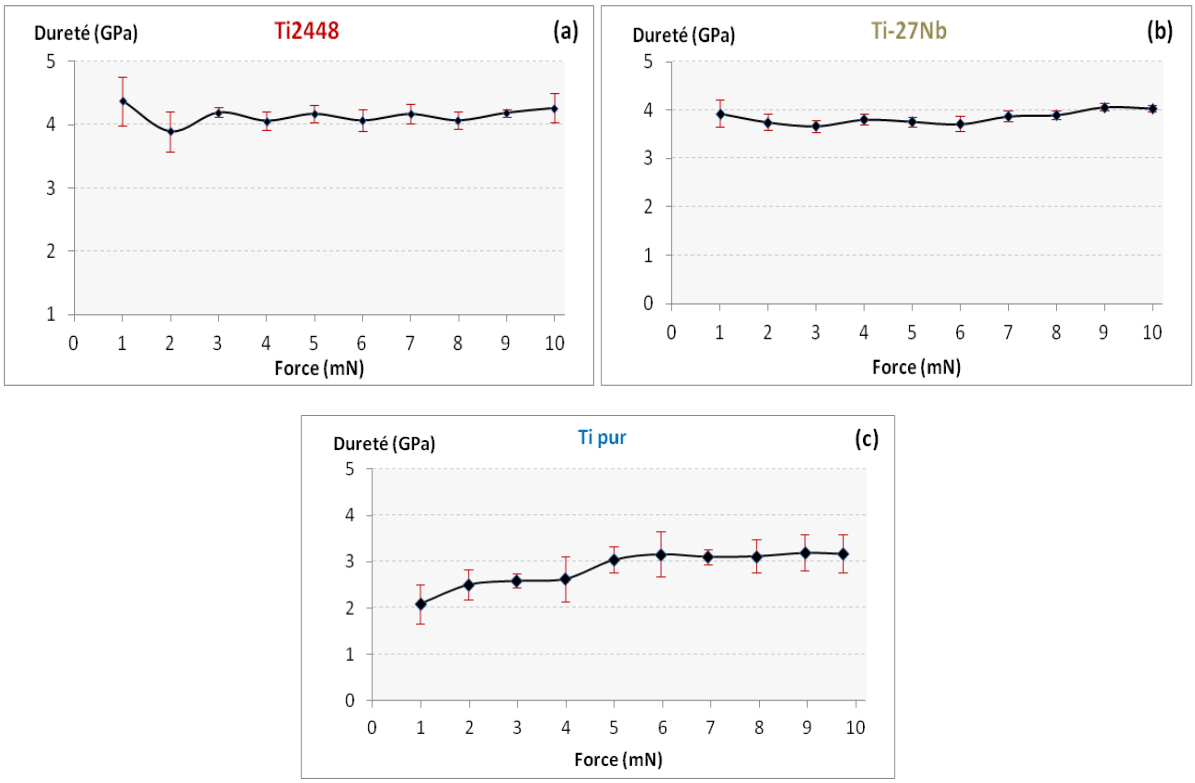


Figure 6 : Evolution de la dureté en fonction de la charge appliquée (indenteur Berkovich) pour les revêtements de (a) Ti2448 (b) Ti-27Nb et (c) Ti pur

La dureté du Ti pur augmente avec la charge appliquée jusqu'à 5 mN. A partir de cette charge, on observe une stabilisation avec un plateau de dureté autour de 3.1 GPa. L'augmentation initiale de la dureté est attribuée à la densification du film au fur et à mesure que l'indenteur pénètre dans le film. En revanche, la dureté des revêtements Ti2448 et Ti-27Nb ne varie que très faiblement avec la charge appliquée.

Les courbes de nanoindentation correspondantes sont présentées sur la figure 7. Les trois types de films présentent un comportement élasto-plastique à première vue similaire avec un faible recouvrement à la décharge pour toute la gamme de charges appliquées (1 mN à 10 mN).

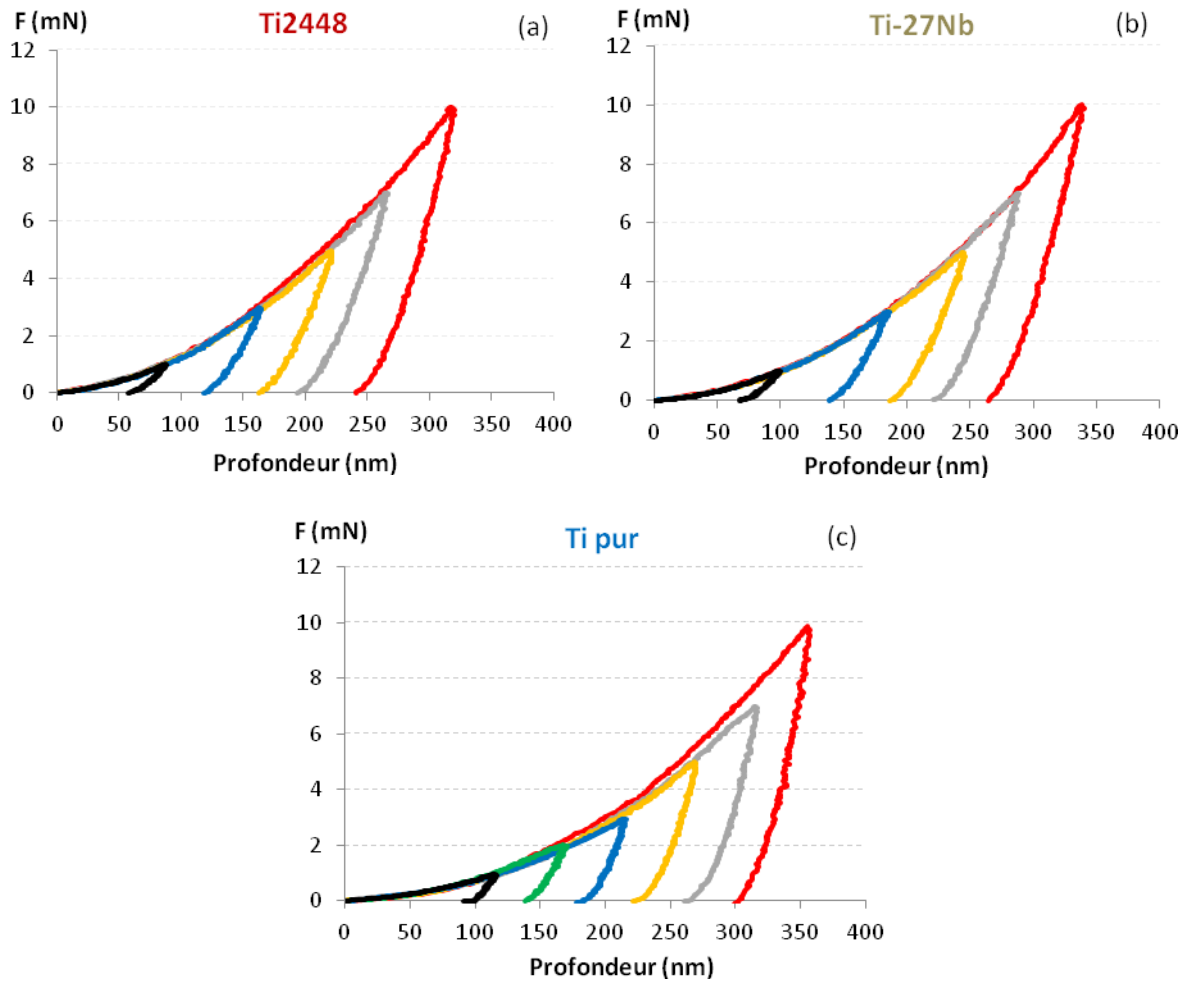


Figure 7 : Courbes de nanoindentation réalisées avec la pointe Berkovich sur les trois types de revêtements: a) Ti2448 (b) Ti-27Nb et (c) Ti.

L'évolution du taux de recouvrement η_h déterminé à partir des courbes de nanoindentation est tracée en fonction de la profondeur maximale sur la figure 8. La restauration sous pointe Berkovich des trois films suit la même tendance que pour les matériaux massifs : les dépôts Ti2448 et Ti-27Nb présentent un recouvrement plus important que celui du Ti pur. Les deux revêtements en alliages montrent un comportement similaire avec un taux de restauration qui évolue entre 35% et 20% sur la gamme de profondeurs investiguées (90 nm à 350 nm). Le taux de recouvrement mesuré pour le revêtement de Ti pur ne varie quasiment pas avec la profondeur d'indentation et se concentre autour d'une valeur moyenne de recouvrement de 15%. Cette faible et constante valeur s'explique par la structure hexagonale de la phase α des films de Ti pur qui ne peuvent donc pas présenter d'effet SE. En effet, la transformation martensitique ne concerne que la phase austénitique β. Le faible écart de recouvrement entre les revêtements d'alliages β et le revêtement de Ti pur α est certainement dû à l'inhibition de l'effet SE sous la pointe Berkovich comme nous l'avons montré dans les chapitres précédents.

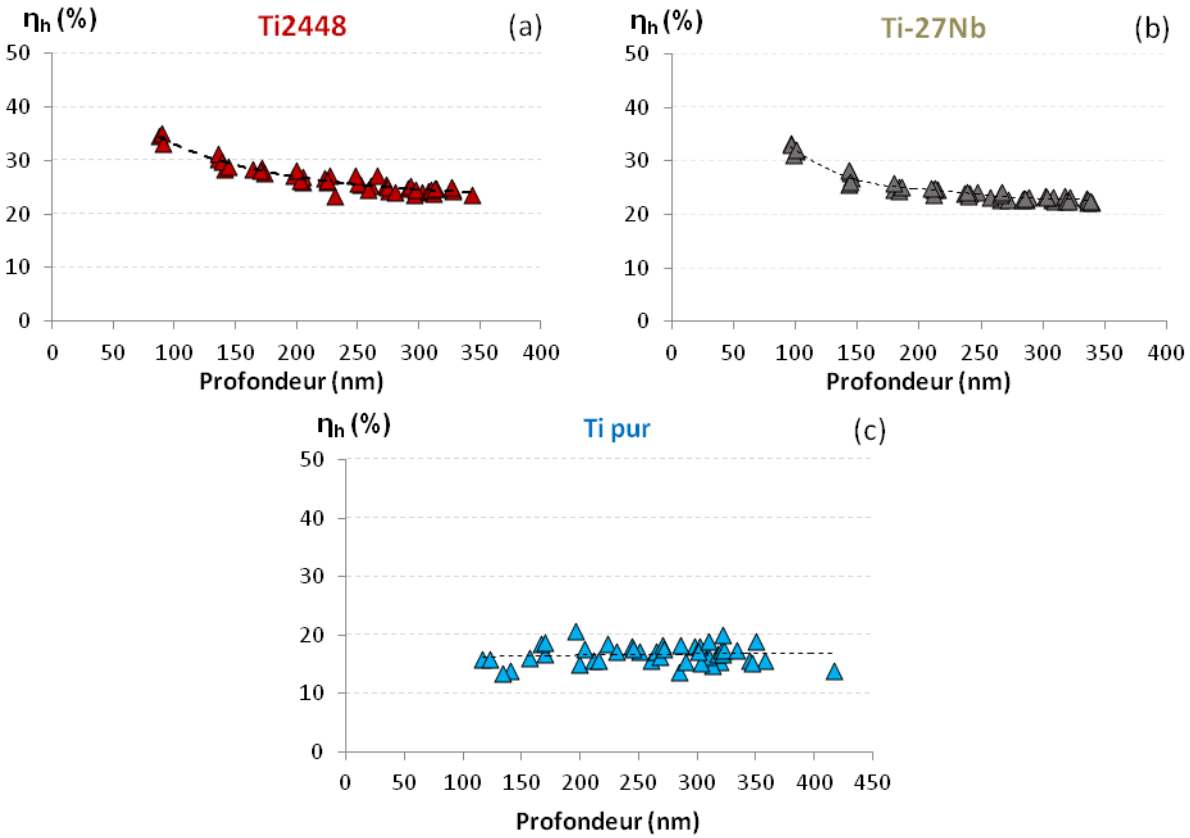


Figure 8 : Taux de recouvrement η_h en fonction de la profondeur d'indentation (indenteur Berkovich) : (a) Ti2448 (b) Ti-27Nb et (c) Ti pur

IV. Etude de la réponse superélastique des revêtements

Ces dernières années, plusieurs études ont montrées l'existence d'une réponse SE dans des films de NiTi en utilisant la nanoindentation (*Pan 2014*). Nous avons à notre tour souhaité vérifier l'existence de cet effet SE dans des films en alliages de titane β-métastable en utilisant la nanoindentation. Le chapitre 3 a mis en avant l'importance de la géométrie de l'indenteur pour sonder l'effet SE à l'échelle submicrométrique et a montré que la pointe sphérique est plus appropriée à l'étude de la superélasticité. Ainsi, cette section s'articule en deux parties. Dans la première partie, on s'attache à comparer la réponse SE des deux revêtements Ti2448 et Ti-27Nb à la réponse élasto-plastique du Ti pur lors des essais de nanoindentation avec la pointe sphérique de rayon 50 µm. La deuxième partie se consacre à l'effet de la géométrie de la pointe sur la réponse SE des revêtements.

IV.1 Caractérisation de l'effet superélastique par nanoindentation sphérique

De nombreux essais de nanoindentation simple avec la pointe sphérique de rayon 50 µm ont été réalisés sur les trois types de revêtements. Afin de s'affranchir de l'effet du substrat, il est communément préconisé de limiter la profondeur de pénétration lors des essais de nanoindentation à hauteur de 10% de l'épaisseur totale du revêtement. L'épaisseur de nos revêtements étant de 2.3 µm, la profondeur maximale retenue dans cette étude a été fixée à 300 nm (soit 13% de l'épaisseur du film). Les taux de recouvrement en profondeur η_h ont été déterminés à partir des courbes de charge-décharge et ont été tracés en fonction de la profondeur d'indentation (Fig. 9).

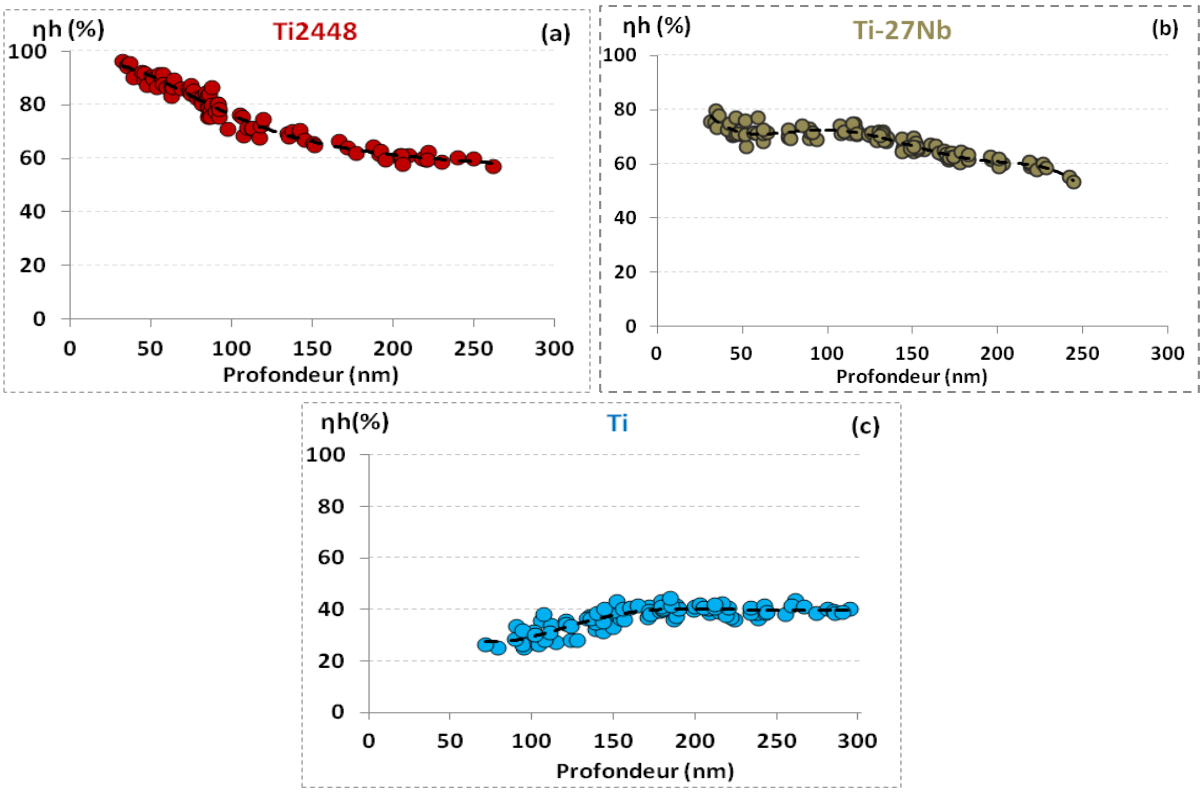


Figure 9 : Taux de recouvrement η_h en fonction de la profondeur d'indentation (indenteur sphérique 50µm) : a) Ti2448, b) Ti27Nb et c) Ti pur.

On constate que les taux de recouvrement η_h des revêtements en alliages β, Ti2448 et Ti-27Nb, sont significativement supérieurs à ceux du Ti pur α. Les taux η_h des revêtements Ti2448 et Ti27Nb diminuent avec la profondeur d'indentation pour passer respectivement de 95% à 60% et de 80% à 55% sur la gamme de profondeurs investiguées entre 40 et 250 nm. Ces observations sont cohérentes avec les résultats du chapitre 3 et reflètent la même évolution que celle obtenue à partir des alliages massifs. Un excellent comportement SE a été obtenu à des faibles profondeurs. On note l'affaiblissement de la réversibilité au fur et à mesure que la charge appliquée augmente.

Le revêtement Ti pur présente quant à lui un plus faible taux recouvrement qui se stabilise autour de 40%, pour les profondeurs d'indentation supérieures à environ 150 nm. Pour les profondeurs inférieures à 150 nm, le Ti pur montre un recouvrement élastique encore plus faible, compris entre 30% et 40%. Ces observations diffèrent de celles obtenues à partir du Ti pur massif qui montrent dans le chapitre 3 des taux de restauration relativement plus élevés dans les mêmes conditions d'indentation. Pour des matériaux élasto-plastiques comme le titane pur, il est suggéré que le travail réversible et le travail irréversible proviennent respectivement de la déformation élastique et de la déformation plastique. Le titane pur ne présente aucune propriété SE qui viendrait contribuer au recouvrement. Dans la section précédente, les essais sous pointe Berkovich ont mis en avant l'influence de la forte rugosité de surface des revêtements de Ti pur sur les mesures de résistance à la déformation pour les faibles forces et donc pour les petites profondeurs d'indentation. Les mesures de résistance à la déformation sont clairement affectées par les effets d'écrasement et de densification de la surface aux faibles profondeurs. Ces mêmes effets sont à l'origine du très faible taux de recouvrement élastique mesuré pour les plus faibles profondeurs d'indentation. Le plateau de recouvrement à 40% traduit l'atteinte de l'équilibre entre la

déformation plastique engendrée dans le revêtement et sa déformation élastique conventionnelle, une fois s'être affranchi des influences précédemment citées.

Les courbes de nanoindentation simples réalisées à faibles charges sont présentées sur la figure 10 pour les trois types de revêtements. Aux faibles charges appliquées (<10 mN), les courbes de nanoindentation des revêtements en alliages β, Ti2448 et Ti-27Nb, montrent un recouvrement des profondeurs presque total. Les taux de recouvrement correspondants sont très élevés et restent compris entre 95% - 85% pour le Ti2448 et 80% -70% pour le Ti27Nb (Fig. 9). La déformation induite par la pointe sphérique est dans sa grande majorité recouvrée au déchargement sur toute cette gamme de charges appliquées. On rappelle que dans le cas des alliages SE, ce phénomène est lié à la contribution de la transformation de phase induite par la contrainte. En raison des faibles charges appliquées, la déformation induite sous la pointe sphérique est essentiellement dominée par la réponse élastique et la transformation martensitique. Ces conditions conduisent ainsi à une remarquable déformation recouvrable avec une très faible profondeur résiduelle sur cette gamme de profondeurs indentées (< 80 nm). Par contre, les courbes de nanoindentation du revêtement de Ti pur montrent un recouvrement en profondeur très minoritaire avec une profondeur résiduelle très importante après déchargement du fait que le seuil de plasticité est rapidement atteint.

Les courbes de nanoindentation simples réalisées à plus fortes charges sont présentées sur la figure 11 pour les trois types de revêtements. Avec l'augmentation de la charge appliquée (> 10 mN), les courbes de nanoindentation des revêtements en alliages β, Ti2448 et Ti-27Nb, présentent cette fois-ci un recouvrement partiel de la profondeur indentée. Les taux de recouvrement correspondants passent de 85% à 60% pour le Ti2448 et de 70% à 60% pour le Ti-27Nb sur cette gamme de charges appliquées. L'augmentation de la charge s'accompagne d'une augmentation de la déformation plastique. Cette restauration à la fois intéressante et incomplète est liée à l'intervention simultanée de la déformation élasto-superélastique et de la déformation plastique. En effet, la densité de déformation plastique augmente avec la charge appliquée et inhibe la réversibilité de la transformation martensitique. Cela conduit à une déformation permanente (profondeur résiduelle h_p) qui dépend principalement de la part de déformation plastique produite dans le film. Ces observations mettent en avant la compétition entre les mécanismes de la déformation plastique et celui de la transformation martensitique. Ce point a été précédemment soulevé et discuté dans les alliages massifs (chapitre 3 section IV).

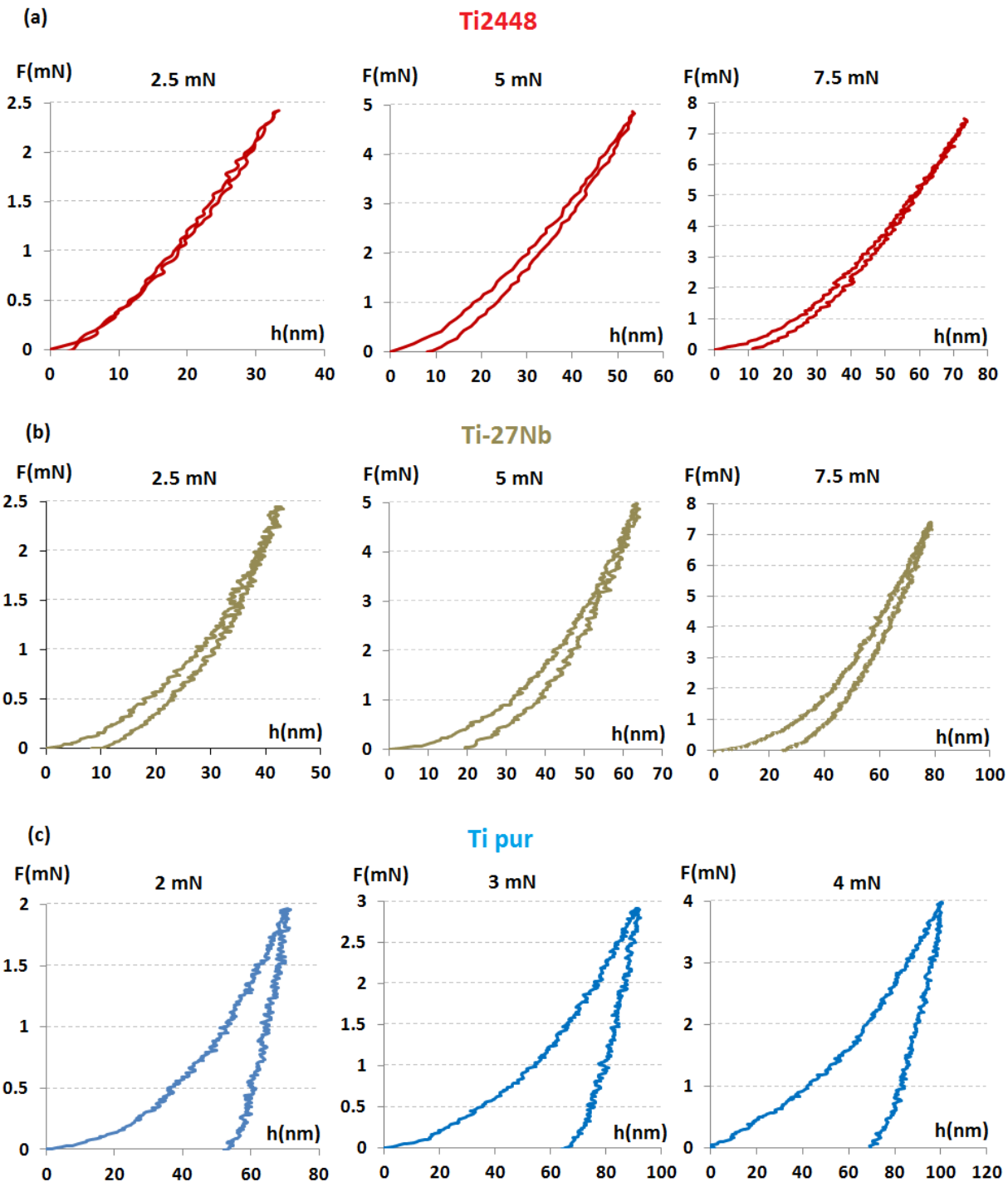


Figure 10 : Courbes de nanoindentation réalisées à faibls chargs avec la pointe sphérique 50µm : (a) Ti2448, (b) Ti-27Nb et (c) Ti pur.

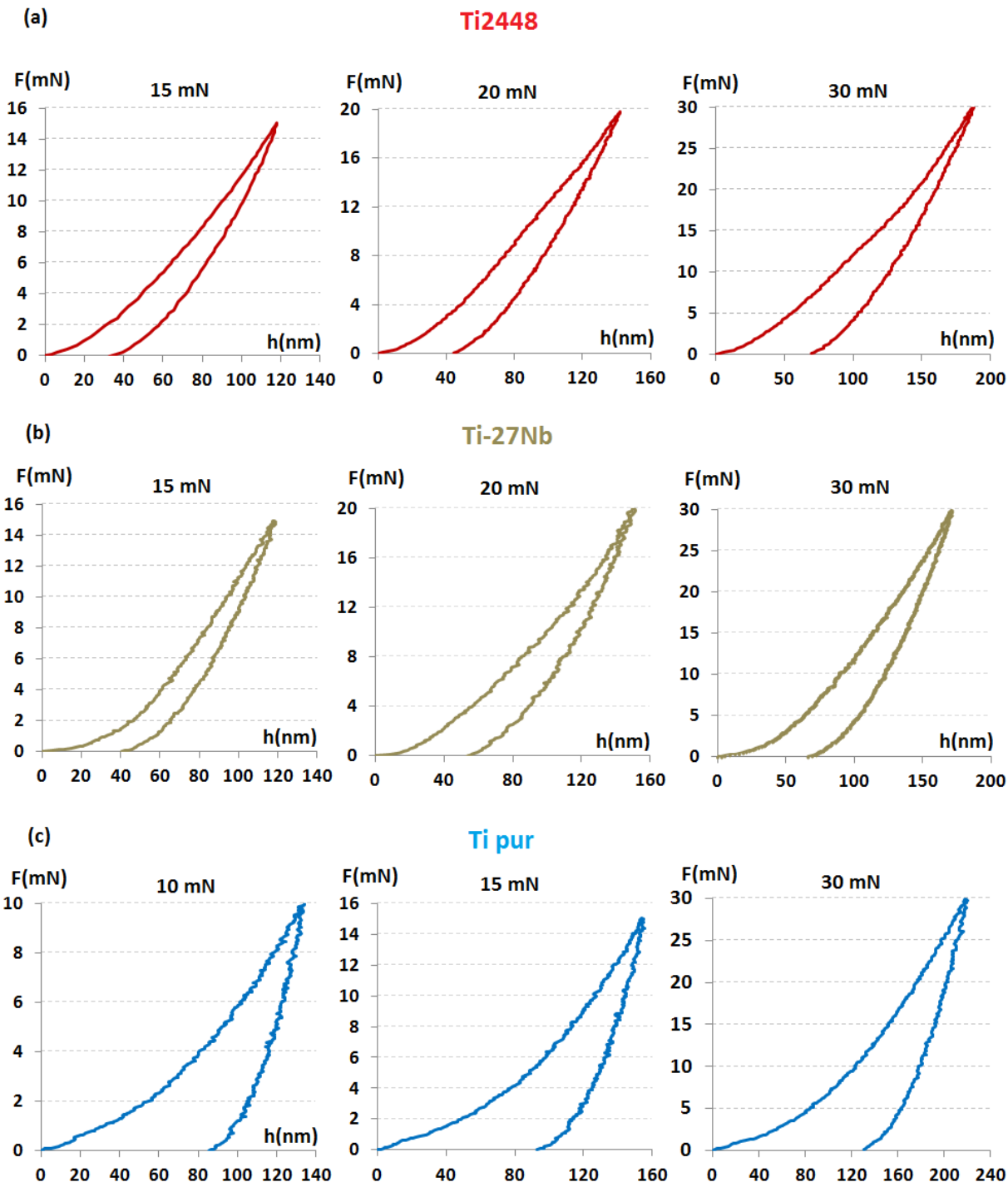


Figure 11: Courbes de nanoindentation réalisées à chargs élevées avec la pointe sphérique 50µm : (a) Ti2448, (b) Ti-27Nb et (c) Ti pur.

IV.2 Effet de la géométrie de l'indenteur sur la réponse superélastique

Dans la section précédente, nous avons vu que la réponse SE sous la pointe sphérique 50 µm évolue avec la charge appliquée (ou avec la profondeur de pénétration) dans les revêtements en alliages β. Nous avons suggéré que la réponse SE est soumise à une compétition entre la transformation de phase et la déformation plastique. Afin de sonder les différents niveaux d'interactions entre la déformation plastique et la déformation SE (transformation martensitique) et

de rendre compte de cet effet de compétition, deux autres diamètres de pointes sphériques ont été utilisés. Une pointe plus large de rayon 200 µm et une pointe plus fine de rayon 10 µm ont été employées respectivement pour limiter et pour accroitre le niveau de déformation induit sous la pointe sphérique.

Les figures 12 et 13 présentent les courbes de nanoindentation obtenues respectivement avec la pointe 200 µm et avec la pointe 10 µm pour différentes charges et pour les trois types de revêtements. Comme attendu et comparativement à la pointe 50 µm, la charge nécessaire pour atteindre des profondeurs d'indentation de l'ordre de 300 nm est bien plus élevée en utilisant la pointe 200 µm et moins élevée avec la pointe 10 µm. En prenant le Ti2448 pour exemple, la charge nécessaire pour atteindre 300 nm de pénétration est de l'ordre de 200 mN avec la pointe 200 µm (Fig. 12) et de 30 mN avec la pointe de 10 µm (Fig. 13). L'utilisation de trois diamètres de pointe va nous permettre de faire varier dans une plus grande ampleur le niveau de déformation généré sous l'indenteur sphérique, qui diminue avec le rayon de la pointe, et donc va nous permettre d'étudier différents régimes de déformation.

Avec la pointe 200 µm (Fig. 12), les revêtements d'alliages β, Ti2448 et Ti27Nb, montrent un recouvrement quasi-complet au déchargement sur toute la gamme de profondeurs indentées (jusqu'à 300 nm). La déformation engendrée par la distribution des contraintes sous la pointe 200 µm est en quasi-totalité accommodée par les mécanismes de transformation martensitique réversible, conduisant à une restauration quasi-complète. En revanche, les revêtements de Ti pur α, montrent toujours un faible retour élastique au déchargement et une profondeur résiduelle importante malgré le faible niveau de déformation introduit sous cette pointe.

Avec la pointe 10 µm (Fig. 13), on observe l'apparition d'une profondeur résiduelle relativement importante dès les plus faibles charges appliquées quelle que soit la nature des revêtements. La déformation plastique engendrée sous la pointe 10 µm est plus précoce et plus élevée que celle engendrée sous la pointe 50 µm et sous la pointe 200 µm. Ainsi lors des indentations avec la pointe 10 µm, la déformation plastique intervient dès les premiers stades de chargement et entre très vite en compétition avec les mécanismes de transformation martensitique, ce qui conduit à des profondeurs résiduelles importantes qui ne cessent d'augmenter avec la charge appliquée.

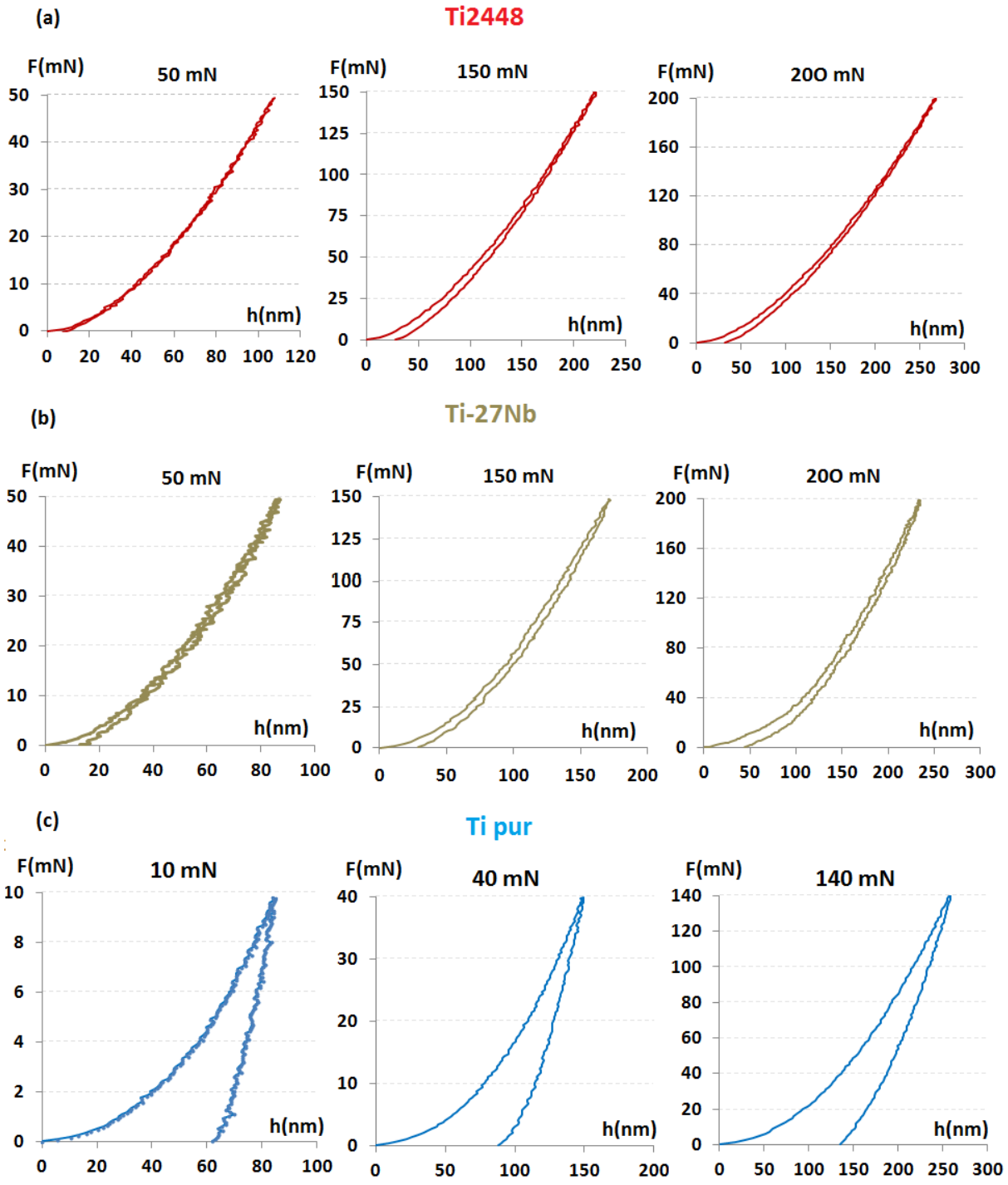


Figure 12: Courbes de nanoindentation obtenues avec la pointe 200 µm pour les revêtements de (a) Ti2448, (b) Ti-27Nb et (c) Ti pur.

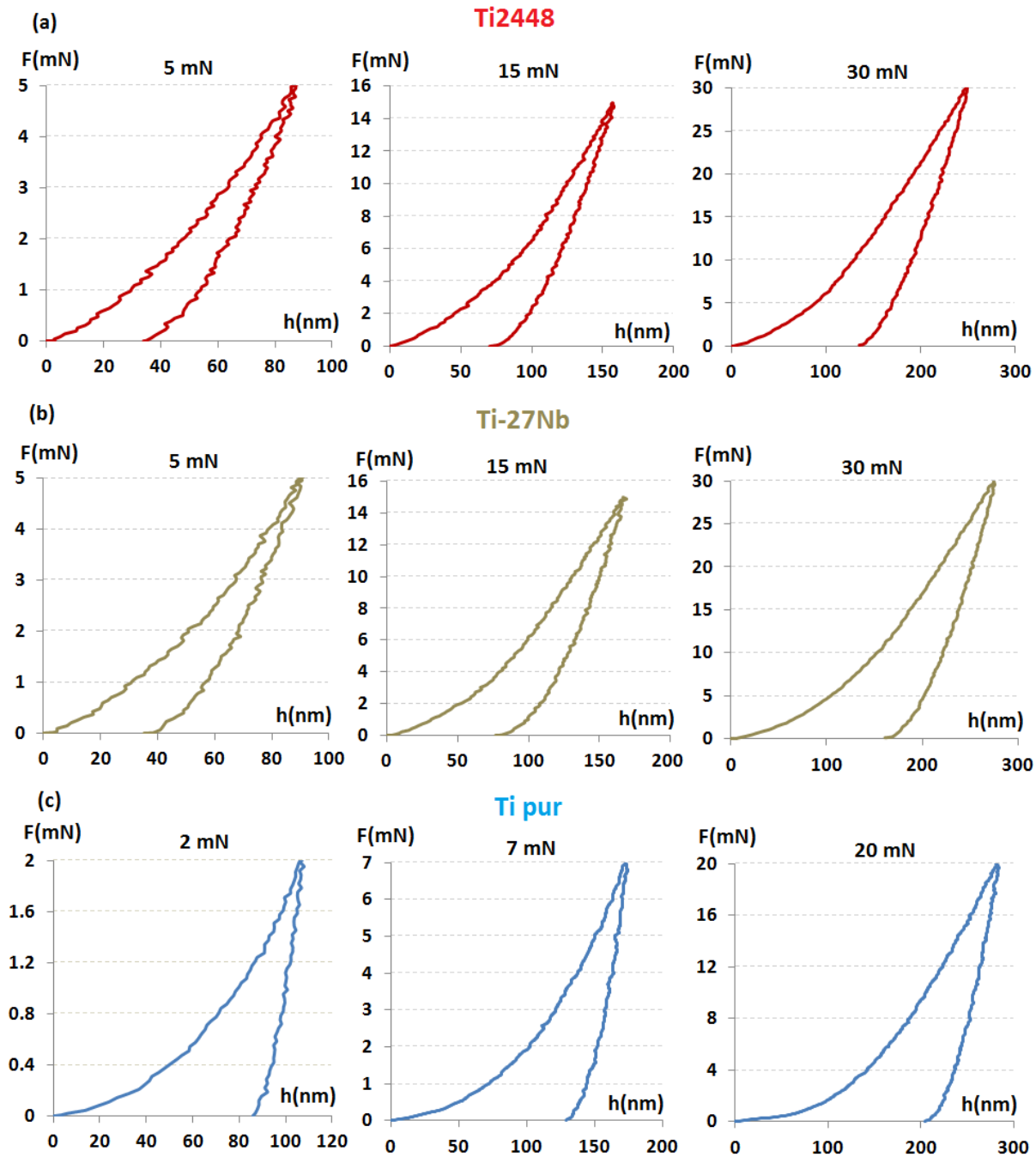


Figure 13 : Courbes de nanoindentation obtenues avec la pointe 10 µm pour les revêtements (a) Ti2448, (b) Ti-27Nb et (c) Ti pur.

Les taux de recouvrement η_h mesurés avec les trois diamètres de pointe sphérique et avec la pointe Bekovich ont été reportés en fonction de la profondeur pour les trois types de films (Fig. 14).

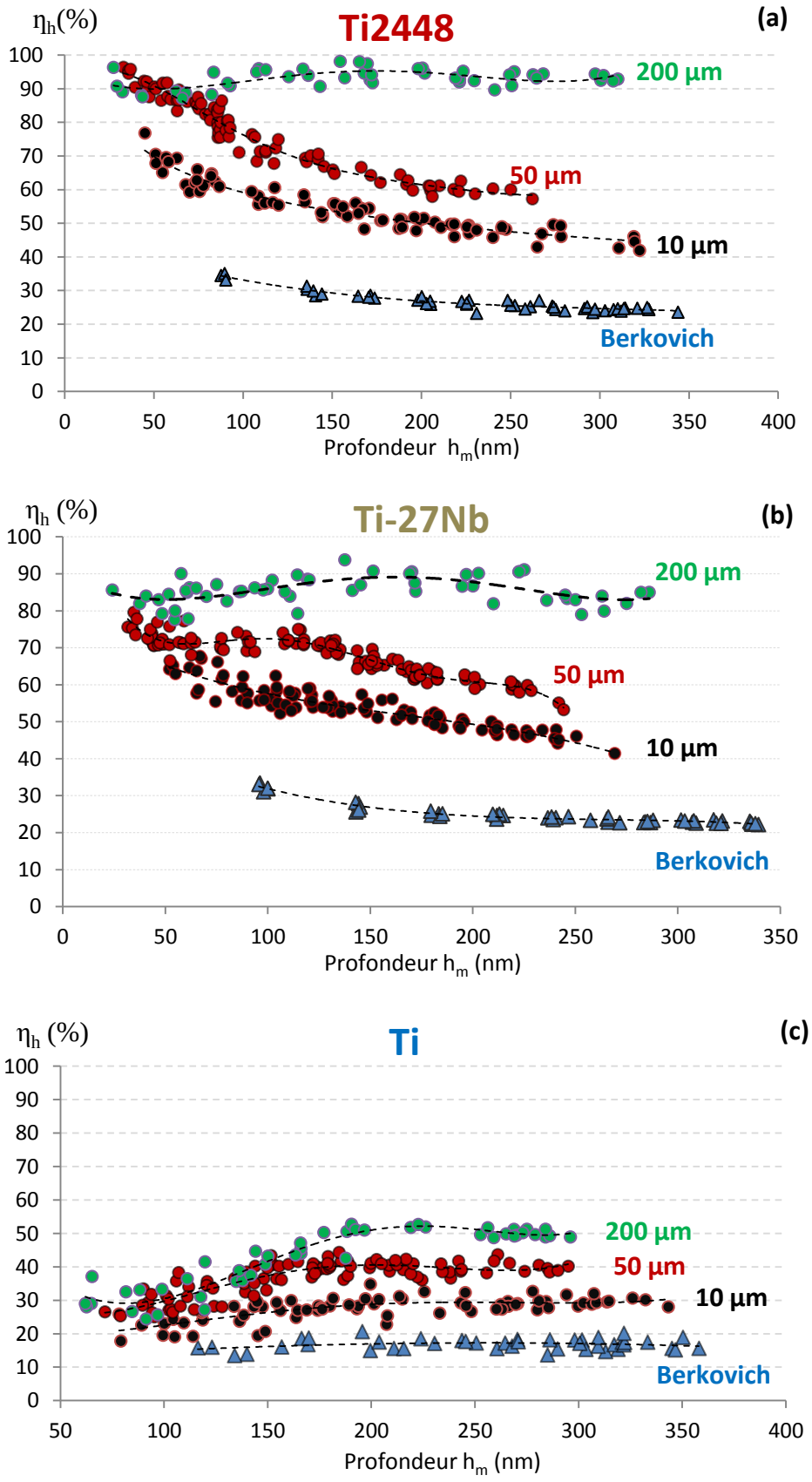


Figure 14 : Evolution du taux de recouvrement η_h mesuré avec différentes géométries d'indenteurs en fonction de la profondeur d'indentation pour les revêtements (a) Ti2448, (b) Ti-27Nb et (c) Ti pur.

Tout comme pour les alliages massifs, on constate un éclatement des évolutions du taux de recouvrement avec le type de pointe utilisée, notamment pour les revêtements en alliages SE. On rappelle que ce résultat est principalement lié aux différences de niveaux de déformation induits sous chaque type de pointe pour une même profondeur.

Les taux de recouvrement η_h les plus importants sont obtenus avec la pointe 200 µm. Les revêtements en alliages Ti2448 et Ti-27Nb présentent un taux de recouvrement constant sur toute la gamme des profondeurs investiguées et concentré autour de 95% pour le Ti2448 et autour de 85% pour Ti-27Nb. La grande majorité de la déformation induite sous la pointe 200 µm est totalement recouvrée pour les revêtements en alliages β quelle que soit la profondeur d'indentation, montrant que la transformation martensitique réversible est le mécanisme de déformation prédominant sous cette pointe, favorisant une restauration plus complète et un remarquable effet SE.

Lorsque les revêtements en alliages β sont sollicités avec la pointe 50 µm, les taux de recouvrement η_h deviennent moins importants, et lorsqu'ils sont sollicités avec la pointe 10 µm, les valeurs deviennent encore plus faibles. Ceci souligne une diminution de la déformation recouvrée en raison de la contribution de la déformation plastique qui augmente avec la diminution du rayon de pointe. La part de déformation plastique générée sous ces deux pointes augmente avec la charge appliquée, et tend à réduire de plus en plus la réversibilité de la transformation martensitique au cours du déchargement. Ceci se traduit par une diminution continue des taux de recouvrement avec la charge appliquée pour les pointes 50 µm et 10 µm qui mettent clairement en compétition l'effet SE et la déformation plastique.

Les taux de recouvrement les plus faibles sont obtenus avec la pointe Berkovich. En effet, comme discuté dans les chapitres précédents, la déformation plastique prédomine sous cette pointe quelle que soit la charge appliquée. L'évolution du taux de recouvrement sous la pointe Berkovich est trouvée peu dépendante de la profondeur d'indentation. Le haut niveau de déformation générée immédiatement sous la pointe Berkovich, dès les plus faibles charges appliquées, fait que ce sont les mécanismes de déformation plastique qui accommodent la grande majorité de la déformation dès la mise en contact de la pointe avec la surface. La part de matière hautement déformée sous cette pointe, ne serait pas seulement responsable de la déformation permanente de la surface, mais pourrait également inhiber la réversibilité de la transformation martensitique dans la part de matière sous-jacente soumise à un niveau de déformation intermédiaire. Ceci explique l'indépendance du taux de recouvrement avec la profondeur (ou avec la charge appliquée) et la faible aptitude de la pointe Berkovich à sonder la superélasticité.

Pour les revêtements de Ti pur, l'évolution du taux de recouvrement montre des courbes assez proches pour les trois pointes sphériques avec un plus faible éclatement entre les valeurs les plus importantes mesurées avec la pointe 200 µm et les valeurs les plus faibles mesurées avec la pointe 10 µm. Les faibles taux de recouvrement mesurés aux petites profondeurs d'indentation sont liés à la forte rugosité surfacique des revêtements de Ti pur (qui n'est plus négligeable dans ce cas) et aux effets d'écrasement et de densification qui prédominent dans les premiers stades de chargement. Néanmoins, une fois s'être affranchi de cet effet, on observe une stabilisation des taux de recouvrement dont les valeurs sont proches de celles mesurées dans le CP-Ti massif (Tab. 4).

En vue de discuter de la capacité des matériaux de l'étude à recouvrer une déformation imposée dans leur forme massive et sous forme de revêtements, nous avons reporté dans le tableau 4, les taux de recouvrement mesurés avec les quatre types d'indenteurs pour les trois matériaux de l'étude (Ti2448, Ti-27Nb et Ti) dans leur forme massive (résultats du chapitre 3) et sous forme de revêtements (résultats du chapitre 5). Les valeurs des taux de recouvrement du tableau 4 ont été relevées pour une profondeur d'indentation fixée à 200 nm pour le Ti pur et pour une gamme de profondeurs comprise entre 50 et 200 nm pour les alliages β.

Tableau 4 : Comparaison des taux de recouvrement en profondeur η_h mesurés avec différents indenteurs pour les trois matériaux de l'étude (Ti2448, Ti-27Nb, Ti) dans leur forme massive et de revêtements.

		200 µm	50 µm	10 µm	Berkovich
Ti2448	Revêtement	95%	95%-65%	70%-50%	33-28%
	Massif	92%	92%-70%	68%-55%	28%
Ti-27Nb	Revêtement	90%-80%	75%-60%	65%-50%	32-25%
	Massif	90-80%	80%-55%	55%-45%	20%
Ti pur	Revêtement	50%	40%	30%	17%
	Massif	55%	40%	32%	18%

La capacité de restauration mesurée par nanoindentation dans les revêtements suit la même hiérarchisation que celle mesurée dans les alliages massifs : le Ti2448 et le Ti-27Nb présentent les restaurations les plus importantes et le Ti pur les restaurations les plus faibles quel que soit le type de pointe utilisé. Malgré le fait que les alliages à l'état massif et ceux à l'état de revêtement ne présentent pas les mêmes caractéristiques structurales (morphologie, taille de grain,...), l'ordre de grandeur des taux de recouvrement est étonnement conservé pour chaque matériau qu'il soit sous forme massive ou de revêtement.

Pour le Ti2448, avec la pointe 50 µm, on observe une gamme de taux de recouvrement comparable quel que soit l'état de l'alliage (revêtement ou massif), passant de 95% à 65% pour des profondeurs de pénétration comprises entre 50 nm et 200 nm. Avec la pointe 200 µm, les deux états de l'alliage montrent un taux de recouvrement constant centré autour de 92-95% sur toute la gamme des profondeurs inférieures à 300 nm. Avec la pointe Berkovich, où la déformation plastique est le mécanisme prédominant durant l'indentation, le taux de recouvrement se stabilise à une valeur d'environ 28%, que ce soit pour le film ou pour l'état massif de l'alliage.

L'alliage Ti-27Nb montre un comportement similaire entre le revêtement et l'alliage massif. Avec la pointe 50 µm, une capacité de restauration très similaire allant de 80% à 55% a été trouvée pour les deux états de l'alliage avec des profondeurs d'indentation comprises entre 50 nm et 200 nm. Avec la pointe 200 µm, on mesure la même gamme de taux de restauration (90-80%) pour les deux états de l'alliage sur la même gamme de profondeurs indentées (50 nm à 200 nm). Avec la pointe Berkovich, à partir de 200 nm de profondeur, la capacité de restauration mesurée pour le film (32-25%) est proche de celle mesurée dans le massif (20%).

Ainsi, nous avons pu montrer par cette étude que l'effet SE existe toujours dans les alliages β sous forme de revêtements et qu'il est soumis aux mêmes effets de compétition entre la transformation martensitique réversible et la déformation plastique et dans les mêmes proportions que dans les alliages massifs.

V. Conclusion

Dans cette étude, les alliages Ti2448 et Ti-27Nb ont été élaborés par pulvérisation magnétron à température ambiante et leurs propriétés structurales et mécaniques ont été étudiées et comparées à celles d'un revêtement élasto-plastique de Ti pur. Les revêtements déposés montrent une croissance colonnaire typique des revêtements élaborés par pulvérisation magnétron. La forte rugosité de surface relevée dans le cas du film de Ti pur peut être attribuée à sa structure cristallographique, plus anisotrope que celle des des deux autres revêtements. Le Ti pur présente en effet une structure polycristalline hexagonale de la phase α tandis que les alliages Ti2448 et Ti-27Nb montrent une structure polycristalline fine principalement constituée de la structure cubique centrée β avec des tailles de grains nanométriques (20-30 nm). Il a été remarqué une présence résiduelle de la martensite α'' de structure orthorhombique dans ces alliages du fait que les conditions de dépôt sont plus éloignées de l'équilibre comparativement aux alliages massifs.

Les caractéristiques mécaniques (module élastique et dureté) ont été évaluées par nanoindentation Berkovich. Les résultats sont cohérents avec les valeurs issues de la littérature pour des compositions et des conditions d'élaboration proches des nôtres.

Le comportement SE des revêtements a été caractérisé par nanoindentation en utilisant une pointe sphérique de rayon 50 µm et comparé au comportement élasto-plastique du film de Ti pur. Les résultats montrent que l'effet SE existe toujours dans les revêtements en alliages β. Différentes géométries d'indenteurs ont été utilisées, à savoir la pointe Berkovich et trois pointes sphériques de différents rayons (10 µm, 50 µm et 200 µm) pour faire varier le niveau de déformation induit sous la pointe. Les résultats montrent que la réponse SE de revêtements en alliages β est soumise aux mêmes effets de compétition entre la transformation martensitique réversible et la déformation plastique et dans les mêmes proportions que dans les alliages β massifs.

Conclusion générale

Ces travaux de thèse ont pour objectif principal de caractériser la réponse superélastique locale des alliages de titane massifs et sous forme de revêtements. Cette propriété non conventionnelle qu'est la superélasticité, représente la capacité d'un alliage à recouvrer sa forme initiale après une importante déformation. L'étude s'est portée plus particulièrement sur deux alliages de type β-métastable superélastiques: l'alliage binaire Ti-27Nb (at.%) et l'alliage quaternaire Ti-24Nb-4Zr-8Sn (mass.%). Les alliages massifs élaborés par fusion ont été caractérisés mécaniquement à différentes échelles et comparés au comportement très superélastique du NiTi et au comportement élasto-plastique du titane commercialement pur (CP-Ti). Ces matériaux ont notamment été sélectionnés en s'appuyant sur l'étude bibliographique et en raison de leur structure cristallographique et leur comportement mécanique spécifique. Des revêtements de composition chimique Ti-27Nb (at.%) et Ti2448 (mass.%) ont également été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron dans ce travail. Les propriétés microstructurales et mécaniques de ces revêtements ont été analysées et comparées à celles d'un revêtement de Ti pur.

Le travail de thèse s'est ainsi articulé autour de trois axes :

(1) L'évaluation des propriétés mécaniques et du comportement superélastique des matériaux massifs (NiTi, Ti2448, Ti-27Nb et CP-Ti) à l'échelle macroscopique (essais de traction) et à l'échelle submicrométrique (essais de nanoindentation).

(2) L'étude de l'effet de l'orientation cristallographique sur la réponse superélastique et sur les propriétés mécaniques (module élastique et dureté) dans l'alliage polycristallin Ti2448 massif à partir de la caractérisation à l'échelle locale du comportement de grains individuels.

(3) L'élaboration et la caractérisation de nouveaux revêtements superélastiques en alliages de titane β-métastable.

La première partie de ce travail a été menée sur les quatre matériaux massifs, à savoir l'alliage intermétallique NiTi commercial, les alliages β-métastable Ti-24Nb-4Zr-8Sn et Ti-27Nb élaborés par fusion au laboratoire, et le titane de pureté commerciale CP-Ti. L'étude de leurs propriétés structurales et de leurs propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique lors des essais de traction cyclique, a permis de faire ressortir les particularités de chaque famille d'alliages et de les classer selon leur microstructure et leurs performances superélastiques (1ère partie du chapitre 3):

- Le NiTi possède une microstructure initialement austénitique de type B2 (cubique centrée ordonnée). Les essais de traction ont mis en évidence l'existence d'un plateau à contrainte constante très marqué qui est complètement recouvrable lors des essais de traction cyclique. Le mécanisme de déformation associé à ce remarquable plateau de contrainte est lié à la transformation martensitique entre l'austénite B2 et la martensite B19'. Cette transformation martensitique induite par la déformation est totalement réversible à la décharge. Le NiTi présente une superélasticité bien supérieure à celle des autres matériaux de l'étude.

- Les alliages β-métastable Ti-24Nb-4Zr-8Sn et Ti-27Nb montrent une microstructure initiale composée uniquement de la phase β (cubique centrée). Lors des essais de traction cyclique, ces alliages subissent une transformation martensitique réversible entre la phase austénitique β et la phase martensitique α˝ (orthorhombique), permettant d'obtenir une déformation recouvrable intéressante mais plus modérée que celle observée dans le NiTi. Un faible module élastique autour de 50 GPa se rapprochant de celui de l'os a également été mesuré dans ces alliages β-métastable.

- Le CP-Ti présente quant à lui une structure hexagonale α et montre un comportement mécanique conventionnel avec une déformation élastique linéaire très restreinte, suivie d'une large déformation plastique.

La nanoindentation a été utilisée dans un deuxième temps pour évaluer le comportement superélastique des quatre matériaux massifs (NiTi, Ti2448, Ti-27Nb et CP-Ti) à l'échelle locale et sur une large gamme de profondeurs d'indentation (deuxième partie du chapitre 3). Les performances superélastiques de chaque matériau sont discutées à partir des taux de recouvrement en profondeur et des taux de recouvrement en aires de travail, mesurés directement sur les courbes force-déplacement de nanoindentation. Grâce à cette méthode et en rassemblant des conditions de sollicitations optimales (forme de l'indenteur, gamme de forces ou de profondeurs), il est possible d'apprécier la superélasticité de différents alliages de titane. Différents niveaux de réponse superélastique ont été observés depuis le comportement très superélastique du NiTi jusqu'au comportement élasto-plastique conventionnel du CP-Ti, en passant par le comportement superélastique intermédiaire des alliages de titane β-métastables. Les résultats montrent que la superélasticité existe toujours à l'échelle locale des matériaux sous les conditions de chargement complexes que représente l'essai de nanoindentation. La réponse superélastique locale des quatre matériaux de l'étude est en bon accord avec leur comportement superélastique observé à l'échelle macroscopique lors des essais de traction.

L'utilisation de différentes géométries d'indenteurs a permis de faire varier le niveau de déformation induit au cours de l'essai de nanoindentation et de mettre clairement en évidence une compétition entre les mécanismes de la déformation superélastique et ceux de la déformation plastique. Le taux de recouvrement en profondeur est trouvé indépendant de la profondeur avec la pointe Berkovich, tandis qu'elle dépend de la profondeur de pénétration avec les pointes sphériques. La déformation induite sous la pointe Berkovich est majoritairement accommodée par la déformation plastique menant à un faible taux de recouvrement indépendant de la profondeur d'indentation. Pour les pointes sphériques, une différence significative de comportement a été observée en fonction du rayon de la pointe et de la profondeur indentée. Avec la pointe sphérique large (r=200µm), la déformation élastique et la transformation martensitique (déformation superélastique) sont les mécanismes prédominants. Avec la pointe sphérique intermédiaire (r=50µm), une forte compétition entre la déformation superélastique et la déformation plastique a été révélée. Avec la pointe plus petite (r=10µm), la déformation plastique est davantage favorisée, conduisant à des recouvrements beaucoup plus faibles qui tendent vers ceux obtenus avec la pointe Berkovich.

Le deuxième axe de ce travail (chapitre 4) s'est concentré sur le lien entre les différentes orientations cristallographiques des grains β constituant la microstructure polycristalline de l'alliage Ti2448 et leurs comportements superélastiques et mécaniques specifiques (module élastique et dureté). Les essais de nanoindentation ont été couplés aux analyses de l'orientation cristallographique par EBSD (diffraction des électrons rétrodiffusés) dans le but de construire des figures inverses de pôles en taux de recouvrement, en module élastique et en dureté pour toutes les orientations. La pointe sphérique (50µm) et la pointe Berkovich ont été utilisées pour étudier l'anisotropie des propriétés mécaniques de l'alliage β-métastable Ti2448 à l'échelle locale. Les résultats montrent que la pointe sphérique est plus appropriée pour sonder l'anisotropie de la réponse superélastique.

Le taux de recouvrement en profondeur caractérisant la déformation recouvrable montre une forte dépendance à l'orientation cristallographique et indique une valeur maximale dans la direction <001> et une valeur minimale dans la direction <111>.

D'autre part, les distorsions de réseaux engendrées par la transformation martensitique ont été calculées à partir des paramètres de maille de la phase mère β et de la phase fille α'' du Ti2448 qui avaient été déterminés lors d'une précédente étude. A partir de ces calculs, des figures inverses de pôles en déformation maximale pour la traction et pour la compression ont pu être établies. On montre que la figure inverse de pôles en taux de recouvrement mesurés en nanoindentation sphérique est en bon accord avec la figure inverse de pôles calculée en compression, ce qui n'est pas le cas pour la figure inverse de pôles calculée en traction. Là encore, les résultats obtenus sont très cohérents puisqu'on sait que l'essai d'indentation est beaucoup plus proche de la compression que de la traction. De plus, les mesures de la déformation recouvrable lors des essais mécaniques (en traction et en nanoindentation) ainsi que les calculs de la déformation maximale pouvant être accommodée par la transformation martensitique en traction et en compression ont mis en évidence l'anisotropie de la réponse superélastique et l'asymétrie tension-compression dans l'alliage β-métastable Ti2448.

On observe un bon accord entre l'anisotropie élastique (module élastique) évaluée à l'échelle du grain à partir des essais de nanoindentation et celle reportée dans la littérature à partir d'essais mécaniques en traction réalisés sur des monocristaux de Ti2448: E [001] <E [101] <E [111].

En ce qui concerne la dureté, aucune dépendance à l'orientation n'a été mise en lumière. Cela s'explique principalement par le fait que toutes les directions sont susceptibles de générer des systèmes de glissement dans la structure cubique centrée de la phase β.

La dernière partie de ce travail est consacrée aux revêtements en alliages de titane β-métastable. L'objectif est de contribuer au développement de nouveaux revêtements superélastiques à base de titane pour des applications dans le domaine biomédical. La technique utilisée pour l'élaboration des revêtements est la pulvérisation cathodique magnétron. Deux types de revêtements sont élaborés dans les mêmes conditions de dépôt (pression de travail 0.26 Pa, puissance cible 300 W, distance cible-substrat 18 cm):

- revêtements de type β-métastable : Ti-24Nb-4Zr-8Sn (mass.%) et Ti-27Nb (at.%),
- revêtements de titane pur: Ti.

La morphologie des revêtements montre une croissance colonnaire relativement dense, typique des revêtements élaborés par pulvérisation magnétron à relativement basse pression. Les revêtements de Ti pur présentent la structure polycristalline hexagonale de la phase α. Les revêtements en alliages Ti2448 et Ti-27Nb présentent une structure polycristalline avec des grains de taille nanométrique (20 à 30 nm), principalement constituée de la structure cubique centrée de la phase β. Il a été observé la présence de la phase martensitique α'' dans les revêtements d'alliages indiquant que les conditions de dépôt sont plus éloignées de l'équilibre thermodynamique que les conditions de trempe réalisées sur nos alliages massifs. Les caractéristiques mécaniques (module élastique et dureté) ont été évaluées par nanoindentation Berkovich. Les résultats sont cohérents avec les valeurs issues de la littérature pour des compositions et des conditions d'élaboration proches des nôtres. La réponse superélastique des revêtements a été caractérisée par nanoindentation sphérique. Les résultats montrent que l'effet superélastique existe toujours dans les revêtements en alliages β et que cet effet peut être mis en évidence par la nanoindentation. Les différentes géométries d'indenteur utilisées montrent que la réponse superélastique de revêtements en alliages β est soumise aux mêmes effets de compétition entre la transformation martensitique réversible et la déformation plastique qui avaient été observés dans les alliages massifs.

Les perspectives de ce travail pourraient s'orienter sur l'étude d'autres compositions chimiques qui possèdent un effet superélastique plus prononcé (4% de déformation recouvrable en traction a été obtenu sur un alliage Ti-Hf-Mo-Sn au laboratoire). D'autre part, des observations in situ de la transformation martensitique dans les revêtements pourraient être envisagées afin d'étudier les mécanismes de déformation dans des revêtements présentant une texture de fibre et une forte densité de joints de grains.

On sait de même que la possibilité de contrôler les contraintes intrinsèques aux procédés de dépôt par pulvérisation permettrait de comprendre l'influence des contraintes sur la morphologie, sur la stabilisation des phases (notamment la phase martensitique) et sur les propriétés mécaniques qui en découlent.

Ainsi, les revêtements superélastiques du type β obtenus dans le cadre de cette étude ouvrent un champs d'investigation très étendu pour comprendre les phénomènes liés à la transformation martensitique sous contrainte et à l'effet superélastique associé du fait de la flexibilité du procédé de dépôt qui permet de contrôler ou de modifier la composition chimique, la taille de grains, la morphologie et le niveau des contraintes.

Références

Achache S., Lamri S., Yazdi M.A.P., Billard A., François M.,& Sanchette F., Ni-free superelastic binary Ti–Nb coatings obtained by DC magnetron co-sputtering, Surface and Coatings Technology, 275, 283-288, (2015).

Achache S., Développement de couches minces superélastiques à base de titane obtenues par pulvérisation cathodique magnétron, Thèse - Université de Technologie Troyes sous la direction de M.F. Sanchette, (2016a).

Achache S., Lamri S., Alhussein A., Billard A., François M., & Sanchette F., Gum Metal thin films obtained by magnetron sputtering of a Ti-Nb-Zr-Ta target, Materials Science and Engineering : A, 673, 492-502, (2016b).

Alhussein A., Achache S., Deturche R., Sanchette F., Pulgarin C., Kiwi J., & Rtimi S., Beneficial effect of Cu on Ti-Nb-Ta-Zr sputtered uniform/adhesive gum films accelerating bacterial inactivation under indoor visible light, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 152, 152-158, (2017).

Al-Zain Y., Kim H.Y., Hosoda H., Nam T.H. and Miyazaki S., Shape memoryproperties of Ti-Nb-Mo biomedical alloys, Acta Materialia, 58 (12), p. 4212, (2010).

Arndt M., Brück A., Scully T., Jäger A., & Bourauel C., Nickel ion release from orthodontic NiTi wires under simulation of realistic in-situ conditions, Journal of materials science, 40 (14), 3659-3667,(2005).

ASTME 8M-04, Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, Annual Book of ASTME Standard, vol.03.01, 86-109, (2004).

Bagaryatskii Y.A., Nosovaet G.I.,TagunovaT.V., Laws of formation of metastablephase in titanium alloys, DokladyAkad. Nauk S.S.S.R. 122, p.593, (1958).

Bahrami A., Álvarez J.P., Depablos-Rivera O., Mirabal-Rojas R., Ruíz-Ramírez A., Muhl S., & Rodil S. E., Compositional and Tribo-Mechanical Characterization of Ti-Ta Coatings Prepared by Confocal Dual Magnetron Co-Sputtering, Advanced Engineering Materials, 20(3),1700687, (2018).

Baker C., The shape-memory effect in a titanium-35 wt.-% niobium alloy, Metal Science Journal 5.1, 92-100, (1971).

Bolshakov, A. P. G. M., & Pharr, G. M., Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques. Journal of materials research, 13(4), 1049-1058, (1998).

Banerjee S., Tewari R., Dey G. K., Omega phase transformation-morphologies andmechanisms. , Int. J. Mater. Res. 97, 963-977, (2006).

Banerjee D., Williams J.C., Perspectives on titanium science and technology, Acta Mater.61, 844–879, (2013).

Bania P.J., Beta titanium alloys and their role in the titanium industry.,Jom, 46(7), 16-19, (1994).

Bataillard L., Transformation martensitique multiple dans un alliage à mémoire de forme Ni-Ti, Thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, (1996).

Behera A., S. Aich, Characterisation and properties of magnetron sputtered nanoscale bi-layered Ni/Ti thin films and effect of annealing, Surf. Interface Anal. 47, 805–814, (2015).

Bertrand E., Gloriant T., Gordin D.M., Vasilescu E., Drob P., Vasilescu C., Synthesis and characterisation of a new superelastic Ti-25Ta-25Nb biomedical alloy.,J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 3, 559–64 (2010).

Bertrand E., Elaboration et caractérisation d'alliages biocompatibles Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques et à mémoire de forme,Thèse INSA de Rennes sous la direction de Thierry Gloriant, (2011).

Bertrand E., Castany P., Gloriant T., Investigation of the martensitic transformation and the damping behavior of a superelastic Ti-Ta-Nb alloy, Acta Materialia, 61, p.511, (2013).

Bertrand E., Castany P., Gloriant T., An alternative way to orient the parent phase in thecubic/orthorhombic martensitic transformation of titanium shape memory alloys, ScriptaMater., 83, 41, (2014).

Bertrand E., Castany P., Yang Y., Menou E., Gloriant T., Deformation twinning in the full-α"martensitic Ti–25Ta–20Nb shape memory alloy, Acta Mater. 105, 94–103, (2016).

Besse M., Elaboration et caractérisation d'alliages de type Gum metals en vue d'adapter leurs propriétés superélastiques aux applications biomédicales, Thèse de doctorat, INSA de Rennes, (2010).

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, p.5982, (2011).

Bönisch M., Structural properties deformation behavior andthermal stability of martensitic Ti-Nb alloys, Thèse de l'Université Technique de Dresden, (2016).

Boyer R., Welsch G., and Collings E.W., Editors Materials Properties Handbook: Titanum Alloys, ASM International,(1994).

Boyer R., An overview on the use of titanium in the aerospace industry, Mater. Science and Engi. A213, 103-114, (1996).

Brisset F., Microscopie électronique à balayage et Microanalyses, EDP Sciences, (2008).

Buehler W.H., Gilfrich J.V., Wiley R.C., Effect of low temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition Ti-Ni, Journal of Applied Physics 34, 1475-7, (1963).

Buehler W.J.,WangF.E., A summary of recent research on the nitinol alloys and their potential application in ocean engineering, Ocean Engineering Volume 1, Issue 1, Pages 105-108, IN7-IN10, 109-120, (1968).

Buehler W.J., Cross WB 55-Nitinol unique wire alloy with a memory, Wire Journal2, 41– 9, (1969).

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(4), 1068-1077, (2009).

Buhrer W., Gotthardt R., Kulik A., Mercier O., Staub F., Powder neutron diffraction study of nickel-titanium martensite, Journal of Physics F: Metal Physics, 13(5), L77-81, (1983).

Burgers W.G.,On the process of transition of the cubic body-centered modification into the hexagonal close-packed modification of zirconium,Physica 1, p 561, (1934).

Cai S., Schaffer J.E., Ren Y., Deformation of a Ti-Nb alloy containing α''-martensite andomega phases, Appl. Phys. Lett, 106, 131907, (2015).

Castany P., M. Besse, T. Gloriant, Dislocation mobility in gum metal beta-titanium alloy studied via in situ transmission electron microscopy, Phys. Rev. B 84, 020201, (2011).

Castany P., M. Besse, T. Gloriant, In situ TEM study of dislocation slip in a metastable β titanium alloy, Scripta Mater. 66, 371-373, (2012).

Castany P., Ramarolahy A., Prima F., Laheurte P., Curfsd C. and Gloriant T., In situ synchrotron X-ray diffraction study of the martensitic transformationin superelastic Ti-24Nb-0.5N and Ti-24Nb-0.5O alloys, ActaMaterialia 88, 102–111, (2015).

Castany P., D.M. Gordin, S.I. Drob, C. Vasilescu, V. Mitran, A. Cimpean, T. Gloriant, Deformation Mechanisms and Biocompatibility of the Superelastic Ti–23Nb–0.7Ta–2Zr–0.5N Alloy, Shape Memory and Superelasticity 2 18-28, (2016).

Cazzani A., M. Rovati, Extrema of Young's modulus for cubic and transversely isotropic solids, International Journal of Solids and Structures 40, 1713-1744, (2003).

Chen, J., Xiao, W., Dargusch, M. S., & Ma, C. The Dependence of Isothermal ω Precipitation on the Quenching Rate in a Metastableβ-Ti Alloy. Scientific reports, 5, 14632, (2015).

Choudhary, Nitin, and Davinder Kaur. "Shape memory alloy thin films and heterostructures for MEMS applications: a review." Sensors and Actuators A: Physical 242, 162-181, (2016).

Choudhuri D., Zheng Y., Alam T., Shi R., Hendrickson M., Banerjee S., Banerjee C., Wang Y.,Srinivasan S.G., Fraser H., BanerjeeR., Coupled experimental and computational investigation of omega phase evolution in a high misfit titanium-vanadium alloy, Acta Materialia, 130, 215-228, (2017).

Christian J., Some surprising features of the plastic deformation of body-centered cubic metals and alloys, Metallurgical and Materials Transactions A 14, 1237-1256, (1983).

Collings E.W., Critical review-The metal physics of titanium alloys, Titanium'80 science and technology, (1980).

Combres Y., Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages, Techniques de l'ingénieur -Matériaux métalliques, 3(M2355), M2355-1, (1997).

Combres Y., Propriétés du titane et de ses alliages, Techniques de l'Ingénieur, M-557, (1999).

Combres Y., Champin B., Traitements thermiques des alliages de titane, Techniques de l'Ingénieur, M-1-335, (2013).

Cordeiro J.M., Barao V.A.R., Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants, Materials Science and Engineering, C 71, 1201-1215, (2017).

Cotton J.D., Briggs R.D., Boyer R.R., TamirisakandalaS., Russo P., Shchetnikov N., Fanning J.C, State ofthe Art in Beta Titanium Alloys for Airframe Applications, JOM, 67, 1281–1303, (2015).

Cremasco A., Andrade P.N., Contieri R. J., Lopes E. S. N., Afonso C., Caram R., Correlations between aging heat treatment, x phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti-Nballoy, Materials and Design 32, 2387-2390, (2011).

Curtis R.E., BoyerR.R., WilliamsJ.C., Relationship between composition, microstructure and stress corrosion cracking (in salt solution) in Titanium alloys, Transactions of the American Society for Metals(ASM), 62, 457-469,(1969).

De Fontaine D., Paton N., Williams J., The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions, Acta Metall. 19, 1153–1162, (1971).

De Miranda R.L., Zamponi C., & Quandt E., Fabrication of TiNi thin film stents, Smart Materials and Structures, 18(10), 104010, (2009).

Devaraj A., WilliamsR.E.A., NagS., SrinivasanR., Fraser H.L. and BanerjeeR., Three-dimensional morphology and composition of omega precipitates in a binary titanium–molybdenum alloy, Scripta Materialia 61, 701–704, (2009).

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 Titanium2, 1299-1308, (1980).

Duerig T.W., K.N. Melton, D. Stoeckel, C.M. Wayman, Engineering aspects of shapememory alloys, Butterworth-Heinemann, London, (1990).

Duerig T.W., Pelton A., Stöckel D., An overview of nitinol medical applications, Materials Science and Engineering: A, 273, 149-160, (1999).

Duerig T.W., BhattacharyaK, The Influence of the R-Phase on the Superelastic Behavior of Nitinol, Shape Memory and Superelasticity 1, 153-161, (2015).

Elmay W., E. Patoor, T. Gloriant, F. Prima, P. Laheurte, Improvement of Superelastic Performance of Ti-Nb Binary Alloys for Biomedical Applications, Journal of Materials Engineering and Performance, 23(7), 2471–2476, (2014).

Favier D., Liu Y., Orgeas L., Sandel A., Debove L., & Comte-Gaz P., Influence of thermo-mechanical processing on the superelastic properties of a Ni-rich Nitinol shape memory alloy, Materials Science and Engineering: A, 429(1-2), 130-136, (2006).

Fischer-Cripps A.C., Nanoindentation Instrumentation, Nanoindentation (pp. 199-211), Springer New York, (2011).

Fizanne-Michel C., Evaluation par nanoindentation des propriétés mécaniques locales d'alliages de titane superélastiques et à mémoire de forme, Thèse INSA de Rennes sous la direction de Thierry Gloriant, (2014).

Fizanne-Michel C., M. Cornen, P. Castany, I. Péron, T. Gloriant, Determination of hardness and elastic modulus inverse pole figures of a polycrystalline commercially pure titanium by coupling nanoindentation and EBSD techniques, Materials Science and Engineering: A 613, 159‑162, (2014b).

Frenzel J., George E.P., Dlouhy A., Somsen C., Wagner M.X., & Eggeler G., Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys, Acta Materialia, 58(9), 3444-3458, (2010).

Frenzel J., Wieczorek A., Opahle I., Maaß B., Drautz R., & Eggeler G., On the effect of alloy composition on martensite start temperatures and latent heats in Ni–Ti-based shape memory alloys, Acta Materialia, 90, 213-231, (2015).

Frick C.P., Lang T.W., Spark K. & Gall K., Stress-induced martensitic transformations and shape memory at nanometer scales, Acta Materialia, 54, 2223–2234 (2006).

Frick C. P., S. Orso, E. Arzt, Loss of pseudoelasticity in nickel–titanium sub-micron compression pillars, Acta Materialia 55 3845‑3855, (2007).

Frost P.D., Parris W.M., Hirsch L.L., Doing J.R., Schwartz C.M., This isothermal transformation of titanium–chromium alloys, Transactions of the American Society for Metals (ASM) 46, 231-256, (1954).

Frutos, E., Karlík, M., Jiménez, J. A., Langhansová, H., Lieskovská, J., & Polcar, T., Development of new β/α ''-Ti-Nb-Zr biocompatible coating with low Young's modulus and high toughness for medical applications. Materials & Design, 142, 44-55, (2018).

Fu Y., Du H., Zhang S., Deposition of TiN layer on TiNi thin films to improve surface properties, Surf. Coat.Technol. 167 129–136, (2003a).

Fu Y., Du H., Zhang S., Adhesion and interfacial structure of magnetron sputtered TiNi films on Si/SiO2 substrate, Thin Solid Films 444, 85–90, (2003b).

Fu Y., Du H., Huang W., Zhang S., Hu M., TiNi-based thin films in MEMSapplications : a review, Sens. Actuators A, 112, 395–408, (2004).

Fukui Y., Inamura T., Hosoda H., Wakashima K., Miyazaki S., Mechanical Properties of a Ti-Nb-Al Shape Memory Alloy, Materials Transactions, 45, p1077 , (2004).

Furuhara T., Takagi S., Watanabe H., Maki T., Crystallography of Grain Boundary α Precipitates in β Titanium Alloy, Metallurgical and Materials Transactions A, 1635-1646, (1996).

Gall K., Juntunen K., Maier H.J., Sehitoglu H. & Chumlyakov Y.I., Instrumented micro-indentation of NiTi shape-memory alloys, Acta Materialia, 49, 3205–3217, (2001).

Gan B., Gatepin M., Cantonwine S. & Tin S., In situ characterization of the martensitic transformation temperature of NiTi shape memory alloys via instrumented microindentation, Philosophical Magazine Letters, 92, 254–261 (2012).

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, 397–425, (2009).

Gloriant T., Texier G., Sun F., Thibon I., Prima F., Soubeyroux J. L., Characterization of nanophase precipitation in a metastable β titanium-based alloy by electrical resistivity, dilatometry and neutron diffraction, Scripta Mater, 58, p.271, (2008).

Gonzalez E.D., Afonso C.R., & Nascente P.A., Influence of Nb content on the structure, morphology, nanostructure, and properties of titanium-niobium magnetron sputter deposited coatings for biomedical applications, Surface and Coatings Technology, 326, 424-428, (2017).

Grosdidier T., & Philippe M.J., Deformation induced martensite and superelasticity in a β-metastable titanium alloy, Materials Science and Engineering: A, 291(1-2), 218-223, (2000).

Guénin G., Techniques de l'ingénieur, M350, Alliages à mémoire de forme (1996).

Habijan T., De Miranda R.L., Zamponi C., Greulich C., Schildhauer T.A., Köller M., The biocompatibility and mechanical properties of cylindrical NiTi thin films produced by magnetron sputtering, Mater. Sci.Eng. C 32, 2523–2528, (2012).

Hao Y.L., Li S.J., Sun S. Y., Zheng C.Y., Hu Q.M., and Yang R., Super-elastic titanium alloy with unstable plastic deformation, Appl. Phys. Lett. 87, 091906, (2005).

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-based alloys, Materials Science and Engineering A, 441, p112 , (2006).

Hao Y.L., Li S.J., Sun B.B., Sui M.L., Yang R., Ductile titanium alloy with low Poisson's ratio, Physical Review Letter, 98, p216405, (2007).

Hao Y.L., Zhang Z.B., Li S.J., & Yang R., Microstructure and mechanical behavior of a Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy processed by warm swaging and warm rolling, Acta Materialia, 60(5), 2169-2177, (2012).

He Q., Hong M.H., Huang W.M., Chong T.C., Fu Y.Q., Du H.J., CO2 laser annealing of sputtering deposited NiTi shape memory thin films, J.Micromech. Microeng. 14, 950–956, (2004).

Héraud L., Castany P., Laillé D., Gloriant T., In situ Synchrotron X-ray Diffraction of the Martensitic Transformation in Superelastic Ti-27Nb and NiTi Alloys: A Comparative Study, Mater. Today Proc. 2, S917–S920 (2015).

Héraud L., Nouveaux alliages de titane superélastiques pour la fabrication de limes endodontiques: du matériau au prototype, Thèse INSA de Rennes sous la direction de Gloriant T. et Castany P. (2016).

Hermann R., H. Hermann, M. Calin, B. Büchner, J. Eckert, Elastic constants of single crystalline β-Ti 70 Nb 30, Scripta Materialia 66, 198-201, (2012).

Hermawan H., Ramdan D., Djuansjah Joy R. P., Metals for Biomedical Applications, Biomedical Engineering - From Theory to Applications, publisher: In Tech, August 29, p411, (2011).

Hertz, H. J. Reine. Angew. Math. **92**, 156–171, (1882).

Hickman B.S., The Formation of Omega Phase in Titanium and Zirconium Alloys: A Review, Journal of Materials Science 4, 554-563, (1969).

Hill R., The elastic behaviour of a crystalline aggregate. Proceedings of the Physical Society. Section A, 65(5), 349. (1952).

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, Mater. Science and Eng. A, 438-440, p.870, (2006).

Ijaz M.F., Kim H.Y., Hosoda H., Miyazaki S., Effect of Sn addition on stress hysteresis and superelastic properties of a Ti–15Nb–3Mo alloy, Scripta Materialia, 72–73, 29–32, (2014).

Ijaz, M.F., Kim H.Y., Hosoda H., & Miyazaki S., Superelastic properties of biomedical (Ti–Zr)–Mo–Sn alloys, Materials Science and Engineering: C, 48, 11-20, (2015).

Ikuta K., Fujita H., Arimoto S., Ikeda M., Yamashita S., Development of microactuator using shape memory alloy thin film, in : Proc. IEEE Int., Workshop intelligent Robots and Systems Ibaraki, Japan, p. 16–19, (1990).

Inamura T., Kim J.I., Kim H.Y., Hosoda H., Wakashima K., Miyazaki S., Composition dependent crystallography of α”-martensite in Ti-Nb-based β-titanium alloy, Phil. Mag. 87, 3325, (2007).

Inamura T., Yamamoto Y., Hosoda H., Kim H.Y., Miyazaki S., Crystallographic orientation and stress-amplitude dependence of damping in the martensite phase in textured Ti-Nb-Al shape memory alloy, Acta Materialia, 58, p2535, (2010).

Jackson C.M., Wagner H.J., and Wasilewski R.J., 55-Nitinol, The alloy with a memory: Its physical metallurgy, properties, and applications, A Report. Washington: NASA, (1972).

Kaur N., Choudhary N., Goyal R.N., Viladkar S., Matai I., Gopinath P., Chockalingam S., Kaur D., Magnetron sputtered Cu3N/NiTiCu shape memory thin film hetero structures for MEMS applications, J. Nanopart. Res., 151468, (2013).

Kay E., Magnetic Field Effects on an Abnormal Truncated Glow Discharge and Their Relation to Sputtered Thin-Film Growth, Journal of Applied Physics, 34(4), 760-768, (1963).

King R., Elastic analysis of some punch problems for a layered medium, International Journal of Solids and Structures, vol. 23, n°. 12, p.1657-1664, (1987).

Khalil-Allafi J., Schmahl W.W., Wagner M., Sitepu H., Toebbens D.M., Eggeler G., The influence of temperature on lattice parameters of coexisting phases in NiTi shape memory alloys—a neutron diffraction study, Materials Science and Engineering A, 378, 161–164, (2004).

Khan M.A., Williams R.L. and Williams D.F., The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions, Biomaterials, 20 (7): p. 631, (1999).

Kim H.Y., Satoru H., Kim J.I., Hosoda H., Miyazaki S., Mechanical properties and shape memory behavior of Ti-Nb alloys, Materials Transaction, 45, p2443, (2004).

Kim H.Y., Sasaki T., Okutsu K., Kim J.I., Inamura T., Hosoda H., Miyazaki S. Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys, Acta Mater. 54, 2419–2429, (2006a).

Kim H.Y., Hashimoto S., Kim J.I., Inamura T., Hosoda H. and Miyazaki S., Effect of Ta addition on shape memory behavior of Ti-22Nb alloy, Materials Science and Engineering: A, 417(1-2): p. 120, (2006b)

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, 839-843, (2006c).

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 Mater, 54, 423–433, (2006d).

Kim H.Y., Wei L., Kobayashi S., Tahara M., Miyazak S., Nanodomain structure and its effect on abnormal thermal expansion behavior of a Ti-23Nb-2Zr-0.7TA-1.2O alloy, Acta Materialia, 61, p.4874, (2013).

Kim H.Y., Miyazaki S., Martensitic Transformation and Superelastic Properties of Ti-Nb Base Alloys, Materials Transactions, Vol. 56, No. 5, 625-634, (2015).

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, p852, (2005a).

Kim J. I., Kim H. Y., Inamura T., Hosoda H., & Miyazaki S., Shape memory characteristics of Ti–22Nb–(2–8) Zr (at.%) biomedical alloys, Materials Science and Engineering: A, 403(1-2), 334-339, (2005b).

King R., Elastic analysis of some punch problems for a layered medium, International Journal of Solids and Structures, vol. 23, n°. 12, p. 1657-1664, (1987).

Kolli R.P., Devaraj A., A Review of Metastable Beta Titanium Alloys, Metals, 8(7), 506, (2018).

Kudoh Y., Tokonami M., Miyazaki S., Otsuka K., Crystal structure of the martensite inTi-49.2 at.%Ni alloy analyzed by the single crystal X-ray diffraction method, Acta Metall. 33, 2049–2056, (1985).

Kumar A., Singh D., Kaur D., Grain size effect on structural, electrical and mechanical properties of NiTi thin films deposited by magnetronco-sputtering, Surf. Coat. Technol. 203, 1596–1603, (2009a).

Kumar A., Singh D., Kumar R., Kaur D., Effect of crystallographic orientation of nanocrystalline TiN on structural, electrical and mechanical properties of TiN/NiTi thin films, J. Alloys Compd., 479, 166–172, (2009b).

Laheurte P., Prima F., Eberhardt A., Gloriant T., Wary M. and Patoor E., Mechanical properties of low modulus [beta] titanium alloys designed from the electronic approach, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 3(8), p.565, (2010).

Lai, M. J., Tasan, C C, Zhang, J, Grabowski, B, Huang, L F, Raabe, D, Origin of shear induced β to w transition in Ti – Nb-based alloys. Acta Mater. 92, 55–63, (2015).

Laplanche G., J. Pfetzing-Micklich, G. Eggeler, Orientation dependence of stress-induced martensite formation during nanoindentation in NiTi shape memory alloys, Acta Materialia 68, 19‑31,(2014).

Lebreton C., Alliages à mémoire de forme de type nickel titane, Techniques de l'Ingénieur, (2004).

Leyens C., M. Peters, Titanium and Titanium Alloys : Fundamentals and Applications, Wiley-VCH, (2005).

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, p.1015, (2011).

Liebermann M.A., Lichtenberg A.J., Principles of plasma discharges and materials processing, MRS Bulletin, 30, 899 -90, (1994).

Liu G., Yang Y., Luo X., Huang B., & Li P., The phase, morphology and surface characterization of Ti–Mo alloy films prepared by magnetron sputtering, RSC Advances, 7(83), 52595-52603, (2017).

Liu K.T., Duh J.G., Hardness evolution of NiTi and NiTiAl thin films undervarious annealing temperatures, Surf. Coat.Technol., 202, 2737–2742, (2008).

Liu Y.S., Xu D., Jiang B.H., Yuan Z.Y., Houtte P.V., The effect of crystallizing procedure on microstructure and characteristics of sputter-deposited TiNi shape memory thin films, J.Micromech. Microeng., 15, 575–579, (2005).

Lütjering G. and Williams J.C., Fundamental Aspects in Titanium, Springer Berlin Heidelberg, (2007).

Mahieu, S., Ghekiere, P., Depla, D., & De Gryse, R., Biaxial alignment in sputter deposited thin films. Thin Solid Films, 515(4), 1229-1249, (2006).

Makino E., Uenoyama M., Shibata T., Flash evaporation of TiNi shape memory thin Film for microactuators, Sens. Actuators A, 71, 187–192, (1998).

Makino E., Mitsuya T., Shibata T., Micromachining of TiNi shape memory thin Film for fabrication of micropump, Sens. Actuators A, 79, 251–259, (2000).

Manchiraju S., P. M. Anderson, Coupling between martensitic phase transformations and plasticity: a microstructure-based finite element model, International Journal of Plasticity 26, 1508-1526, (2010).

Mao, S. C., Luo, J. F., Zhang, Z., Wu, M. H., Liu, Y., & Han, X. D., EBSD studies of the stress-induced B2–B19′ martensitic transformation in NiTi tubes under uniaxial tension and compression. *Acta Materialia*, *58*(9), 3357-3366, (2010).

Mareci D., Chelariu R., Gordin D.M., Ungureanu G., Gloriant T., Comparative corrosion study of Ti–Ta alloys for dental applications, Acta Biomaterialia, 5(9), 3625-3639, (2009).

Margolin H., Williams J.C., Chesnutt J.C., Lütjering G., A review of the fracture and fatigue behavior of titanium alloys, Titanium'80 Science &Technology, Proceedings of the 4thInternational Conference on Titanium, 169-216, (1980).

Massalski T.B., Murray J.L., Bennett L.H., Baker H., Binary alloy phase diagrams, American Society for metals, Metals Park, CA, USA (1986).

Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L., Binary alloy phase diagrams, 2nd edition, vol. 3. Materials Park, OH: ASM International, 2874, (1990).

Masumoto K., Horiuchi Y., Inamura T., Hosoda H., Wakashima K., Kim H.Y., Miyazaki S., Materials Science and Engineering A, 438-440, 835-838, (2006).

Meng, X. L., Sun, B., Sun, J. Y., Gao, Z. Y., Cai, W., & Zhao, L. C. (2017). Microstructure and Shape Memory Behavior of Ti–Nb Shape Memory Alloy Thin Film. *Shape Memory and Superelasticity*, *3*(3), 230-237, (2017).

Melton K.N., Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann, London, p. 23, (1990).

Mirshams, R. A., Pothapragada, R. M., Correlation of nanoindentation measurements of nickel made using geometrically different indenter tips. Acta materialia, 54(4), 1123-1134, (2006).

Miyazaki S., Ohmi Y., Otsuka K., Suzuki Y., Characteristics of deformation and transformation pseudo elasticity in Ti-Ni alloys, Journal de Physique Colloques 43, C4-255-260, (1982).

Miyazaki S., Kim H.Y. and Hosoda H., Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys, Materials Science and Engineering: A, 438-440, p.18, (2006).

Moffat D.L., Larbeliestier D.C., The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys, Metallurgical Transactions A, 19, p.1677, (1988).

Morita A., Fukui H., Tadano H., Hayashi S., Hasegawa J. and Niinomi M., Alloying titanium and tantalum by cold crucible levitation melting (CCLM) furnace, Materials Science and Engineering A, 280 (1), p.208, (2000).

Morniroli J. P., Gantois M., Etude des conditions de formation de la phase omega dans les alliages titane-niobium et titane-molybdène, Mem. Sci. Rev. Metall, 70, 831-842, (1973).

Motemani Y., Buenconsejo P. J. S., Craciunescu, C., Ludwig, A., High-Temperature Shape Memory Effect in Ti-Ta Thin Films Sputter Deposited at Room Temperature. Advanced Materials Interfaces, 1(3),1400019, (2014).

Nakai M., Niinomi M., & Akahori T., Mechanically multifunctional properties and microstructure of new beta-type titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6 Zr, for biomedical applications, Frontiers in Materials Research, p. 167-183, (2008).

Narayanan G.H., T. F. Archbold, Decomposition of the metastable beta phase in the all-beta alloy Ti-13V-11Cr-3Al, Metallurgical Transactions, 1(8), pp 2281–2290, (1970).

Newkirk, J. B., and A. H. Geisler., Crystallographic aspects of the beta to alpha transformation in titanium, Acta Met. 1, (1953).

Ni W., Cheng Y.T., & Grummon D.S., Microscopic shape memory and superelastic effects under complex loading conditions, Surface and Coatings Technology, 177, 512–517 (2004).

Ni W., Cheng Y.T., Lukitsch M., Weiner A.M., Lev L.C., & Grummon D.S., Novel layered tribological coatings using a superelastic NiTi interlayer, Wear, 259 (7-12), 842-848, (2005).

Nii Y., Arima T., 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, p214104, (2010).

Oiknine M. and Benizri J., Origine des fractures et de l'usure des limes Ni-Ti en endodontie, Revue d'odonto-stomatologie, 36, p. 109-123, (2007).

Oliveira N.T., Aleixo G., Caram R., & Guastaldi A.C., Development of Ti–Mo alloys for biomedical applications: Microstructure and electrochemical characterization, Materials Science and Engineering: A, 452, 727-731, (2007).

Oliver W.C. et Pharr G.M., Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, Journal of Materials Research, vol. 7, n°.6, p.1564, (1992).

Otsuka K., Ren X., Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys, Prog. Mater. Sci., 50, 511–678, (2005).

Pan G., Cao, Z., Shi, J., Wei, M., Xu, L., & Meng, X., Different mechanical response of TiNi film induced by the shape of indenter during nanoindentation. *Sensors and Actuators A: Physical*, *217*, 75-80, (2014).

Park J., & Lakes, R. S., Biomaterials: an introduction. Springer Science & Business Media*, (2007).*

Pelton A.R., Russell S.M., DiCello J., The physical metallurgy of nitinol for medical applications, JOM., 55(5), 33-7, (2003).

Petrini L. & Migliavacca F., Biomedical applications of shape memory alloys, Journal of Metallurgy, vol 2011, (2011).

Pfetzing-Micklich J., R. Ghisleni, T. Simon, C. Somsen, J. Michler, G. Eggeler, Orientation dependence of stress-induced phase transformation and dislocation plasticity in NiTi shape memory alloys on the micro scale, Materials Science and Engineering: A 538, 265‑71, (2012).

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).

Philip TV, Beck P.A., CsCl-type ordered structures in binary alloys of transition elements, Trans AIME J Metals, 209, 1269–1271, (1957).

Photiou D., Panagiotopoulos N.T., Koutsokeras L., Evangelakis G.A., Constantinides G., Microstructure and nanomechanical properties of magnetron sputtered Ti−Nb films, Surface and Coatings Technology, 302, 310-319, (2016).

Prima F., Etude métallurgique d'un nouvel alliage de titane β -métastable, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rennes, (2000).

Prima F., Vermaut P., Texier G., Ansel D., Gloriant T., Evidence of α-nanophase heterogeneous nucleation from ω particles in a β-metastable Ti-based alloy by high-resolution electron microscopy, Scripta Materialia, 54, 645–648, (2006).

Prokofiev E.A., Burow J.A., Payton E.J., Zarnetta R., Frenzel J., Gunderov D.V., Valiev R.Z., Eggeler G., Suppression of Ni4Ti3 precipitation by grain size refinement in Ni-Rich NiTi shape memory alloys, Adv. Eng. Mater., 12, 747–753, (2010).

Prokoshkin S.D., Korotitskiy A.V., Brailovski V., Turenne S., Khmelevskaya I.Yu., Trubitsyna I.B., On the lattice parameters of phases in binary Ti–Ni shape memory alloys, Acta Mater., 52, p.4479, (2004).

Qian L., Zhang S., Li D. & Zhou Z., Spherical indentation for determining the phase transition properties of shape memory alloys, Journal of Materials Research, 24, 1082–1086, (2009).

Ramarolahy A., Castany P., Prima F., Laheurte P., Péron I., Gloriant T., Microstructure and mechanical behavior of superelastic Ti–24Nb–0.5O and Ti–24Nb–0.5N biomedical alloys, J. Mech. Behav. Biomed. Mater, 9, 83–90 (2012a).

Ramarolahy A., Etude de la transformation martensitique et des propriétés superélastiques d'alliages de titane du système Ti-Nb-X (X=O, N, Si), Thèse INSA de Rennes sous la direction de Gloriant T. (2012b).

Ramirez A.G., Ni H., Lee H.J., Crystallization of amorphous sputtered NiTithin films, Mater. Sci. Eng. A, 438, 703–709, (2006).

Ries M.W., Kampmann C., Rupprecht H.J., Hintereder G., Hafner G., & Meyer J., Nickel release after implantation of the Amplatzer occlude, American heart journal, 145(4), 737-741, (2003).

Saburi T., Nenno S., Fukuda T., Crystal structure and morphology of the metastable X phase in shape memory Ti-Ni alloys, J. Less Common Metals, 125, 157–166, (1986).

Saito T., Furuta T., Hwang J.H., Nishino K., Kuramoto S., Suzuki N., et al., Multifunctional alloys obtained via a dislocation-free plastic deformation, Mechanism. Science, 300, p.464, (2003).

Settefrati A., Étude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de α dans les alliages de titane β-métastable, Mémoire de thèse, IJL SI2M - UMR 7198 CNRS, Université de Lorraine (2012).

Shabalovskaya S.A., Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material, Bio-medical materials and engineering, 12(1), 69-109, (2002).

Sharma S.K., Vijaya H.S., Mohan S., Influence of substrate temperature and deposition rate on structural and mechanical properties of shape memory NiTi films, Phys. Proc. 10, 44–51, (2010).

Shi X.B., Ma Z.Y., Zhang J.S., Ding H.L., Guo F.M., Grain size effect on the martensitic transformation temperatures of nanocrystalline NiTi alloy, Smart Mater. Struct., 24, 72001, (2015).

Sikka S.K., Vohra Y.K., Chidambaram R., Omega phase in materials, Progress in Materials Science, 27(3-4), 245-310, (1982).

Silcock J.M., M.H. Davies, H.K. Hardy, Symposium on the Mechanism of Phase Transformations in Metals, Institute of Metals, London 93, (1955).

Site docplayer : https://docplayer.fr/67858632-Les-materiaux-metalliques.html.

Sittner P., Lukas P., Neov D., Novak V., Toebbens D., In situ neutron diffraction studies of martensitic transformations, Nitinol J. Phys. IV France, 112, 709, (2003).

Sneddon I., The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, International Journal of Engineering Science, vol. 3, 1, 47-57, (1965).

Sreekumar M., Nagarajan T., Singaperumal M., Zoppi M., Molfino R., Critical review of current trends in shape memory alloy actuators for intelligent robots, Ind. Robot: Int. J., 34, 285–294, (2007).

Stemmer S., Duscher G., Scheu C., Heuer A.H., Rühle M., The reaction between a TiNi shape memory thin film and silicon, J. Mater. Res., 12, 1734–1740, (1997).

Sun F., Nowak S., Gloriant T., Laheurte P., Eberhardt A. and Prima F., Influence of a short thermal treatment on the superelastic properties of a titanium-based alloy, Scripta Materialia, 63, 1053–1056, (2010).

Sun, F., Zhang J.Y., Brozek C., Marteleur M., Veron M., Rauch E., Gloriant T., Vermault P., Curfs C., Jacques P.J., Prima F., The Role of Stress Induced Martensite in Ductile Metastable Beta Ti-alloys Showing Combined TRIP/TWIP Effects, Mater. Today Proc. 2, S505–S510, (2015).

Surbled P., Clerc C., Pioufle B.L., Ataka M., Fujita H., Effect of the composition and thermal annealing on the transformation temperatures of sputtered TiNi shape memory alloy thin films, Thin Solid Films, 401, 52–59, (2001).

Tadaki T., Nakata Y., Shimizu K., Otsuka K., Crystal Structure, composition and morphology of a precipitate in an aged Ti-51 at% Ni shape memory alloy, Trans. Japan Inst. Met., 27, 731–740, (1986).

Tahara M., Kim H.Y., Hosoda H., Miyazaki S., Cyclic deformation behavior of a Ti–26 at.% Nb alloy, Acta Materialia, 57(8), p.2461-2469, (2009).

Tahara M., Kim H.Y., Hosoda H., Nam T.H. and Miyazaki S., Effect of nitrogen addition and annealing temperature on superelastic properties of Ti-Nb-Zr-Ta alloys, Materials Science and Engineering: A., 527(26), p.6844, (2010).

Tahara M. , H.Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, Lattice modulation and superelasticity in oxygen-added β-Ti alloys, Acta materialia 59, 6208-6218, (2011).

Takahashi E., Sakurai T., Watanabe S., Masahashi N., & Hanada S., Effect of heat treatment and Sn content on superelasticity in biocompatible TiNbSn alloys, Materials Transactions, 43(12), 2978-2983, (2002).

Tallarico D.A. , A.L. Gobbi , P.I. Paulin Filho , M.E.H. Maia da Costa , P.A.P. Nascente, Growth and surface characterization of TiNbZr thin films deposited by magnetron sputtering for biomedical applications, Materials Science and Engineering C 43, 45–49,(2014).

Tane M., S. Akita, T. Nakano , K. Hagihara, Y. Umakoshi, M. Niinomi, H. Nakajima, Peculiar elastic behavior of Ti–Nb–Ta–Zr single crystals, Acta Materialia 56, 2856-2863, (2008).

Tane M., Nakano T., Kuramoto S., Hara M., Niinomi M., Takesue N., Yano T., Nakajima H., Low Young's modulus in Ti–Nb–Ta–Zr–O alloys : Cold working and oxygen effects, Acta Materialia, 59, 6975-6988, (2011).

Thornton J. A., Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. Journal of Vacuum Science and Technology, 11(4), 666-670, (1974).

Tillmann W., Momeni S., Deposition of superelastic composite NiTi based films, Vacuum, 104, 41-46, (2014).
Varadan V.K., Varadan V.V., Microsensors Micro-Electromechanical Systems (MEMS) and electronics for smart structures and systems, Smart Mater.Struct., 9, 953–972, (2000).

Wasa K., & Hayakawa S., Low pressure sputtering system of the magnetron type, Review of Scientific Instruments, 40(5), 693-697, (1969).

Wei Q., Wang L., Fu Y., Qin J., Lu W. and Zhang D., Influence of oxygen content on microstructure and mechanical properties of Ti-Nb-Ta-Zr alloy, Materials & Design., 32(5), p.2934, (2011).

Williams J.C., Blackburn M.J., The influence of misfit on the morphology and stability of the omega phase in titanium-transition metal alloys, Trans. Met. Soc. AIME, 245, 2352-5, (1969).

Williams J.C., De Fontaine D., Paton N.E., The ω-phase as an example of an unusual shear transformation, Metall. Trans. 4, 2701, (1973).

Williams J.C., Titanium Technology : Present status and Future Trends, TDA Dayton (USA), 75, (1985).

Wolf R.H., Heuer A.H., TiNi (shape memory) films silicon for MEMS applications, J. MEMS 4, 206–212, (1995).

Wood, A. M., Clyne, T. W. Measurement and modelling of the nanoindentation response of shape memory alloys. *Acta materialia*, *54*(20), 5607-5615, (2006).

Wu M.H., Schetky L.M., Industrial applications for shape memory alloys, Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, 171–182, Pacific Grove, CA, USA, (2000).

Yang L.M., Tieu A.K., Dunne D.P., Huang S.W., Li H.J., Wexler D., Jiang Z.Y., Cavitation erosion resistance of NiTi thin films produced by filtered arc deposition, Wear, 267, 233–243, (2009).

Yang Y., Castany P., Cornen M., Thibon I., Prima F., Gloriant T., Texture investigation of the superelastic Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy, J. Alloys Compd., 591, 85-90, (2014).

Yang Y., Castany P., Cornen M., Prima F., Li S.J., Hao Y.L., Gloriant T., Characterization of the martensitic transformation in the superelastic Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy by in situ synchrotron X-ray diffraction and dynamic mechanical analysis, Acta Mater., 88, 25–33 (2015a).

Yang Y., Investigation of the martensitic transformation and the deformation mechanisms occurring in the superelastic Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy, Material chemistry, Thèse INSA de Rennes sous la direction de Gloriant T., (2015b).

Yang J., Baatarsukh M., Bae J., Huh S., Jeong H., Choi B., Noh, J., Phase Stability and Properties of Ti-Nb-Zr Thin Films and Their Dependence on Zr Addition, Materials, 11(8), 1361, (2018).

Zhang D.C., Lin J.G., Jiang W.J., Ma M., & Peng, Z.G., Shape memory and superelastic behavior of Ti–7.5 Nb–4Mo–1Sn alloy, Materials & Design, 32(8-9), 4614-4617, (2011a).

Zhang D.C., Yang S., Wei M., Mao Y.F., Tan C.G., & Lin J.G., Effect of Sn addition on the microstructure and superelasticity in Ti–Nb–Mo–Sn alloys, Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 13, 156-165, (2012).

Zhang J., Sun F., Hao Y., Gozdecki N., Lebrun E., Vermaut Portier R., Gloriant T., Laheurte P., Prima F., Influence of equiatomic Zr/Nb substitution on superelastic behavior of Ti–Nb–Zr alloy, Materials Science and Engineering: A, 563, 78-85, (2013).

Zhang F., Li C., Yan M., He J., Yang Y., & Yin F. Microstructure and nanomechanical properties of co-deposited Ti-Cr films prepared by magnetron sputtering. Surface and Coatings Technology, 325, 636-642, (2017).

Zhang Y., Cheng Y.T., & Grummon D.S., The influence of superelastic NiTi inter-layers on tribological properties of CrN hard coatings, Materials Science and Engineering: A, 438, 710-713, (2006).

Zhang Y. W., Li S.J., Obbard E.G., Wang H., Wang S.C., Hao Y.L., Yang R., Elastic properties of Ti–24Nb–4Zr–8Sn single crystals with bcc crystal structure, Acta. Mater., 59, 3081–3090 (2011b).

Zhang Z.B., Y.L. Hao, S.J. Li, R. Yang, Fatigue behavior of ultrafine-grained Ti–24Nb–4Zr–8Sn multifunctional biomedical titanium alloy, Materials Science and Engineering: A, 577 225-233, (2013b).

Zhao X., Niinomi M., Nakai M., Hieda J., Effect of deformation-induced ω phase on the mechanical properties of metastable β-type Ti–V alloys, Mater. Trans., 53, 1379-1384, (2012).

Zhou T., Aindow M., Alpay S.P., Blackburn M.J., & Wu M.H., Pseudo-elastic deformation behavior in a Ti/Mo-based alloy, Scripta Materialia, 50(3), 343-348, (2004).

INSA de RENNES
Service des Formations

AVIS DU JURY SUR LA REPRODUCTION DE LA THESE SOUTENUE

Titre de la thèse:
Caractérisation à l'échelle locale des propriétés superélastiques d'alliages de titane massifs et sous forme de revêtements

Nom Prénom de l'auteur : JABIR HAMZA

Membres du jury :
- Monsieur MONTAGNE Alex
- Monsieur ABADIAS Grégory
- Monsieur GLORIANT Thierry
- Madame FILLON Amélie
- Monsieur VERMAUT Philippe
- Madame VEYSSADE Muriel

Président du jury : Mme VAYSSADE Muriel

Date de la soutenance : 16 Novembre 2018

Reproduction de la these soutenue

☒ Thèse pouvant être reproduite en l'état
☐ Thèse pouvant être reproduite après corrections suggérées

Fait à Rennes, le 16 Novembre 2018

Signature du président de jury

Le Directeur,

M'hamed DRISSI

UNIVERSITE MATIERE BRETAGNE MOLECULES LOIRE ET MATERIAUX

INSA RENNES

Titre : Caractérisation à l'échelle locale des propriétés superélastiques d'alliages de titane massifs et sous forme de revêtements

Mots clés : Alliages de titane, Revêtements, Superélasticité, Transformation martensitique, Propriétés mécaniques, Nanoindentation.

Résumé : La superélasticité est la capacité d'un alliage à recouvrer sa forme initiale après une importante déformation. Cet effet, dû à une transformation martensitique réversible, est très convoité pour de nombreuses applications biomédicales (endodontie, orthodontie, stents, micro-actuateurs). Les alliages nickel-titane présentant une déformation recouvrable très importante (sous forme massive et sous forme de revêtements), sont les alliages les plus utilisés dans les applications fonctionnelles nécessitant de la superélasticité. Cependant, l'utilisation de cet alliage dans les dispositifs biomédicaux est controversée par la présence du nickel qui est un élément pouvant être fortement allergène et présumé potentiellement cytotoxique pour l'organisme. De ce fait, ces dernières années, une attention accrue a été portée aux alliages de titane β-métastable pouvant constituer une alternative pour des applications biomédicales. En effet, Ils ont l'avantage d'être élaborés à partir d'éléments biocompatibles (Nb, Zr, Ta, Sn,..) et de présenter un comportement superélastique et/ou à mémoire de forme en contrôlant la composition chimique et les traitements thermomécaniques appliqués.

L'objectif de cette thèse réside ainsi dans l'étude de la réponse superélastique des alliages de titane β-métastable à différentes échelles (macroscopique et sub-micrométrique) dans leur forme massive et sous forme de revêtements. Deux alliages β-métastable ont été élaborés, l'alliage binaire Ti-27Nb (% at) et l'alliage quaternaire Ti-24Nb-4Zr-4Sn (% mass) à l'état massif par fusion en semi-lévitation magnétique et sous forme de revêtements par la pulvérisation cathodique magnétron. Les propriétés superélastiques de ces alliages à l'état massif ont été caractérisées à l'échelle macroscopique et à l'échelle locale, et comparées à celles du NiTi superélastique et du CP-Ti élasto-plastique. La nanoindentation a d'abord été utilisée pour sonder l'effet superélastique dans ces alliages massifs à l'échelle locale, et dans un deuxième temps, pour étudier l'effet de l'orientation cristallographique sur la réponse superélastique et mécanique des alliages de titane β à l'échelle du grain. Enfin, les propriétés mécaniques et superélastiques de ces deux alliages sous forme de revêtements ont été évaluées avec ce même procédé de nanoindentation.

Title: Local scale characterisation of the superelastic properties of titanium alloys (bulk and coatings)

Keywords: Titanium alloys, Coatings, Superelasticity, Martensitic transformation, Mechanical properties, Nanoindentation.

Abstract : The superelasticity is the ability of an alloy to recover its original shape after significant deformation. This effect, due to a reversible stress-induced martensitic transformation, is highly sought after for many biomedical applications (endodontics, orthodontics, stents, micro-actuators). Nickel-titanium alloys that have a very large strain recovery (in bulk and thin film state), are the alloys currently used for functional biomedical applications requiring superelasticity. However, the use of this alloy in biomedical devices is controversial by the presence of nickel, considered as allergen and presumed cytotoxic for the body. As a result, in recent years, increased attention has been given to metastable β titanium alloys, which may be an alternative for biomedical applications. Indeed, they have the advantage of being elaborated from biocompatible elements (Nb, Zr, Ta, Sn, ..) and exhibit a superelastic behavior and/or shape memory by controlling the chemical composition and the thermomechanical treatments.

The objective of this thesis lies in the study of the superelastic response of metastable β titanium alloys at different scales (macroscopic and sub-micrometric) in bulk and coating state. Two metastable β titanium alloys were elaborated: the Ti-27Nb (at %) binary alloy and the quaternary Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy (wt %) both by cold crucible levitation melting (bulk) and by magnetron sputtering (coatings). The superelastic properties of these two bulk alloys were characterized at macroscopic and sub-micrometric scale and compared to superelastic NiTi and elastoplastic CP-Ti. The nanoindentation was first used to evaluate the superelastic effect of various bulk titanium alloys at local scale, and in a second time, to study the effect of crystallographic orientations on the superelastic and mechanical responses of β titanium alloys at the grain scale. Finally, the mechanical and superelastic properties of metastable β titanium coatings were evaluated with this same nanoindentation process.